

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Leticia Lourdes Chiglino Mendizábal

Revisión de antecedentes sobre la capacidad del uso de tierras raras como trazadores ambientales (dirección de flujo, mezcla, contaminación) en el agua subterránea durante la etapa de la investigación detallada.

São Paulo

2022

Revisión de antecedentes sobre la capacidad del uso de tierras raras como trazadores ambientales (dirección de flujo, mezcla, contaminación) en el agua subterránea durante la etapa de la investigación detallada.

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Paulo Lima, DSc

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação

LETICIA LOURDES CHIGLINO MENDIZÁBAL.

Revisión De Atecedentes Sobre La Capacidad Del Uso De Tierras Raras Omo Trazadores Ambientales (Dirección De Flujo, Mezcla, Contaminación) En El Agua Subterránea Durante La Etapa De La Investigación Detallada. São Pablo 2022

38p

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

1.Tierras Raras 2. Investigación Detallada. Universidade de São Pablo.
Escola Politecnica. Departamento de Engenharia Química II.t

AGRADECIMENTOS

Quiero agradecer de corazón por el apoyo y la paciencia durante estos dos años a las profesora Marilda Ramos Vienna, Patricia Guidao Cruz Ruggiero, Alice Kimie Martins Morita, al profesor Paulo Lima y tambien por todo su apoyo durante las intancias de pruebas a Luisa A.G. González.

RESUMO

Chiglino, Leticia. Revisão de antecedentes sobre a capacidade dos REEs de serem usados como marcadores ambientais (direção de fluxo, mistura, contaminação) em águas subterrâneas durante a fase de investigação detalhada.. 2022. 38 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Um dos produtos da etapa de investigação detalhada na gestão de áreas contaminadas é a construção do Modelo Conceitual de Contaminação (MC3) no qual é definido o modelo hidroestratigráfico que integra a caracterização geológica e hidrogeológica da área de estudo. Nesse sentido, neste trabalho é realizada uma revisão bibliográfica do uso de RRE como traçadores ambientais, quando os diferentes sistemas aquosos interagem com as diferentes litologias ou sedimentos, são produzidos determinados processos físicoquímicos que se refletem no teor de RRE de as águas. A análise dos padrões de RRE em águas subterrâneas em águas subterrâneas permite gerar, como é apontado neste trabalho, modelos de sistemas de fluxo em nível local e regional que permitem inferir o caminho da água subterrânea bem como a interação entre aquíferos que revela a mistura de água. Portanto, entendemos que o uso de RRE tornou-se uma importante ferramenta de pesquisa com forte potencial de aplicação no estudo de áreas de manejo de áreas contaminadas como contribuição na construção do Modelo Conceitual de Contaminação (MC3). Além de seu papel como marcadores ambientais, as terras raras também se tornaram um problema ambiental e de saúde humana como poluentes emergentes, por meio da eliminação de produtos industriais, efluentes da mineração drenagem Nesse sentido, alguns autores propõem modelos conceituais específicos para esse tipo de contaminante e destacam a necessidade de investimento em mais pesquisas sobre o tema.

Palavras chave: Terras Raras, Modelo Conceitual de Contaminação

ABSTRACT

Chiglino, Leticia. Background review on the ability of REEs to be used as environmental tracers (flow direction, mixing, contamination) in groundwater during the detailed investigation phase. 2022. 38 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

One of the detailed investigation stage products in managing contaminated areas is the construction of the Conceptual Model of Contamination (MC3). The hydrostratigraphic model defines the study area's geological and hydrogeological characterization. In this sense, a bibliographic review of the use of REE as environmental tracers is carried out; when the different aqueous systems interact with the different lithologies or sediments, specific physicochemical processes are produced that are reflected in the rare earth elements content of the waters. Furthermore, the analysis of the patterns of rare earth elements in groundwater in groundwater allows generating, as it is pointed out in this work, flow system models at the local and regional level that allows inferring the path of the underground water as well as the interaction between aquifers that reveals the water mixture. Therefore, we understand that the use of rare earth elements has become an important research tool with a strong potential for application in the study of contaminated areas' management areas as a contribution to the construction of the Conceptual Model of Contamination (MC3).

