

# Estudio del fraccionamiento y la especiación de REE en ambientes ácidos ecuatorianos mediante experimentos de laboratorio

*REE fractionation and speciation at Ecuadorian acidic environments by laboratory experimentation*

Joaquín Delgado Rodríguez<sup>1</sup>, Miguel Rodríguez Rodríguez<sup>1</sup>, Cinta Barba Brioso<sup>2</sup> y Diana Ayala<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidad Pablo de Olavide. Facultad de CCEE. Dpto. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Ctra. Utrera, km 1 - 41013 Sevilla. jmdelrod1@upo.es. mrodrod@upo.es.

<sup>2</sup> Universidad de Sevilla. Facultad de Química. Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. C/Profesor García González, 1,41012 Sevilla. cbarba@us.es.

<sup>3</sup> 212 Sackett Building, The Pennsylvania State University, PA, 16802, USA. dka@psu.edu.

## ABSTRACT

Rare earth elements have frequently been used as environmental tracers. However, its current importance lies in the market added value that elements such as Eu, Tm and Lu have due to their use in the technological industry. Hence, numerous studies are lending special interest in their behavior in acidic environments, where these elements experience fractionation processes. Thus, this work aims to characterize the content in REE in AMD (Acid Mining Drainage) of the Ecuadorian mining area Zaruma-Portovelo during its process of neutralization by means of treatment that allow understanding this complex evolution system. The results show a clear association between the total concentration of REE and the changes in pH conditions that occur in the water treatment. The convex patterns of REE at the beginning were evolving towards flat or sawed patterns clearly indicative of the fractioning processes in favor of the solid phases. In addition, the modelling of aqueous phases has allowed us to distinguish an initial fractionation model similar to that proposed in the literature in favor of Fe and Al oxyhydroxides at acidic pH that evolved throughout the treatment towards a more complex model of carbonated and/or phosphates phases as the main sink of REE when the pH is higher than 6.

**Key-words:** acid environments; Ecuador; rare earth elements; geochemical fractionation; aqueous modelling.

## RESUMEN

Los elementos de tierras raras se utilizaban frecuentemente como trazadores ambientales. Sin embargo, su importancia actual radica en el valor añadido de mercado de elementos como Eu, Tm y Lu por su utilización en la industria tecnológica. Numerosos estudios están prestando interés especial en su comportamiento en ambientes ácidos, donde estos elementos sufren procesos de fraccionamiento. Así, este trabajo pretende caracterizar el contenido en REE en drenaje ácido de minas (DAM) del área minera ecuatoriana Zaruma-Portovelo durante su proceso de neutralización mediante tratamiento que permita entender tan compleja evolución de dichos sistemas. Los resultados muestran una clara asociación entre la concentración total de REE y los cambios en las condiciones de pH que se producen en el tratamiento de aguas. Los patrones de REE, convexos al inicio del proceso, fueron evolucionando hacia patrones planos o aserrados, claramente indicativos de los procesos de fraccionamiento a favor de las fases sólidas. Además, la modelización de fases acuosas ha permitido distinguir un modelo de fraccionamiento inicial similar al propuesto en la literatura a favor de los oxihidróxidos de Fe y Al a pH ácidos que evolucionó a lo largo del tratamiento hacia un modelo más complejo de fases carbonatadas y/o fosfatadas como principal sumidero de REE a valores de pH superiores a 6.

**Palabras clave:** ambientes ácidos; Ecuador; tierras raras; fraccionamiento geoquímico; modelización acuosa.

Geogaceta, 66 (2019), 43-46  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 28 de junio de 2018  
Revisión: 23 de octubre de 2018  
Aceptación: 24 de mayo de 2019

## Introducción

Los elementos pertenecientes a la serie del La, también conocidos como Tierras Raras (REE) junto con el itrio, suelen emplearse como trazadores geoquímicos (López-González *et al.*, 2005). Además, hoy en día son materias primas esenciales para industria de fabricación de imanes, baterías y otras principalmente lumínicas (Ayora *et al.*, 2015). Dado que la demanda mundial de elementos como Eu, Tm y Lu se ha incrementado sustancial-

mente (China 97% producción), recientemente se está prestando una mayor atención al comportamiento de estas REE en aguas ácidas (*et al.*, Verplanck *et al.*, 2004; Olías *et al.*, 2005). En general, la concentración de REE en aguas ácidas decrece con el incremento de pH, lo cual suele ser resultado, tanto de procesos de adsorción, como de dilución durante la mezcla de aguas (Verplanck *et al.*, 2004). Estos procesos están teniendo lugar, por ejemplo, en el sistema fluvial Tinto-Odiel, que descarga aportes ácidos a las

