

ESPECIACION DE TIERRAS RARAS EN LAS SOLUCIONES ACIDAS Y NEUTRAS DEL SISTEMA DE DRENAJE DEL ARROYO DEL VAL (ZARAGOZA)

L. F. Auqué *, J. M. Tena *, J. M. Mandado *, M. J. Gimeno **, P. López Julián * y A. Zamora *

RESUMEN

Las soluciones de la cuenca de drenaje del Arroyo del Val (Zaragoza) presentan unas características geoquímicas muy diferenciadas, lo que las hace especialmente apropiadas para el estudio de diferentes aspectos acerca del comportamiento de los elementos de las Tierras Raras. Esta cuenca está constituida por un curso principal (Arroyo del Val) de aguas ácidas (con valores de pH entre 3 y 4.5 e importantes concentraciones de sulfato, Al, Fe y distintos metales pesados) al que desaguan varios afluentes de aguas bicarbonatadas (sulfatadas) cálcicas (con valores de pH de hasta 7.5, alcalinidad apreciable y notables concentraciones de fosfato). En los puntos de confluencia del Arroyo del Val con los afluentes se producen espectaculares procesos de floculación de coloides ricos en aluminio, hierro y sulfato que tapizan el fondo del curso principal.

Los elementos de las Tierras Raras fueron analizados en distintas muestras de aguas ácidas tomadas a lo largo de la cabecera del Arroyo del Val y en dos muestras de aguas neutras correspondientes a dos de los afluentes del sistema. Las concentraciones de estos elementos determinadas en las soluciones ácidas son, cuando menos, dos órdenes de magnitud superiores a las de las soluciones neutras y sus pautas de distribución (normalizadas frente a NASC) muestran un marcado enriquecimiento en las Tierras Raras Intermedias (IREE; Eu-Tb).

Los cálculos de especiación de REE realizados en las aguas ácidas muestran que estos elementos se encuentran de forma dominante como especies iónicas libres ($\text{Ln}^{3+} \approx 35\%$) y especialmente formando complejos con sulfato ($\text{LnSO}_4^+ \approx 60\%$ y en menor proporción como $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^- \approx 5\%$). Estos porcentajes se mantienen constantes a lo largo de toda la serie de los lantánidos dado que apenas existen variaciones en las constantes de estabilidad de las reacciones de formación de complejos de estos elementos con sulfato. Por tanto, estas reacciones no son las responsables del fraccionamiento observado en los modelos de distribución de REE de las soluciones ácidas; y su pauta característicamente convexa ha de estar relacionada con procesos de disolución de las arcillas y de los oxihidróxidos de hierro existentes en los materiales paleozoicos que conforman la cuenca de drenaje y/o con las fases coloidales transportadas por las soluciones.

La distribución de especies de las Tierras Raras en las soluciones neutras se encuentra fundamentalmente controlada por complejos carbonatados y fosfatados. Las constantes de estabilidad de estos complejos aumentan varios órdenes de magnitud desde La a Lu por lo que representan el 80-90 % del total analizado para las Tierras Raras Ligeras (LREE) y el 100 % para las Tierras Raras pesadas (HREE). Las especies LnPO_4^0 y $\text{Ln}(\text{PO}_4)_2^-$ aparecen en proporciones significativas respecto a los complejos carbonatados, especialmente en el caso de las HREE, evidenciando la importancia del fosfato y de sus reacciones de formación de complejos con las Tierras Raras en los cálculos de especiación de esos elementos.

Palabras clave: *Tierras Raras, cálculos de especiación, aguas ácidas, aguas neutras.*

ABSTRACT

Special geochemical characters of the Arroyo del Val drainage basin allow to study different aspects related to REE behaviour. The hydrologic system contains a main stream (Arroyo del Val) of acidic waters naturally generated (sulfate rich solutions, with high le-

* Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

** Unidad de Seguridad de Emplazamientos. Edificio 20-T. CIEMAT. Avenida Complutense, 22. 28040 Madrid (España).

vels of Al, Fe and heavy metals, and with pH values between 3 and 4.5) and several calcium bicarbonate (sulfate) tributaries (with pH values as high as 7.5, measurable alkalinity and striking phosphate concentrations). Mixing of the acidic stream with neutral tributaries yields spectacular sulfate-iron-aluminum rich flocculants that precipitate at the confluences, along the principal stream.

The concentration of REEs was measured for acidic water samples collected along the headwaters zone of the Arroyo del Val stream and for neutral water samples from two tributaries. The REE content of acidic waters are enriched by 10^2 relative to neutral ones and the shale-normalized REE patterns for these acidic freshwaters are enriched in the intermediate REEs (IREE, Eu-Tb).

Speciation calculations were performed on both water groups. Dominant forms of REEs in the acidic waters include free metal species ($\text{Ln}^{3+} \approx 35\%$) and mainly sulfate complexes ($\text{LnSO}_4^+ \approx 60\%$ and minor $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^- \approx 5\%$). REE sulfate complexation don't fractionate the REEs in solution because there is not an appreciable variation in REE sulfate complexation constants across the lanthanide serie. So, REE convex patterns in these acidic waters must be related to interaction of the acid waters with clay minerals and oxyhydroxide coatings in the paleozoic materials of drainage basin and/or with the colloid pool of those waters.

In the neutral freshwaters of tributaries dissolved REEs are complexed with carbonate and phosphate ions. REE carbonate and phosphate complexation constants across the lanthanide serie increase by several orders of magnitude from La to Lu. And so, phosphate and carbonate complexes account for 80-90 % of LREE and for 100 % of HREE. LnPO_4^0 and $\text{Ln}(\text{PO}_4)_2^-$ complexes are quite significant compared to carbonate complexes, mainly in the speciation of HREE. These results illustrate the importance of phosphate ion concentration and REE phosphate complexation reactions in REEs speciation calculations.

Key words: REE, speciation calculations, acidic waters, neutral waters.