Keywords: Rare earth elements, Conceptual Model of Contamination

SUMARIO

1.Introducción.....	1
2.Objetivos.....	1
2.Justificación.....	2
4.Revisión Bibliográfica.....	2
4.1. Comportamiento geoquímico de las REE.....	4
4.2. Comportamiento de las REE en sistemas acuosos : agua de mar, ríos y aguas subterráneas.....	8
4.3. Técnicas Analítica.....	14
4.4. Aplicaciones del estudios de patrones de tierras raras vinculados a la hidrogeología.....	15
4.4.1.Estudio de caso: Determinación del sistema de flujo en aguas Subterráneas.....	15
4.4.2.Estudio de caso : Modelo conceptual de la contaminación por tierras raras.....	27
5. Consderaciones finales	33
6. Bibliografía.....	34

1. INTRODUCCIÓN

Según el manual de gerenciamiento de áreas contaminadas de la CETEBS se define que el objetivo general de la etapa de investigación detallada es determinar las características de las fuentes primarias de contaminación y contaminaciones en los compartimentos ambientales (plumas de contaminación), identificadas en la etapa anterior de Investigación Confirmatoria. Como uno de los productos de esta etapa es la construcción del Modelo Conceptual de Contaminación (MC3) que tiene como uno de su productos la construcción del modelo hidroestratigráfico que implica la caracterización geológica e hidrogeológica del área de estudio. La caracterización geológica implica la identificación de las litologías y en este sentido debemos tener presente que las concentraciones de tierras raras en las rocas de la corteza terrestre varían según la litología y su origen. Para cada tipo de roca podemos obtener un patrón de RRE característico que nos permiten interpretar los ambientes de formación de las mismas. Cuando los diferentes sistemas acuáticos interactúan con las diferentes litologías o sedimentos se producen ciertos procesos físico-químicos que se reflejan en el contenido de tierras raras de las aguas. A partir de esta característica el análisis de los patrones de tierras raras en aguas del océano, ríos, lagos y subterráneas se ha convertido en una importante herramienta de investigación con un fuerte potencial de aplicación en el estudio de áreas contaminadas como aporte a la construcción del Modelo Conceptual de Contaminación (MC3) como veremos durante el desarrollo de esta monografía.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Discutir la capacidad del uso de las tierras raras (TRR) como trazadores ambientales (dirección de flujo, mezcla, contaminación) en el agua subterránea durante la etapa de la investigación detallada.

2.2 Objetivos específicos

- a) Revisión bibliográfica sobre el comportamiento de las TRR en diferentes sistemas acuáticos con énfasis en aguas subterráneas.
- b) Análisis de la aplicación del uso de TRR como trazadores ambientales a través del estudio de un caso específico de referencia mundial.

3. JUSTIFICACIÓN

La selección del tema se debe a que se entiende necesario abordar nuevas metodologías de estudio que aporten a la comprensión de los sistemas de flujo local y regional del agua subterránea que en la etapa de investigación detallada en sitios contaminados. Este entendimiento a través del análisis de patrones de comportamiento de las tierras raras se viene estudiando por parte de investigadores referente en el tema con más intensidad a partir de la década de los noventa pero es incipiente todavía en países como Brasil y Uruguay. En este sentido entendemos que es importante presentar y discutir en este trabajo la aplicación de las tierras raras como trazadores ambientales en el estudio de áreas contaminadas.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se definen como tierras raras conocidas por su sigla en inglés *REE* (*Rare Earth Elements*) a un conjunto de 17 elementos químicos: *escandio*, *itrio* y los 15 elementos del grupo de los *lantánidos* que son: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometeo, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Se definen en el Grupo IIIB de la Tabla Periódica (Fig.1) por sus características químicas similares cuyo número atómico va de 57 correspondiente al Lantano (La) al 71 del Lutecio (Lu) incluyen como ya definimos al inicio al Escandio e itrio, este último se incluye con frecuencia como una tierra rara elemento debido a su pequeño radio iónico, aproximadamente el mismo radio iónico que Ho. Este conjunto de elementos también se denomina en la literatura como la serie de los lantánidos porque comparten propiedades químicas consecuencia directa de su misma configuración electrónica que los permite agrupar en bloque f por tener sus electrones de