aguas del estuario donde son neutralizadas, con la eliminación de Al o Fe (Ayora *et al.*, 2015). Estudios recientes han demostrado dicha dependencia analizando la neutralización de soluciones de drenaje ácido de minas (DAM), lixiviados ácidos con elevadas concentraciones de metales/metaloideos y sulfato (Delgado *et al.*, 2009), en el laboratorio (Verplanck *et al.*, 2004), o incluso a escala de cuenca drenante, como Delgado *et al.* (2012). Dichos estudios concluyen que se produce una partición preferencial de HREE (tierras

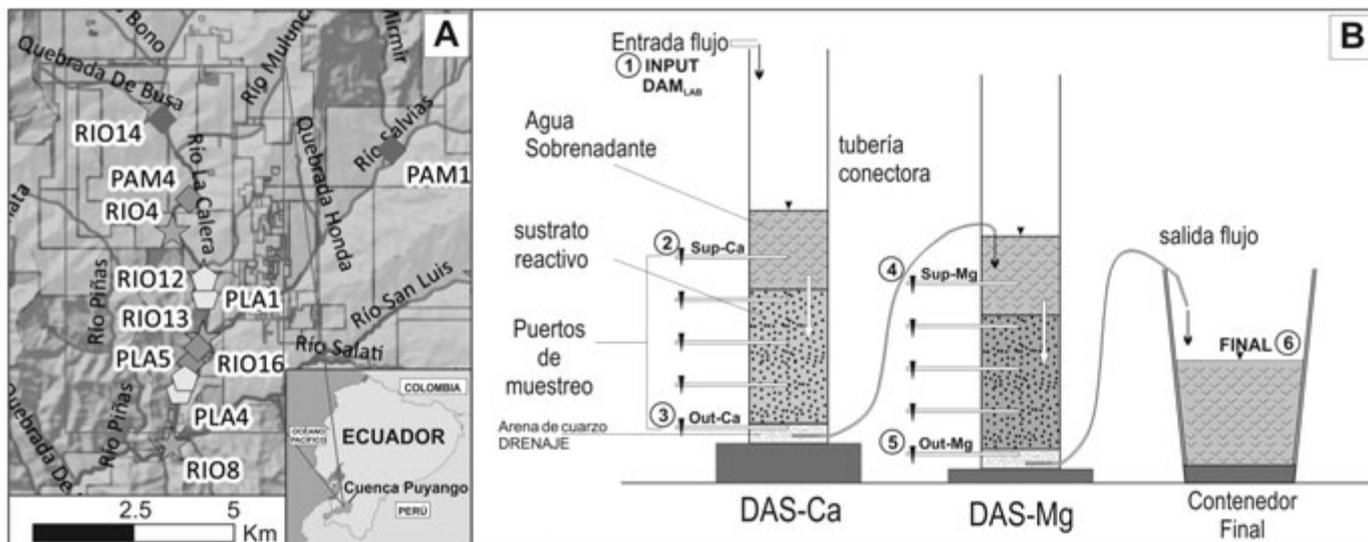


Fig. 1.- Tomada de Delgado *et al.* (2018). A) Mapa de localización de la cuenca del río Puyango mostrando la principal zona de afectación por AMD y los pasivos ambientales localizados (en rojo DAM tratados en el estudio). B) Esquema del sistema de tratamiento pasivo de AMD tipo DAS. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- From Delgado *et al.* (2018). A) Location of the Puyango River basin showing the main areas affected by AMD and selected environmental liabilities (red colour shows AMD treated in this study). B) Schematic design of the passive treatment system (DAS type). See color figure in the web.

raras pesadas) sobre LREE (ligeras) en la fase sólida, a medida que el pH aumenta por encima de 6. La mayoría de los autores apuntan a la sorción como el proceso que explica la eliminación de REE de DAM (Gammons *et al.*, 2005), sin embargo, pueden ser la precipitación de fases portadoras de REE y/o la sorción sobre precipitados de Fe y Al, o la complejación con sustancias húmicas floculantes y sorción a partículas suspendidas (Astrom *et al.*, 2012). Además, estudios recientes sobre aguas sobresaturada en fosfatos apuntaron un cierto control en los procesos de fraccionamiento de REE al final de la serie (Delgado *et al.*, 2012). A pesar de su papel geoquímico clave, hasta ahora no se han llevado a cabo estudios experimentales de sorción de REE en schwertmannita y basaluminita (Ayora *et al.*, 2015), minerales que juegan un papel fundamental en los procesos de neutralización de drenajes ácidos.