Introducción

El creciente interés sobre el comportamiento geoquímico de las Tierras Raras (REE) en soluciones naturales está promoviendo el análisis de sus contenidos y pautas de distribución en distintos tipos de medios acuosos, diversificando así la atención inicialmente prestada a los ambientes marinos. Los estudios realizados hasta el momento sugieren que las pautas de REE analizadas en soluciones acuosas son resultado de la actuación competitiva entre los procesos de formación de complejos en solución y los procesos de adsorción/desorción (Byrne y Kim, 1990; Erel y Stolper, 1993), especialmente aquellos relacionados con la presencia de fases coloidales (Elderfield *et al.*, 1990; Sholkovitz, 1993).

La determinación precisa de la contribución de estos procesos a las pautas de REE analizadas en una solución presenta todavía considerables problemas (p. ej., Sholkovitz, 1992), tanto por las dificultades metodológicas existentes en la caracterización de los contenidos de REE en fases coloidales, como por la escasez de estudios cuantitativos sobre la especiación y formación de complejos de las REE en solución.

El sistema geoquímico del Arroyo del Val en la provincia de Zaragoza (Gimeno, 1991; Gimeno *et al.*, 1991, 1994; Auqué *et al.*, 1993) está constituido por un curso principal de aguas ácidas (Arroyo del Val), generadas por el lavado de los materiales paleozoicos que atraviesa (con abundantes sulfuros metálicos dispersos), afectado por sucesivos aportes de afluen-

tes neutro-básicos que neutralizan progresivamente las aguas del arroyo principal. En los puntos de confluencia de estos afluentes con el Arroyo del Val se producen procesos de mezcla con una floculación masiva de coloides blanquecinos que tapizan el fondo del arroyo.

En este sistema se conjugan, por tanto, varias circunstancias que lo hacen especialmente interesante para el estudio del comportamiento de las REE: a) La existencia de dos tipos de soluciones con quimismos diferentes y específicos, en un marco geográfico y geológico restringido que favorece el análisis comparativo de los contenidos y pautas de estos elementos así como el de la distribución de sus especies en solución. b) La presencia de coloides implica una posible contribución de estas fases en el transporte y retención de REE junto a los fenómenos de formación complejos de estos elementos en solución.

Los primeros resultados (Auqué *et al.*, 1993) sobre los contenidos de REE en las soluciones ácidas del Arroyo del Val indican la existencia de una pauta definida por un enriquecimiento neto en las Tierras Raras pesadas (HREE), pero con una marcada convexidad en torno a los contenidos normalizados de las Tierras Raras intermedias (IREE). En este artículo se completa la caracterización sobre los contenidos de REE de las soluciones ácidas, incluyendo los primeros resultados obtenidos en las de carácter neutro, y se analiza la distribución de especies de las REE en los dos tipos de soluciones del Arroyo del Val. Los resultados obtenidos en las

aguas ácidas permitirán evaluar, aun de manera maximalista (ver Metodología), la incidencia de los procesos de formación de complejos en el aparente fraccionamiento de la pauta de REE anteriormente mencionada.

Metodología

Muestreo y análisis

Los puntos de muestreo seleccionados se sitúan en el tercio superior del curso del Arroyo del Val. A lo largo de este tramo se tomaron tres muestras de las soluciones ácidas del arroyo (muestras W-9, W-14 y W-16), una de cada uno de los dos afluentes de aguas neutras que desembocan en este tramo (W-12 y W-19) y una muestra tomada en el primer punto de confluencia del Arroyo con un afluente (muestra W-15) y en el que se produce un intenso fenómeno de floculación coloidal.

Para la toma de muestras de agua se han empleado recipientes de polietileno de 1.000 y 100 ml, previamente lavados con ácido clorhídrico diluido, enjuagados con agua destilada y secados en corriente de aire. La determinación de pH, temperatura y conductividad fue realizada *in situ* mediante electrodos específicos, poniendo especial cuidado en la limpieza de los mismos desde un punto de muestreo a otro y con un recalibrado periódico de los aparatos. Los dos primeros parámetros fueron determinados con un pH-metro digital portátil, modelo HI 8424 con microprocesador, electrodo de pH y sonda de temperatura; la conductividad fue determinada con un conductímetro digital LTH ELECTRONICS, modelo DPC2, con célula de $K = 1$, electrodo de la misma marca, modelo CMC5/10/T/K, con compensación automática de temperatura. En todas las determinaciones que se hicieron en campo se comprobó la reproducibilidad y estabilidad de las medidas.

En cada punto de muestreo se tomaban dos alícuotas: una para el análisis de aniones, sin ningún tipo de tratamiento adicional, en un recipiente de 1.000 ml, y otra, en el recipiente de 100 ml, filtrada y acidificada con ácido nítrico ultrapuro hasta llevarla a un pH menor de 1, para el análisis de cationes mayores, trazas y REE. El equipo de filtración utilizado ha consistido en un sistema de filtrado a presión ANTLIA (de Schleicher y Schüell) con un tándem de filtros de tamaño de poro progresivamente más pequeño (2.5, 0.45 y 0.1 μm). La totalidad del equipo era cuidadosamente lavada con agua destilada antes de acceder al siguiente punto de muestreo.

Los aniones fueron analizados antes de transcurridas 24 horas desde la recogida de la muestra. La alcalinidad total se midió por volumetría con HCl 0.05 N y determinación potenciométrica del punto final a pH = 4.5 mediante un pH-metro BECKMAN. Simultáneamente se midió el pH y la temperatura de las muestras en el laboratorio para comprobar su variación desde su medida en campo. La medida de pH fue muy similar (y en cualquier caso la variación estaba dentro del error analítico, de ± 0.05 a ± 0.1), a pesar de que en otros sistemas este parámetro es uno de los más inestables (Pearson *et al.*, 1978; Auqué *et al.*, 1988; Tena *et al.*, 1990). Los cloruros, fluoruros y sulfatos fueron determinados mediante electrodos selectivos con un equipo ORION modelo EA 920 y los fosfatos colorimétricamente con un espectrofotómetro SP6-200 de PYE UNICAM. Sodio y potasio se analizaron por fotometría de llama con un aparato OPTRON NAK-1; y el resto de elementos, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Ba, Co, Cu y Pb, fue analizado mediante ICP con un aparato Perkin Elmer P-40. En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para el conjunto de muestras analizadas. No se incluyen los correspondientes a Co, Cu y Pb puesto que en casi todos los casos se sitúan por debajo del límite de detección de la técnica utilizada.