valencia en el orbital f. Además, poseen un enlace iónico que lo llevan a considerarlos como ácidos duros, características atribuidas a sus interacciones entre los orbitales s, d y f.

Figura 1. Tabla Periódica de los elementos

ACS Chemistry for Life®

PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

GROUP 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

PERIOD 1 2 3 4 5 6 7

Legend:

- Alkali Metals
- Alkaline Earth Metals
- Transition Metals
- Other Metals
- Non-metals
- Halogens
- Noble Gases
- Metalloids
- Lanthanides
- Actinides

Example element entry (Platinum):

78 — Atomic Number
Pt — Symbol
Platinum — Name
195.1 — Average Atomic Mass

American Chemical Society

www.acs.org/outreach

. Fuente: American Chemical Society

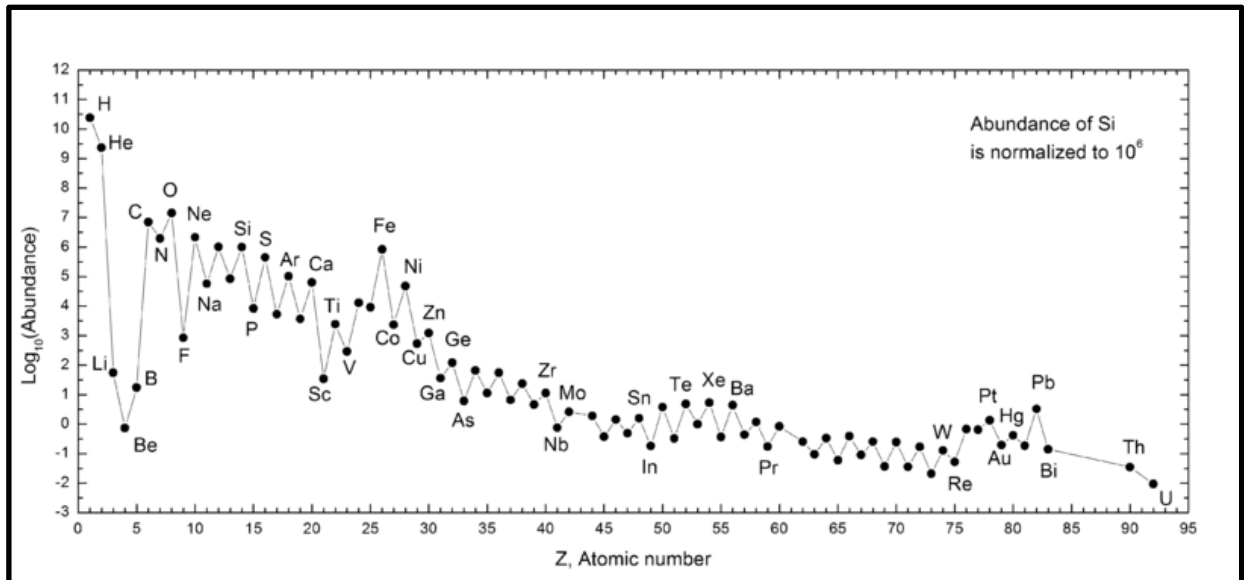
El proceso de formación de estos elementos denominado nucleosíntesis determina una mayor abundancia de *REE* con números atómicos pares que con números impares, esta característica produce el patrón en zig-zag de la abundancia absoluta conocido como efecto Oddo-Harkins (Fig.2). En la naturaleza, los REE suelen tener una valencia de +3, siendo las principales excepciones a esta regla, por sus configuraciones electrónicas el Europio (Eu) que ocurre en ambientes reductores en la forma +2 y el Cerio (Ce) que ocurre en el estado +4.