El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar el contenido en REE en DAM del área minera de Zaruma-Portovelo, y describir mediante experimentos de laboratorio su comportamiento basándose tanto en las concentraciones totales como en sus patrones de enriquecimiento, permitiendo entender su compleja evolución en el sistema.

## Área de estudio

El sector noreste de la cuenca del río Puyango (Fig. 1A) con sus principales ríos tributarios Calera y Amarillo, drena el distrito minero de Zaruma-Portovelo al sur de

Ecuador (Delgado *et al.*, 2018). En dicha zona el oro aparece asociado con sulfuros [pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y galena (PbS), blenda pobre y rica en Fe (ZnS) principalmente] en vetas de cuarzo. La roca encajante está formada principalmente por rocas volcánicas dacíticas-andesíticas donde son frecuentes los minerales carbonatados como accesorios (INIGEMM, 2013). En el área la explotación tradicional de los yacimientos provoca, entre otros problemas, la acumulación de pasivos ambientales mineros (PAM) debido al abandono de las minas sin las medidas pertinentes de cierre de cantera, que generan DAM.

## Materiales y Métodos

Los resultados de 7 meses de tratamiento de DAM provenientes de pasivos ambientales del distrito Zaruma-Portovelo han sido descritos en un estudio previo (Delgado *et al.*, 2018). Para un mejor entendimiento de los procesos de retención metálica, el 19/05/2015 el estudio se completó con un análisis de REE. Los parámetros fisicoquímicos, la concentración de elementos de REE, sulfatos y fosfatos fueron determinados en 6 puntos de control (Fig. 1B) de las columnas de laboratorio.

La medición de parámetros físico-químicos *in situ* se realizó utilizando una sonda multiparamétrica Hanna HI 9829. Las muestras de agua tomadas fueron filtradas inmediatamente utilizando filtros Millipore (0,2 $\mu\text{m}$ ). Las alícuo-

tas para cationes fueron acidificadas con  $\text{HNO}_3$  Suprapur hasta un pH inferior a 1 y refrigeradas a 4°C hasta su análisis mediante ICP-OES (modelo Optima 8300). Sulfatos y fosfatos se midieron por espectrometría UV-Vis (equipo HACH DR6000) a partir de alícuotas sin acidificar. En investigaciones de REE como trazadores geoquímicos, suele utilizarse el patrón de enriquecimiento relativo de los diferentes REE con respecto a un material de referencia en lugar de comparar los valores absolutos. En procesos superficiales (hidroquímicos) suele usarse el *North American Shale Composite* NASC, para obtener patrones normalizados que permitan cuantificar el fraccionamiento en REE medias (MREE). Sin embargo, recientemente se ha propuesto un método más exacto para determinar el fraccionamiento de MREE definido por el índice  $E_{\text{MREE}}$  (Enriquecimiento en MREE), el cual ha sido obtenido en el presente trabajo de acuerdo con Pérez-López *et al.* (2010). Además, se aplicó una modelización hidroquímica mediante el software CHEAQS-Next para establecer procesos de partición de las principales especies acuosas de lantánidos desde la AMD hasta la solución final después del tratamiento.

## Resultados y discusión

Las concentraciones de REE, sumatorio total ( $\Sigma\text{REE}$ ), los indicadores normalizados ( $\text{La/Gd}$ )<sub>NASC</sub> y ( $\text{La/Yb}$ )<sub>NASC</sub>, el parámetro  $E_{\text{MREE}}$  y los aniones dominantes, se recogen en la tabla I. El primer punto de control (INPUT) presenta un ambiente hidroquímico típico de AMD (pH