Las Tierras Raras fueron analizadas mediante ICP-MS, con los límites de detección y resultados señalados en la tabla 2. En esta tanda de análisis no se utilizaron técnicas de preconcentración para la determinación de estos elementos y, si bien las elevadas con-

centraciones en las que se encuentran en las soluciones ácidas justifican sobradamente esta simplificación de la metodología, no ocurre lo mismo con las neutras: únicamente los valores correspondientes a las Tierras Raras ligeras se encuentran por encima del límite de detección señalado en la tabla 2.

Tratamiento de los datos

La determinación de las constantes de estabilidad de las distintas especies de REE en solución se encuentra actualmente en pleno desarrollo. Por ello, no existen todavía tabulaciones completas de fiabilidad contrastada ni para todas las posibles reacciones de especiación ni para todo el conjunto de Tierras Raras. De hecho, en una de las revisiones críticas más utilizada de los valores de estas constantes, la realizada por Wood (1990), únicamente se señala la existencia de datos fiables para las reacciones de formación de complejos con los principales ligandos (carbonatos, sulfatos, fluoruros, cloruros e hidroxilos) en el caso del Eu.

Por este motivo, algunos de los cálculos de especiación de REE en soluciones naturales se han restringido a este elemento, extrapolándose sus resultados al comportamiento del resto de REE (p. ej., Wood, 1990; Smedley, 1991); o bien al de algún otro como el Ce, de especial interés por su comportamiento en aguas marinas (De Baar *et al.*, 1988). Tampoco existe una sistemática incorporación de estos elementos en los códigos normalmente utilizados para la realización de cálculos de especiación; sólo recientemente se han incorporado algunos de estos elementos a las bases de datos de WATEQX (Van Gaans, 1989), EQ3NR (Smedley, 1991), SOLMINEQ.88 (Gosselin *et al.*, 1992) o PHREEQE (Tena *et al.*, 1993).

Por otro lado, en ninguna de esas bases de datos se incluyen todavía las reacciones de formación de complejos de las Tierras Raras con fosfato, pese a la incidencia que puede tener este ligando, en determinadas circunstancias, sobre la especiación de esos elementos (Wood, 1990; Byrne *et al.*, 1991). Y los contenidos de fosfato determinados en las soluciones estudiadas (tabla 1) son lo suficientemente elevados como para no obviar a priori su posible influencia.

La realización de los cálculos de especiación en las soluciones analizadas ha exigido, por tanto, plantear un sistema de reacciones de formación de complejos para todo el conjunto de REE. Aprovechando las últimas estimaciones sobre las constantes de equilibrio de esas reacciones aparecidas en la bibliografía, este sistema ha sido incluido en la base de datos del PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) ampliando el cuadro de especiación, inicialmente incorporado por Tena *et al.* (1993) para Ce y Eu en ese código, a la totalidad de los elementos de las Tierras Raras. Los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones de formación de complejos con sulfatos, cloruros, fluoruros e hidroxilos proceden de la revisión de Wood (1990) mientras que las de los complejos carbonatados y fosfatados han sido tomados de la reciente propuesta de Lee y Byrne (1992).

Al valorar los resultados hay que tener presente que tanto la concentración como las pautas de REE en solución (y por tanto, los resultados de un análisis de especiación) están condicionadas directamente por la metodología de filtración seguida en el muestreo. El efecto de las técnicas de filtración de la separación de la fracción coloidal y en solución verdadera es ambiguo y problemático (Sholkovitz, 1992). En la bibliografía sobre el tema no existe un criterio fijo para hablar de fracciones particuladas, disueltas, coloidales o en solución verdadera y mucho menos, una sistematización de los tamaños de filtro que permiten separarlas. Cada autor suele definir estos conceptos en función del protocolo de filtración utilizado y de los objetivos de su trabajo.

En el estudio de la especiación de REE en soluciones naturales se ha hecho abstracción de esta problemática y se ha considerado que los contenidos de la muestra filtrada (a través de mallas de 0.45 micras en la mayoría de los casos) corresponden a los existentes en solución verdadera (p. ej., De Baar *et al.*, 1988; Smedley, 1991). En este trabajo se seguirá un supuesto inicialmente similar teniendo presente que: a) para las soluciones ácidas lo que

Tabla 1.—Análisis químicos de las aguas ácidas y neutras de la cuenca de drenaje del Arroyo del Val en los puntos de muestreo considerados para el análisis de REE (concentraciones expresadas en ppm).

	Aguas ácidas				Aguas neutras	
	W-15	W-16	W-14	W-9	W-12	W-19
Temp. (°C)	21,3	21,5	22,9	22,2	21,0	21,8
pH	4,55	3,32	3,90	4,39	7,02	7,45
Cond. (μS/cm)	672,0	839,0	731,0	721,0	498,0	570,0
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	84,20	112,88
Cl ⁻	6,41	4,45	6,03	7,31	4,89	8,95
SO ₄ ²⁻	208,73	221,30	199,03	208,80	69,34	72,22
F ⁻	0,46	0,66	0,56	0,55	0,25	0,23
PO ₄ ³⁻	6,72	10,40	7,12	6,72	3,89	3,65
Na ⁺	10,00	10,00	10,00	11,00	8,00	10,00
K ⁺	1,9	2,10	1,70	1,60	1,10	1,40
Ca ²⁺	30,8	17,89	26,01	30,09	26,65	33,21
Mg ²⁺	25,77	23,49	24,25	27,24	15,78	18,45
Al _T	3,81	8,25	4,13	2,74	0,17	0,23
Fe _T	0,26	0,39	0,31	0,23	0,11	0,12
Mn _T	0,84	1,42	0,98	0,96	0,04	0,02
Zn _T	0,80	1,26	0,62	0,70	0,05	0,05

se pretende es valorar la posible incidencia de las reacciones de formación de complejos frente a otros posibles efectos, como los producidos por los coloides, en las pautas de REE obtenidas, y b) que en las soluciones neutras la presencia de fases coloidales es considerablemente menor y la filtración a través de mallas de 0.1 micras posiblemente sea suficiente para obtener una mayor aproximación a fracciones en solución verdadera.