Se permite afirmar que hay una disminución suave en el radio del catión REE^{3+} a medida que aumenta el número atómico, proceso conocido como contracción de los lantánidos.

Este fenómeno genera el "blindaje" de campo eléctrico incompleto por el orbital f y aumentos unitarios en la carga nuclear en la transición a números atómicos mayores que junto con los cationes Eu^{2+} y Ce^{4+} lo cual es fundamental para entender el comportamiento de *REE* (AIDE, M.T & AIDE, C., 2012, WALL, F. 2020). La existencia de minerales de la corteza terrestre han

permitido el desarrollo de importantes investigaciones en la reconstrucción ambiental a lo largo de la historia geológica de la Tierra hasta el presente.

Figura 2. Efecto Oddo-Harkins



4.1. Comportamiento geoquímico de las tierras raras

El estudio de la concentración de *RRE* y patrones característicos de las rocas de la corteza terrestres aplicado a la interpretación de ambientes deposicionales tiene como pioneros los trabajos de HASKIN ET AL.1966; NACE & TAYLOR,1976; TAYLOR, S. R., AND MCLENNAN, S. M.,1985, MCLENNAN, S. M., & TAYLOR, S. R, 1991 entre otros. Las concentraciones de REE en las rocas de la corteza terrestre (Tabla1)varían notablemente según la litología y su origen pero en general, la mayoría de los materiales primarios tienen composiciones de REE que oscilan entre 0,1 y 100 mg/kg (AIDE, M.T & AIDE,C.,2012) (Fig.3 y 4).

Tabla 1. Minerales que contienen tierras raras

Mineral	Formula	Content (%)			Type deposit
		Ce ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	TR ₂ O ₃	
Complex oxides					
Knopite	(Ca, Ce) (Ti, Fe) O ₃	6.81	-	-	Contact-metamorphic-magmatic
Loparite	(Na, Ce, Ca) (Ti, Nb) O ₃	31-33	-	-	Magmatic
Pyrochlore	NaCaNb ₂ O ₆	4.36-5.90	0.46	4.36-6.36	Pegmatitic
Fergusonite	(Y, Er, Ce) (Nb, Ta) O ₄	0.2-4.0	28-40	31-41	Pegmatitic (granite)
Euxenite	(Y, Ca, Ce, U, Th) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	0.4-2.4	24-28	25-30	Pegmatitic (granite)
Polycrase	(Y, Ca, Ce, U, Th) (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆	0.6-2.6	25-27	26-29	Pegmatitic (granite)
Eschynite	(Ce, Ca, Fe ²⁺ , Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆	19.50	4.53	25.0	Pegmatitic (nepheline syenite)
Priorite	(Y, Er, Ce, Ca, Fe ²⁺ , Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆	2-4.3	17-29	21-30	Pegmatitic (granite)
Samarskite	(Y, Ce, U ⁴⁺ , Fe ²⁺) (Nb, Ta) ₂ O ₆	0.9-4.2	8-17	10-19	Pegmatitic (granite)
Chlopinite	(Y, U, Fe) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	-	17.65	-	Pegmatitic (granite)
Brannerite	(U, Ca, Fe)TiO ₆	0.3-7.3	1.8-4.3	to 7.35	Pegmatitic-contact metasomatic
Simple oxides					
Uraninite	1(U, Th) O ₂ · mUO ₃ · nPbO	-	-	to 4.4	Pegmatitic (granite)
Bröggerite	(var. of uraninite -TiO ₂)	-	-	to 6.16	
Cleveite	(var. of uraninite -Tr, Th)	-	-	to 15.0	
Thorianite	(Th, U) O ₂ · PbO	to 8.04	-	to 8.04	Magmatic contact-metasomatic, auriferous
Carbonates					
Parisite	(Ce, La) ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	55-61	0.0-7.86	5.5-61.0	Pegmatitic, hydrothermal
Bastnäsite	(Ce, La)(CO ₃) F	73-76	-	-	Contact metasomatic, hydrothermal
Phosphates					
Xenotime	YPO ₄	0.9-2.1	57-68	57-68	Pegmatitic (granite)
Monazite	(Ce, La, Y, Th)PO ₄	52-74	1.1-5.0	56-75	Sand concentrates
Apatite	(Ca, Ce) ₅ (PO ₄) ₃ (F, Ce, OH)	0.7-4.9	-	-	Magmatic (nepheline syenite)
Silicates					
Yttrialite	(Y, Th, U, Fe ₂ Si ₂ O ₇)	3.8-8.2	43.4-49.3	49-51	Pegmatitic (granite)
Orthite	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	11-22.5	0.1-6.1	11-23.3	Magmatic, pegmatitic (granite)
Cyrtolite	ZrSiO ₄ · nH ₂ O (var. of zircon)	to 1.16	to 8.93	to 10.1	Pegmatitic
Rinkolite	Na ₂ Ca ₄ Ce Ti (Si ₄ O ₁₅) (F, OH) ₃	13.7-14.4	0.9-1.8	15.5-19.1	Pegmatitic (nepheline syenite)
Gadolinite	Y ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	5-32	22-50	-	Pegmatitic (granite)
Eudyalite	Na ₃ Ca Fe ₂ ZrSi ₆ O ₁₈ (OH, Cl)	to 4.26	-	-	Magmatic, pegmatitic (nepheline syenite)