ácido, alta salinidad y alta concentración de sulfatos), el cual queda además patente por las altas concentraciones de ΣREE (promedio de 754 µg/l). Además,  $(La/Gd)_{NASC}$  y  $(La/Yb)_{NASC}$  presentaron valores <1, lo que sugiere un enriquecimiento de MREE y HREE en comparación con LREE. Tras el paso de las aguas por el DAS-Ca (especialmente en Out-Ca) se consigue una fuerte reducción de las condiciones ácidas iniciales, por la disolución de la calcita reactiva que, acompañada del aumento del pH, favorecen el descenso de las concentraciones de ΣREE, sulfatos y fosfatos, los cuales disminuyeron a 68,6 µg/l, 1912 y 0,85 mg/l, respectivamente. Además, existe una fuerte correlación ( $R^2=0,99$ ) entre las concentraciones de sulfato-Fe y REE, indicativas de la precipitación de sales eflorescentes y oxihidroxisulfatos, que podrían estar jugando un papel fundamental en la retirada de lantánidos de la solución como ya han reportado otros autores (Pérez-López *et al.*, 2010). De hecho, los resultados mineralógicos previos apuntan a la precipitación de jarosita y shwermannita en los primeros centímetros del DAS-Ca (Delgado *et al.*, 2018).

Por otro lado, estudios anteriores han demostrado que la distribución de REE en AMD muestra patrones convexos normalizados con un enriquecimiento MREE con respecto a LREE y HREE (Ferreira da Silva *et al.*, 2009), los cuales han sido observados al inicio del tratamiento (AMDLab + Sup-Ca; Fig. 2). Dichos patrones, además, han sido consistentes con los valores positivos de  $E_{MREE}$  ( $+0,35 \pm 0,007$  con  $R^2 = 0,99$ ). Los valores de  $(La/Gd)_{NASC}$  se mantuvieron positivos a lo largo de la sección media del tratamiento (Out-Ca + Sup-Mg), sin embargo, la presencia de lantánidos sufrió una fuerte disminución en los puntos finales del tratamiento (Tabla I), que quedaron reflejados en el valor medio de  $E_{MREE}$  ( $0,06 \pm 0,27$ ;  $R^2 = 0,92$ ), sugiriendo la activación de los procesos de fraccionamiento REE a lo largo del tratamiento. Finalmente, en Out-Mg y contenedor de salida, las concentraciones de REE cayeron por debajo del límite de detección y el patrón de distribución normalizado dibuja un diagrama aserrado (Fig. 2), que ilustra claramente el proceso. Desde el punto de vista hidroquímico, los sulfatos fueron los principales ligandos presentes en AMD controlando la especiación REE de acuerdo con numerosos estudios en otros distritos mineros (Olías *et al.*, 2005). De hecho, los complejos de monosulfato ( $LnSO_4^+$ ), fueron la forma acuosa principal en los tratamientos de entrada (media del 63%) seguidos por

Tierras raras (µg <sup>-1</sup> )	INPUT - DAM <sub>LAB</sub>	Sup-Ca	Out-Ca	Sup-Mg	Out-Mg	FINAL
La	53,0	51,3	6,45	4,04	< d.l.	< d.l.
Ce	132	127	9,77	5,88	< d.l.	< d.l.
Pr	21,9	21,2	2,41	0,76	< d.l.	< d.l.
Nd	128	123	11,6	3,73	< d.l.	< d.l.
Sm	45,2	43,5	2,28	0,79	< d.l.	< d.l.
Eu	15,8	15,3	0,91	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Gd	88,0	84,6	9,26	2,92	< d.l.	< d.l.
Tb	16,0	15,4	1,72	0,69	< d.l.	< d.l.
Dy	104	100	7,12	4,08	< d.l.	< d.l.
Ho	23,0	22,1	3,65	1,09	< d.l.	< d.l.
Er	64,6	62,2	5,89	3,23	< d.l.	< d.l.
Tm	8,42	8,12	1,25	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Yb	48,0	46,4	5,42	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Lu	7,03	6,79	0,80	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Total REE	754	727	68,6	27,2	-	-
La/Gd <sub>NASC</sub>	0,10	0,10	0,11	0,22	-	-
La/Yb <sub>NASC</sub>	0,11	0,11	0,12	-	-	-
<b>Aniones (mgL<sup>-1</sup>)</b>						
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7,9	9,3	0,85	1,00	1,05	0,95
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4535	4473	1912	1751	1961	1892

< d.l. menor al límite de detección / below detection limit

Tabla I.- Concentración de REE (µg/l) a lo largo de los puntos de control (mostrados en la figura 1) del tratamiento de aguas ácidas y aniones mayoritarios presentes (mg/l), así como los parámetros tradicionalmente utilizados para determinar procesos de fraccionamiento de REE.