Características geoquímicas generales de las soluciones y distribución de Tierras Raras

Los distintos caracteres geoquímicos de las soluciones del Arroyo del Val y de sus afluentes neutros se encuentran ya manifiestamente definidos en los valores de pH y conductividad determinados para cada conjunto: las aguas del Arroyo del Val están definidas por valores de pH marcadamente ácidos (3.9 a 4.4 para el tramo muestreado) y conductividades superiores a las de los afluentes de caracteres neutros (tabla 1). Composicionalmente las soluciones ácidas (W-16, W-14 y W-9) presentan mayores concentraciones de SO₄²⁻, PO₄³⁻ y F⁻ que las neutras (muestras W-12 y W-19); sin embargo, son los elevados contenidos en aluminio, manganeso y zinc de las aguas ácidas los que presentan mayores diferencias de concentración respecto a la de los afluentes. El resto de elementos indicados en la tabla 1 presentan rangos de concentración muy similares en ambos tipos de soluciones.

La muestra W-15, tomada en el punto de confluencia del Arroyo del Val con su primer afluente (muestra W-19), representa una de las situaciones de mezcla en el sistema de ambos tipos de soluciones y muestra unos caracteres geoquímicos generales más

próximos a los de las aguas ácidas que a los de las neutras.

Las soluciones representativas de los afluentes neutros presentan, no obstante, unas apreciables concentraciones de PO₄³⁻ (en torno a $4 \cdot 10^{-5}$ molal), superiores a las normalmente encontradas en aguas dulces superficiales (con valores promedio de $3 \cdot 10^{-6}$ molal según Wedepohl, 1978), debido probablemente al drenaje de tierras de labor. Este hecho y la existencia de carbonatos en estas aguas determinarán las características propias de la especiación de las REE en este tipo de soluciones.

Las características geoquímicas señaladas para las distintas soluciones son análogas a las descritas por Gimeno (1991) y Gimeno *et al.* (1994) en un muestreo anterior y más amplio. Circunstancia que indica la persistencia en el tiempo de los principales rasgos geoquímicos de este sistema natural.

Las concentraciones de REE en las soluciones ácidas del Arroyo del Val son considerablemente elevadas, muy superiores a las determinadas en aguas marinas o en soluciones continentales de carácter neutro-básico (Auqué *et al.*, 1993) y como puede apreciarse (tabla 2) son mayores también a las determinadas en los afluentes neutros de este sistema: las concentraciones en las soluciones ácidas son dos órdenes de magnitud superiores respecto a los LREE analizados en las aguas neutras (Ce, Pr y Nd) y como mínimo un orden de magnitud superior para el resto de REE.

Las pautas de distribución de estos elementos (normalizadas frente a NASC; Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984) para las aguas ácidas del Arroyo del Val se han representado en la figura 1. Globalmente presentan un enriquecimiento en las tierras raras pe-

Tabla 2.—Contenidos de Tierras Raras determinados en las aguas ácidas y neutras del Arroyo del Val (provincia de Zaragoza). Concentraciones y límites de detección del ICP-MS expresados en ppm («» valores por debajo del límite de detección).

	Límites de detección	Aguas ácidas				Aguas neutras	
		W-15	W-16	W-14	W-9	W-12	W-19
La	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0056	0,0119	0,0084	0,0074	—	—
Ce	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0195	0,0345	0,0226	0,0209	0,0007	0,0008
Pr	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0033	0,006	0,0038	0,0034	—	0,0001
Nd	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0195	0,0359	0,0214	0,0188	0,0003	0,0004
Sm	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0067	0,0117	0,0078	0,0067	—	—
Eu	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0019	0,0034	0,00218	0,00186	—	—
Gd	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0095	0,0174	0,0098	0,0083	—	—
Tb	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0013	0,0022	0,0015	0,0012	—	—
Dy	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0056	0,0101	0,0069	0,0058	—	—
Ho	$5 \cdot 10^{-5}$	0,00093	0,00167	0,00111	0,0009	—	—
Er	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0024	0,0039	0,0025	0,002	—	—
Tm	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	—	—
Yb	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0014	0,0024	0,0016	0,0013	—	—
Lu	$5 \cdot 10^{-5}$	0,00017	0,00034	0,00023	0,0001	—	—

sadas (HREE) respecto a las ligeras (LREE), con valores normalizados de la relación Lu/La o Yb/Ce (Lu_n/La_n o Yb_n/Ce_n) de 1.6 a 2 y de 1.4 a 1.7, respectivamente. Pero el aspecto más llamativo se encuentra en la presencia de una marcada convexidad definida por los valores de las tierras raras intermedias (IREE), Eu-Gd-Tb, resultado ya avanzado por Auqué *et al.* (1993) en un estudio preliminar, y que se traduce en mayores empobrecimientos relativos de las LREE que de las HREE respecto a las IREE.

En la distribución de REE no se aprecian anomalías respecto a Eu o Ce (elementos que pueden presentarse en distintos estados de oxidación) por lo que ambos deben presentarse en estado trivalente, valencia común a la del resto de REE, sin producirse frac-

cionamientos relativos por procesos de óxido-reducción para estos dos elementos.