Fuente :GERASIMOVSKY V.(1959)

Figura 5. Valores de tierras raras obtenidos para materiales de la corteza terrestre (rocas, suelo, sedimentos), meteoritos, efluentes derivados de la actividad minera y ríos

Element	$\mu\text{g/kg}$ (ppb) Mean CI chondrite ¹	mg/kg (ppm)							$\mu\text{g/L}$ (ppb)		ng/L (ppt)	
		Continental Crust ²	Upper Continental Crust ³	Top soils (Europe) ⁴	Soils (South China) ⁵	Peat bog soils (Sweden) ⁶	Peats (Switzerland) ⁷	Stream sediments (Europe) ⁴	Ore mine effluent (USA) ⁸	Coal mine effluent (China) ⁹	River water (Amazon) ⁸	River water (Mississippi) ¹⁰
La	234.7	30	30	25.9	7.98–57.0	1.4	1.06–3.19	41	80.4	7.77	74.0	19.7
Ce	600.3	60	64	52.2	18.3–122	2.1	1.77–5.75	83	161	19.4	212	9.67
Pr	89.1	6.7	7.1	6.02	1.72–12.2	0.44	0.22–0.72	9.22	21.2	2.78	n.d.	n.d.
Nd	452.4	27	26	22.4	6.16–40.6	0.99	0.91–3.01	36.6	92.3	13.0	127	19.9
Sm	147.1	5.3	4.5	4.28	1.21–7.76	0.20	0.18–0.61	6.91	20.3	2.98	34.5	4.5
Eu	56.0	1.3	0.88	0.851	0.19–2.36	0.032	0.031–0.096	1.15	5.95	0.87	7.90	1.11
Gd	196.6	4.0	3.8	4.2	1.32–7.14	0.16	0.17–0.47	6.32	23.8	3.78	n.d.	n.d.
Tb	36.3	0.65	0.64	0.638	0.28–1.15	0.044	0.025–0.067	0.958	3.65	0.70	n.d.	n.d.
Dy	242.7	3.8	3.5	3.58	2.01–6.29	0.14	0.15–0.43	5.4	22.0	4.06	31.4	7.56
Ho	55.6	0.8	0.80	0.716	0.34–1.16	0.033	0.031–0.083	1.09	4.43	0.87	n.d.	n.d.
Er	158.9	2.1	2.3	2.1	0.81–3.11	0.050	0.086–0.234	3.18	11.9	2.43	16.6	6.53
Tm	24.2	0.30	0.33	0.312	0.09–0.42	0.014	0.013–0.037	0.47	1.48	0.34	n.d.	n.d.
Yb	162.5	2.0	2.2	2.09	0.56–2.66	0.072	0.079–0.253	3.09	8.20	1.99	15.3	6.06
Lu	24.3	0.35	0.32	0.307	0.08–0.42	0.014	0.013–0.036	0.477	1.12	0.31	n.d.	n.d.
ΣREE	2480.7	144.3	146.37	125.594	40.32–260.77	5.689	4.633–14.660	198.865	457.73	61.28	518.7	75.03