Table I.- REE concentration (µg/l) along control points of the treatment system (shown in figure 1) and major anions present (mg/l), as well as the traditionally used indicator for determination of REE fractionation processes.

especies tipo  $Ln(SO_4)^{-2}$  (31%) y especies iónicas libres ( $Ln^{+3}$ , 6,3%) (Fig. 3). Estos resultados se asimilan a los de otros estudios en áreas asociadas con sulfuros masivos como Fernández-Caliani *et al.* (2009) y Pérez-López *et al.* (2010), quienes argumentan que cuando existen altas concentraciones de sulfato, el complejo  $Ln(SO_4)^{-2}$  desempeñaba un papel importante en los procesos de especiación REE.  $Ln(SO_4)^{-2}$  sufre una importante reducción cuando se producen fuertes descensos de la concentración de  $(SO_4)^{-2}$ , lo que confirma la estrecha relación entre las concentraciones de  $SO_4^{-2}$  y REE. Sin embargo,  $LnSO_4^+$  y  $Ln^{+3}$  permanecieron prácticamente inalteradas en solución. Como ya han descrito otros autores, durante la formación de precipitados de Fe-Al en el DAS-Ca se produce el principal fraccionamiento de REE, sin embargo, nuestros experimentos confirmaron que cuando Fe (11,38 mg/l) y Al (1,06 mg/l) prácticamente se habían consumido, la partición de REE sigue produciéndose gracias a las especies de carbonato y fosfato. Así, los datos obtenidos del modelo geoquímico muestran especies tipo  $Ln(CO_3)^{+1}$ ,  $Ln(CO_3)^{-2}$  y  $LnH(CO_3)^{-2}$  en el OUT-Ca, con valores medios de 1,6; 0,94 y 0,92%, respectivamente. Dichas especies, además, aumentaron considerablemente en

el Sup-Mg con valores de 36,0; 12,6 y 1,4%, acompañando a una reducción de las especies sulfatadas a la mitad.  $PO_4^{3-}$  también parece jugar un papel importante en la partición de Ce y La después de Out-Ca, obteniendo un índice de saturación con  $Ch_{eq}$ -Next para  $LnPO_4$  de 3,9 en Out-Ca y de

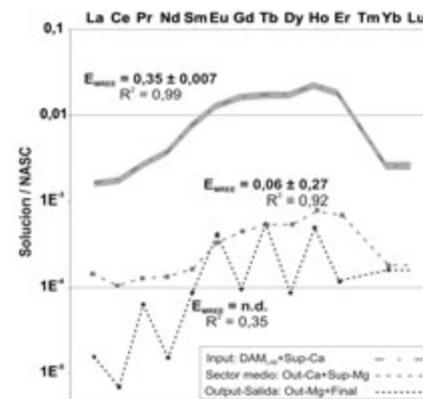


Fig. 2.- Patrones normalizados de los DAM bajo tratamiento. Input: DAM<sub>LAB</sub>+Sup-Ca; Sector medio: Out-Ca+Sup-Mg; Output-Salida: Out-Mg+Final. El área sombreada representa la variabilidad y la línea discontinua el valor medio. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- NASC-normalized REE patterns for AMD solution under treatment system. Input: DAM<sub>LAB</sub>+Sup-Ca; Middle section: Out-Ca+Sup-Mg; Output-Salida: Out-Mg+Final. The shadowed area refers to the variability range and dash line to the mean value. See color figure in the web.