En el caso de las soluciones neutras de los afluentes, la existencia de valores analíticos sólo para Ce, Pr y Nd impide valorar de forma precisa la pauta de distribución asociada al conjunto de REE; y únicamente puede apreciarse a partir de sus valores normalizados una cierta tendencia hacia un progresivo enriquecimiento en HREE. No obstante, los datos de estos tres elementos pueden ser utilizados como representantes genéricos de las REE en los cálculos de especiación (véase Tratamiento de los datos) de este segundo tipo de soluciones, al menos en una primera aproximación.

Especiación de las Tierras Raras. Resultados y discusión

Distribución de especies en las soluciones ácidas

Los resultados obtenidos en los cálculos de especiación de REE para todas las aguas ácidas analizadas son considerablemente similares. En la figura 2 se presenta porcentualmente la distribución obtenida de especies de La y Lu, como elementos extremos de la serie de los lantánidos (que se denominarán como Ln al hablar genéricamente de algunos de los resultados de su especiación), en todas las soluciones ácidas consideradas. Como puede apreciarse, su especiación se encuentra mayoritariamente controlada por complejos sulfatados y formas libres, La^{3+} y Lu^{3+} . Los resultados obtenidos para las IREE (p. ej., Eu) son similares a los de esos elementos.

La especie $LnSO_4^+$ es la que aparece en mayores proporciones ($\approx 65\%$), siendo apreciable la de es-

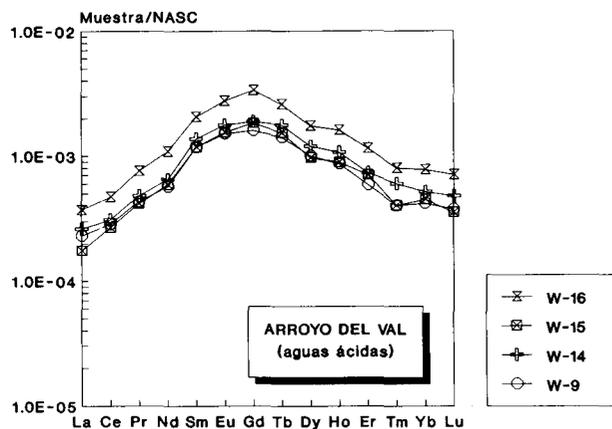


Fig. 1.—Pautas de distribución de los elementos de las Tierras Raras (normalizadas frente a NASC) obtenidas en las muestras correspondientes a las soluciones ácidas del Arroyo del Val.

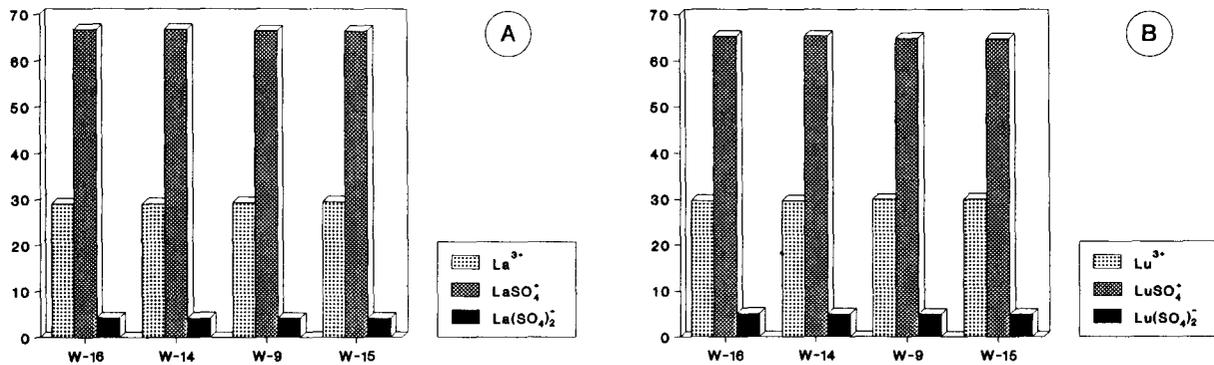


Fig. 2.—Resultados de los cálculos de especiación de Tierras Raras en las soluciones ácidas del Arroyo del Val. A: Distribución de especies de La. B: Distribución de especies de Lu (ver texto).

pecies libres ($\approx 30\%$) y considerablemente inferior la del complejo $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ (menor al 5% en todos los casos). Las condiciones de pH ácido de las aguas del Arroyo del Val podrían favorecer la presencia de una mayor proporción de este último complejo. Sin embargo, las concentraciones de SO_4^{2-} no son lo suficientemente elevadas ($>10^{-2}$ molal; Wood, 1990) como para que los porcentajes de esta especie sean superiores.

El predominio de las especies sulfatadas se ve justificado por la ausencia de ligandos carbonatados activos capaces de competir con el SO_4^{2-} en las reacciones de formación de complejos y por la nula incidencia del resto de ligandos (PO_4^{3-} y F^-) pese a sus elevadas concentraciones (tabla 1) en las soluciones ácidas.

En principio, las reacciones de formación de complejos entre REE y PO_4^{3-} no resultan significativas cuando los valores de pH son inferiores a 6 (Byrne *et al.*, 1991; Lee y Byrne, 1992) y únicamente considerando concentraciones de PO_4^{3-} muy elevadas (del orden de 0.01 molal) puede esperarse que este ligando ejerza un control efectivo sobre la especiación de las REE (Wood, 1990) en las condiciones de pH ácido de las soluciones del Arroyo del Val. Las concentraciones de F^- tampoco parecen ser lo suficientemente elevadas como para ejercer una apreciable influencia sobre la especiación de las REE; tomando como referencia las estimaciones de Wood (1990), serían necesarias concentraciones 10 veces superiores de F^- y considerablemente menores de SO_4^{2-} a las determinadas en el Arroyo del Val para que las reacciones de formación de complejos con F^- fueran apreciables.