Explanations: n.d.—not determined; Sources: ¹Anders and Grevesse (1989), ²Wedepohl (1995), ³Taylor and McLennan (1985), ⁴Salminen et al. (2005), ⁵Miao et al. (2008), ⁶Markert (1987), ⁷Krachler et al. (2003), ⁸Verplanck et al. (2001), ⁹Zhao et al. (2007), ¹⁰Goldstein and Jacobsen (1988).

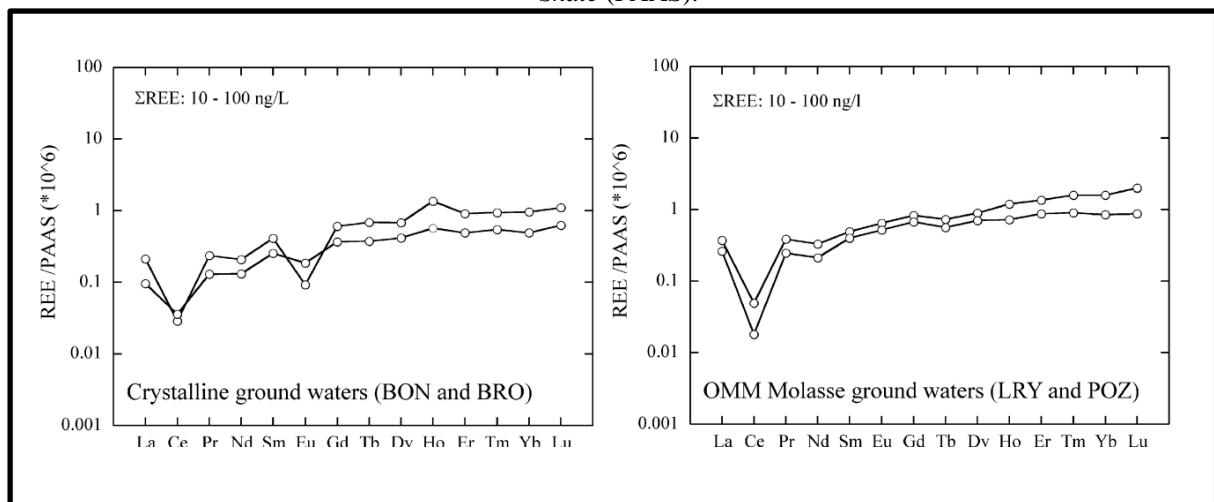
Fuente: MIGASZEWSKI, Z. M. & GALUSZKA, A (2015)

Para interpretar los datos obtenidos de tierras raras es necesario eliminar las variaciones naturales de concentraciones absolutas de tierras raras y comparar con valores estándar ya determinados para la composición media de la corteza en rocas localizadas en diferentes partes del mundo. Los valores y curvas estándar utilizados se presenta en la figura 7, se denomina de la siguientes manera : (a) World Shale Average (WSA) (PIPER, 1974; HANSKIN AND HANSKIN, 1964; WEDEPOHL, 1995); (b) North American Shale Composite (NASC) (GROMET, ET AL 1984); (c) Upper Continental Crust (UCC) (RUDNICK AND GAO, 2003); (d) *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (MCLENNAN, 1989; POURMAND ET AL., 2012) y (e) Chondrites (SCHMIDT ET AL, 1963). Según PIPER & BAU (2013) el estándar que se elija para usar debe cumplir que las concentraciones entre elementos sean similares a las muestras en estudio. En la bibliografía consultada el análisis de REE en agua subterránea los mas utilizados Chondrites y PASS.