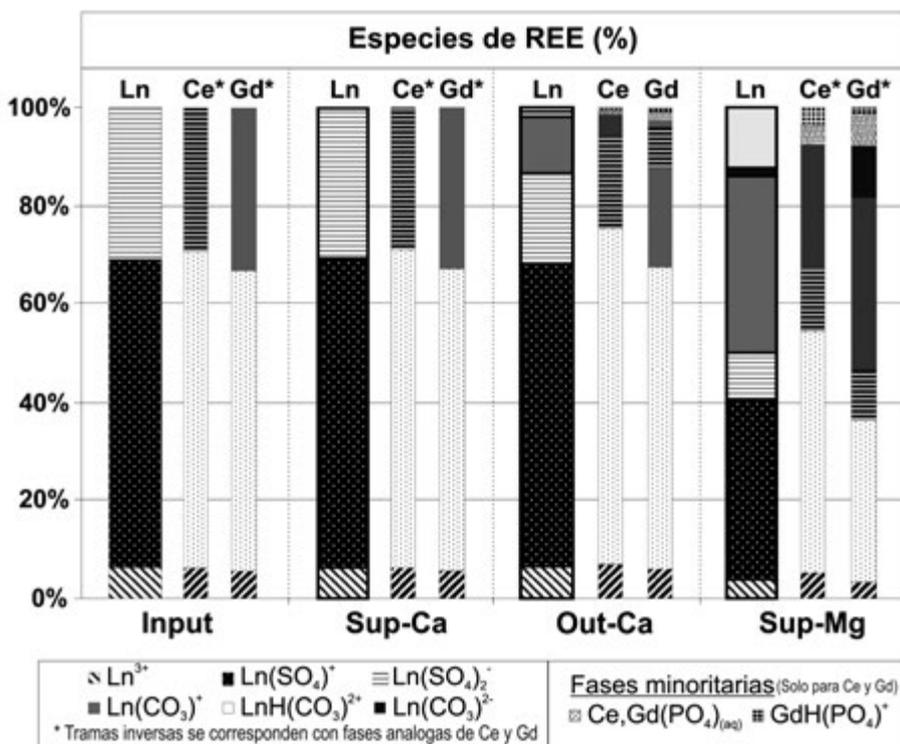


Fig. 3.- Resultados de la especiación química de REE. Se muestran los valores medios de abundancia de las especies Ln<sup>3+</sup> (donde Ln corresponde a la serie Lantánidos excepto Ce y Gd que han sido representados por separado).

Fig. 3.- Results of aqueous speciation showing average ratios of REE for Ln<sup>3+</sup> aqueous species (where Ln = Lanthanides except Ce and Gd plotted separately).

4,5 en Sup-Mg, mostrando condiciones sobresaturadas que apoyan la precipitación de especies de fosfato.

## Conclusiones

Se puede observar un fraccionamiento total de REE a lo largo del tratamiento de aguas ácidas. Esta tendencia se caracteriza por una baja retención (3,6%) de REE total en los primeros pasos (Sup-Ca) asociados a Fe-oxihidrosulfatos, una partición REE efectiva (91%) asociada a fases sólidas ricas en Al en la columna DAS-Ca, finalizando con una retención final asociada a fases menores carbonatadas

y fosfatadas de lantánidos en la primera sección de la columna DAS-Mg. Mientras que muchos autores atribuyen la retención de REE principalmente a los precipitados de minerales ocreos en minas abandonadas y sistemas de tratamiento pasivo, esta investigación muestra que la partición de REE en estos ambientes ácidos es bastante más compleja.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto "Prometeo" financiado por el Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología Ecuatoriano. Los autores agra-

decen expresamente los comentarios de los revisores y la editorial que han mejorado sustancialmente la calidad del manuscrito.

## Referencias

- Astrom, M.E., Osterholm, P., Gustafson, J.P., Nystrand, M., Peltola, P., Nordmyr, L. y Boman, A. (2012). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 96, 105-119.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E. y Nieto, J.M. (2015). *Seminarios SEM* 12 (S3), 1-22.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso De Melo, M. y Nieto, J. (2009). *Water Air Soil Pollution* 199(1), 323-41.
- Delgado, J., Pérez-López, R., Galván, L., Nieto J.M. y Boski T. (2012). *Marine Pollution Bulletin*. 64, 1799-1808.
- Delgado, J., Ayala, D. y Simón-Páez, H. (2018). *Geogaceta* 64, 63-66.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso C. y de la Rosa, J.D. (2009). *Geoderma* 149, 393-401.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P. y Cardoso Fonseca, E. (2009). *Applied Geochemistry*. 24, 383-401.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L. y Baffico, G. (2005). *Chemical Geology*. 222, 249-267.
- INIGEMM (2013). Evaluación De La Susceptibilidad A La Contaminación Del Recurso Hídrico Subterráneo Del Distrito Minero Zaruma – Portovelo. INIGEMM, Quito.
- López-González, N., Borrego, J., de la Rosa, J., Grande, J.A., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta* 38, 151-154.
- Olías, M., Cerón, J.C., Fernández, I., y De la Rosa, J. (2005). *Environmental Pollution*. 135, 53-64.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto J.M. y Márquez-García, B. (2010). *Chemical Geology* 276, 29-40.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. y Kimball, B.A. (2004). *Applied Geochemistry* 19, 1339-1354.