La homogeneidad de resultados en la especiación de los distintos elementos de las Tierras Raras puede entenderse si tenemos en cuenta que los valores de las constantes de estabilidad de los complejos sulfatados (LnSO_4^+ y $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$) considerados en los cál-

culos de especiación son muy similares para todo el conjunto de REE (las diferencias desde La a Lu se mantienen siempre dentro de un mismo orden de magnitud). Y, por tanto, no existen variaciones que justifiquen un fraccionamiento diferencial, provocado por un distinto grado en la formación de complejos, en toda la serie de REE.

Esta última consideración tiene un significado especial al valorar la causa de las pautas de distribución de REE determinadas en estas soluciones: el apreciable grado de fraccionamiento de estas pautas no puede ser explicado por una intensidad distinta en los procesos de formación de complejos con SO_4^{2-} a lo largo de la serie de las tierras raras. Y, por tanto, la morfología de estas pautas debe estar determinada por procesos ajenos a la distribución de especies en solución.

Pautas como las obtenidas, con un importante enriquecimiento en IREE, han sido encontradas en distintos tipos de soluciones naturales (en ríos, Elderfield *et al.*, 1990; aguas ácidas, Fee *et al.*, 1992; aguas subterráneas, Smedley, 1991; e incluso salmueras, Gosselin *et al.*, 1992) y han sido interpretadas como debidas a la fracción coloidal transportada por las soluciones (Elderfield *et al.*, 1990) o como producto de la interacción de las soluciones con materiales típicamente enriquecidos en IREE (arcillas y oxihidróxidos de hierro; Gosselin *et al.*, 1992). Ambas interpretaciones son factibles para las condiciones geológicas y geoquímicas definidas en el sistema del Arroyo del Val: por un lado, los materiales lavados por estas soluciones son predominantemente lutíticos, con abundantes sulfuros y óxidos metálicos dispersos; y, por otro, la distribución de las REE analizadas en muestras de coloides floculados son muy similares a las determinadas para las aguas ácidas (Auqué *et al.*, 1993). Los resultados obtenidos en los cálculos de especiación reafirman, por tanto, la existencia de un posible control de la pauta de distribución

de REE en las aguas ácidas del sistema por procesos de interacción agua-sólido (adsorción/desorción y/o disolución).

Distribución de especies en las soluciones neutras

La especiación de las Tierras Raras en las soluciones neutras de los afluentes del Arroyo del Val presentan caracteres considerablemente distintos a los señalados para las soluciones ácidas. El cálculo realizado para el Ce pone de manifiesto (fig. 3A y B) la existencia de un control mayoritario de la especiación de las REE por especies carbonatadas ($\approx 50-60\%$) y fosfatadas ($\approx 30\%$), mientras que la proporción de especies libres y de complejos con sulfato es inferior al 10% .

Las elevadas proporciones asociadas a especies fosfatadas en los cálculos de especiación resultan consistentes con las estimaciones generales de Byrne *et al.* (1991). Estos autores señalan que, en las condiciones de pH determinadas para las muestras W-12 y W-19, la formación de complejos de REE y fosfato resulta significativa respecto a la de REE y carbonatos cuando la relación $\Sigma \text{PO}_4^{3-} / \Sigma \text{CO}_3^{2-}$ es mayor o igual a $1 \cdot 10^{-3}$. Y los valores de esta relación en las dos muestras mencionadas es un orden de magnitud superior a ese valor límite, justificando las considerables proporciones de especies fosfatadas suministradas por los cálculos.

Analizados con más detalle los resultados de la especiación de REE en las dos muestras neutras (fig. 3A y B) son apreciables algunas variaciones li-

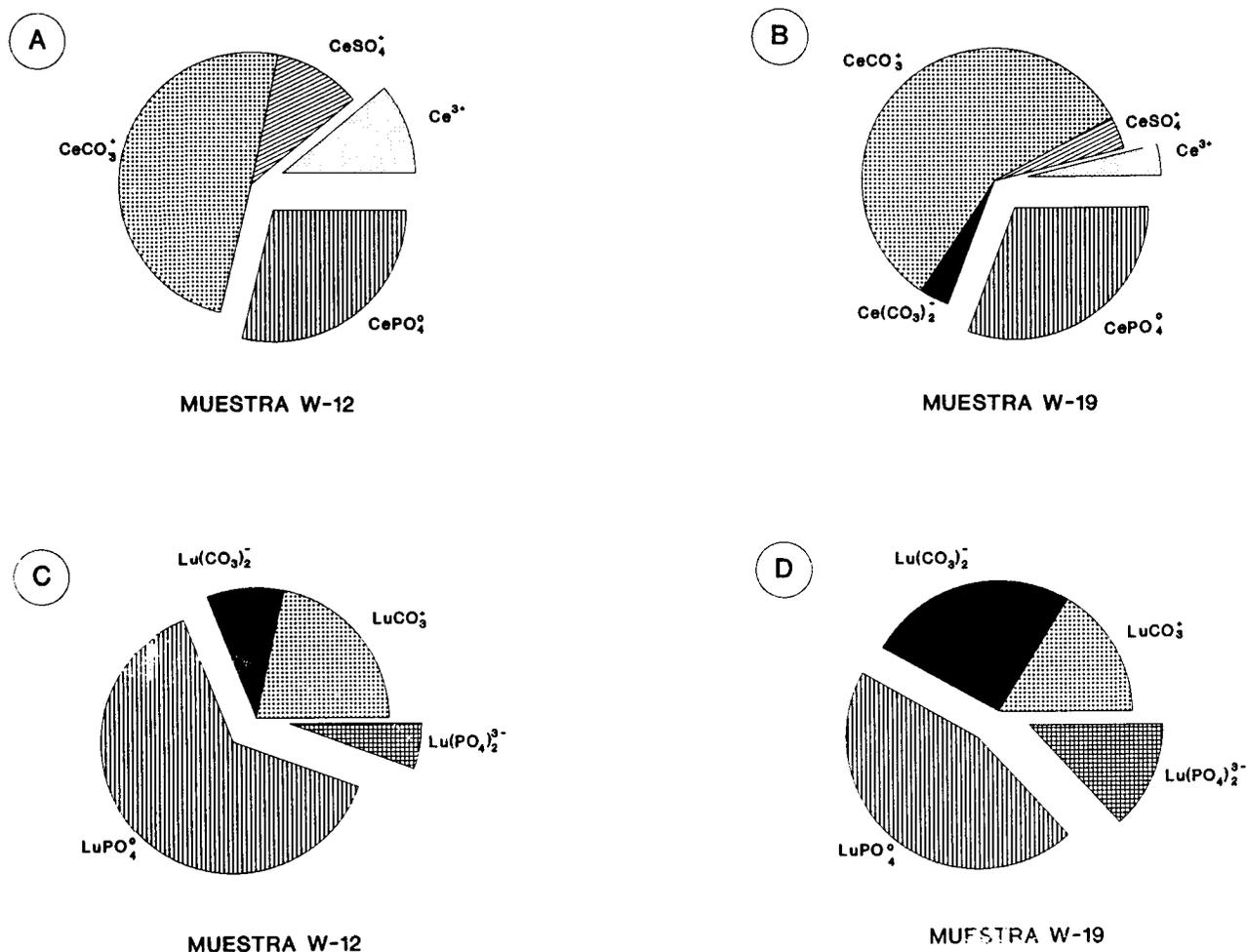


Fig. 3.—Resultados de los cálculos de especiación de Tierras Raras en las soluciones neutras del sistema de drenaje del Arroyo del Val. A y B: Distribución de especies de Ce en las muestras W-12 y W-19, respectivamente. C y D: Distribución de especies de Lu (considerando una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ ppm) en las muestras W-12 y W-19, respectivamente (ver texto).

gadas fundamentalmente a su diferente pH: en la muestra de mayor pH (W-19; tabla 1) es en la que aparecen proporciones apreciables de la especie $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, mayores proporciones de CeCO_3 y porcentajes de Ce^{3+} y CeSO_4 en torno al 4 %; en la de menor pH (muestra W-12; tabla 1) no existen porcentajes apreciables de $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, los de CeCO_3 son más bajos y tanto los de Ce^{3+} como CeSO_4 alcanzan un valor del 10 %.

Por otro lado, y si bien en sus términos más generales la especiación del Ce puede ser genéricamente extrapolada a la del resto de REE en este tipo de soluciones, lo cierto es que esta aproximación ya no es tan precisa como en el caso de las aguas ácidas. Las constantes de equilibrio para las reacciones de formación de las especies LnCO_3 y $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$ incrementan su valor 1.5 y hasta 4 órdenes de magnitud respectivamente desde La a Lu; mientras que este incremento es de 2 y 4 órdenes de magnitud para las especies LnPO_4 y $\text{Ln}(\text{PO}_4)_3^-$, respectivamente. Es decir, que la importancia relativa de las especies fosfatadas y carbonatadas para una determinada composición presenta una marcada dependencia del número atómico del elemento de las Tierras Raras considerado. Las concentraciones de HREE en las soluciones neutras del sistema se encuentran por debajo del límite de detección (ver Metodología), pero pueden analizarse estos efectos considerando una concentración hipotética para algunos de estos elementos, por ejemplo de $2.5 \cdot 10^{-5}$ ppm de Lu en ambas muestras.

Los resultados de especiación de Lu así obtenidos se han representado en la figura 3C y D. Y como puede apreciarse, vuelven a poner de manifiesto la existencia de una competencia entre carbonatos y fosfatos por el control de la especiación de las REE, aunque cualitativa y cuantitativamente existen apreciables diferencias respecto a los obtenidos con el Ce (figs. 3A y B): en primer lugar, las proporciones totales de las especies carbonatadas se han reducido considerablemente ($\approx 30\text{-}40\%$), incrementándose las de las especies fosfatadas (58-69 %); en segundo lugar, la importancia de la especie $\text{Lu}(\text{CO}_3)_2$ es superior a la que tenía con el cerio ($\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$) a la vez que la especie $\text{Lu}(\text{PO}_4)_3^-$ aparece en proporciones apreciables, especialmente en la muestra W-19; y, por último, los complejos con sulfato no tienen una incidencia apreciable y es prácticamente inexistente la especie libre Lu^{3+} . Es decir, que prácticamente el 100 % del Lu se encuentra formando complejos con carbonatos y fosfatos.

Aparte de las diferencias de pH de las muestras consideradas, las variaciones producidas por la intensidad creciente de los procesos de formación de complejos desde La a Lu imponen modificaciones apreciables en el cuadro de especiación de las REE que,

en definitiva, se traducen en un incremento neto en la proporción de complejos hacia las HREE. Lo que podría justificar la existencia de un cierto grado de fraccionamiento en la pauta de distribución esperable para las REE en estas soluciones, con enriquecimientos netos de los contenidos normalizados de HREE respecto a los de LREE por la mayor tendencia de los primeros a formar complejos en la solución (tal como ha sido interpretado en la conocida pauta de distribución de REE para aguas marinas; p. ej. De Baar *et al.*, 1988). No obstante, y aun cuando esta tendencia hacia enriquecimientos en HREE coincide con la mínimamente detectable para los tres elementos de las tierras raras analizados, constituye una deducción teóricamente factible que debe ser constatada analíticamente.

En cualquier caso, los resultados obtenidos muestran la importancia que tienen, en determinadas condiciones, las reacciones de formación de complejos REE-fosfato (Byrne *et al.*, 1991; Lee y Byrne, 1992), así como los errores de apreciación que puede introducir tanto la indeterminación de las concentraciones de este ligando como la no incorporación de sus complejos en los cálculos de especiación.

Conclusiones

Los dos grupos hidroquímicos que confluyen en el sistema del Arroyo del Val, un curso de aguas ácidas con sucesivos aportes de afluentes de aguas neutras, presentan unas características geoquímicas específicas y netamente diferenciadas para el estudio de los contenidos, pautas de distribución y características de la especiación de las Tierras Raras.

Los rangos de concentración de REE en las soluciones ácidas del Arroyo del Val son considerablemente elevados y, cuando menos, dos órdenes de magnitud superiores a los detectados en los afluentes neutros del sistema. Las pautas de distribución de REE (normalizadas frente a NASC) para las soluciones ácidas presentan aumentos netos en HREE pero con un llamativo enriquecimiento en IREE, lo que configura su característica convexidad morfológica.

Los cálculos de especiación en estas soluciones ácidas han mostrado que las REE se encuentran mayoritariamente (en torno al 65 % de su concentración total) formando complejos con los sulfatos (como LnSO_4) y como formas iónicas libres (en proporciones de un 30 %). Estos resultados son constantes a lo largo de toda la serie de REE con lo que puede deducirse que no existen procesos de fraccionamiento provocados por una distinta intensidad de las reacciones de formación de complejos en las pautas de distribución de REE analizadas. Por tanto, el grado de fraccionamiento determinado por la pauta con-

vexa en estas soluciones ácidas ha de estar controlado por otro tipo de procesos, posiblemente relacionados con reacciones de adsorción/desorción con las fases coloidales existentes en el sistema y/o por procesos de disolución de arcillas y oxihidróxidos de Fe por parte de estas soluciones.

En las aguas neutras del sistema, la distribución de especies calculada indica la existencia de un proceso competitivo entre carbonatos y fosfatos para la formación de complejos con las REE. Las características composicionales de estas soluciones provocan la existencia de un esperable fraccionamiento de las REE en solución, con enriquecimientos en HREE debidos a la intensidad creciente de las reacciones de formación de complejos (especialmente con el fosfato) desde La a Lu.

El importante papel del fosfato en la especiación de las Tierras Raras en este grupo de soluciones neutras confirma la necesidad tanto de realizar la determinación analítica de los contenidos de fosfato en las soluciones consideradas, como de incluir los complejos de REE con este ligando en la base de datos manejada, para una correcta evaluación de la distribución de especies de esos elementos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto P CB-8/90 financiado por el Consejo Asesor de Investigación (CONAI) de la Diputación General de Aragón.

Referencias

- Auqué, L. F., Fernández, J., Tena, J. M., Gimeno, M. J., Mandado, J. y Tolosa, P. (1988). Influencia de las condiciones de medida de pH en el cálculo de la distribución de especies en equilibrio de un sistema acuoso natural. *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 43, 223-232.
- Auqué, L. F., Tena, J. M., Gimeno, M. J., Mandado, J., Zamora, A. y López Julián, P. (1993). Distribución de tierras raras en soluciones y coloides de un sistema natural de aguas ácidas (Arroyo del Val, Zaragoza). *Estudios Geológicos*, 49, 41-48.
- Byrne, R. H. y Kim, K.-H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2645-2656.
- Byrne, R. H., Lee, J. H. y Bingler, L. S. (1991). Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2729-2735.
- De Baar, H. J. W., Gorman, C. R., Elderfield, H. y Van Gaans (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1203-1220.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. y Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 971-991.
- Erel, Y. y Stolper, E. (1993): Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 513-518.
- Fee, J. A., Gaudette, H. E., Berry Lyons, W. y Long, D. T. (1992). Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters. Victoria, Australia. *Chem. Geol.*, 96, 67-93.
- Gimeno, M. J. (1991). *Ambiente geológico y caracterización del sistema geoquímico «Arroyo del Val»: relaciones entre fases minerales y especies en disolución*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza, 184 págs. (inérita).
- Gimeno, M. J., Tena, J. M., Auqué, L. F. y Mandado, J. (1991). Análisis comparativo de códigos de especiación-solubilidad en el sistema geoquímico «Arroyo del Val» (Zaragoza). *IV Congreso de Geoquímica de España*, tomo II, Octava Sección: Métodos Matemáticos en Geoquímica, 687-698.
- (1994). Caracterización geoquímica del sistema de aguas ácidas del Arroyo del Val (Zaragoza). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Sección Geología)*, 89, 5-17.
- Gosselin, D. C., Smith, M. R., Lepel, E. A. y Laul, J. C. (1992). Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1495-1505.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. y Korotev, R. L. (1984). The «North American Shale Composite»: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2469-2482.
- Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. y Wildeman, T. R. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: *Origin and Distribution of the Elements* (L. H. Ahrens), págs. 889-911. Pergamon Press.
- Lee, J. H. y Byrne, R. H. (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1127-1137.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1990). *PHREEQE. A computer program for geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations 80-96.
- Pearson, F. J. (Jr.), Fisher, D. W. y Plummer, L. N. (1978). Correction of groundwater chemistry and carbon isotopic composition for effects of CO_2 outgassing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1799-1807.
- Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 77-84.
- (1993). The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2181-2190.
- Smedley, P. L. (1991). The geochemistry of rare elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2767-2779.
- Tena, J. M., Auqué, L. F., Gimeno, M. J., Fernández, J. y Mandado, J. M. (1990). *Estudio comparativo de software para la resolución de equilibrios fisicoquímicos en medios acuosos naturales*. Tomos I, II, III, IV, CIE-MAT, Informe interno, 654 págs.
- Tena, J. M., Auqué, L. F., Gimeno, M. J. y Mandado, J. (1993). Verificación de las pautas de especiación de Ce y Eu mediante aplicación del código PHREEQE. *V Congreso de Geoquímica de España*. Sección Prime-

- ra: Geoquímica de los materiales y procesos geológicos, págs. 72-77.
- Van Gaans, P. F. M. (1989). WATEQX. A restructured, generalized and extended FORTRAN 77 computer code and database format for the WATEQ aqueous chemical model for element speciation and mineral saturation, for use on personal computers or mainframes. *Computers and Geosciences*, 15, 843-887.
- Wedepohl, K. H. (1978). *Handbook of Geochemistry*. Springer, New York.
- Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.*, 82, 159-186.

Recibido el 7 de marzo de 1994
Aceptado el 17 de octubre de 1994