Figura.6. Valores de normalización definidos para cada estandares

Rare Earth Element	World Shale Average [20]	N. American Shale Composite [31]	Upper Continental Crust [32-34]	Post Archean Australian Shale [35]	Average Chondrites [26]
La	41.00	31.1	30	38.2	0.32
Ce	83.00	66.7	64	79.6	0.90
Pr	10.10	7.70	7.1	8.83	0.13
Nd	38.00	27.4	26	33.9	0.57
Sm	7.50	5.59	4.5	5.55	0.21
Eu	1.61	1.18	0.88	1.08	0.074
Gd	6.35	4.90	3.8	4.66	0.31
Tb	1.23	0.85	0.64	0.774	0.051
Dy	5.50	4.17	3.5	4.68	0.30
Ho	1.34	1.02	0.8	0.991	0.074
Er	3.75	2.84	2.3	2.85	0.21
Tm	0.63	0.48	0.33	0.405	0.032
Yb	3.53	3.06	2.2	2.82	0.18
Lu	0.61	0.46	0.32	0.433	0.032

Fuente: PIPER AND BAU(2013)

Figura.7. Ejemplo de patrones de agua subterráneas normalizados por el estándar *Post-Archean Australian Shale (PAAS)*.

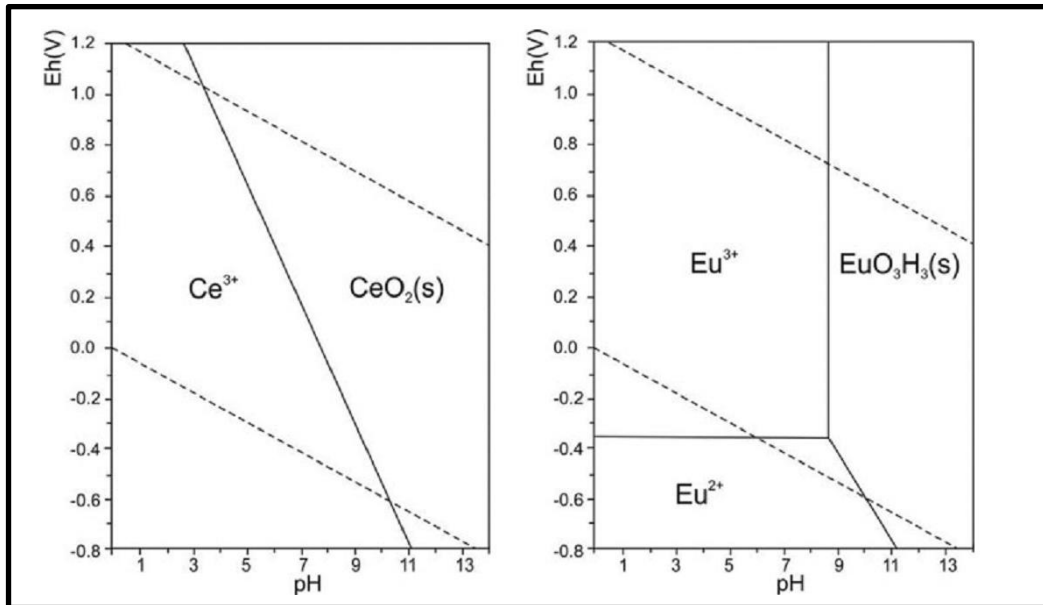
4.2. Comportamiento de las tierras raras en sistemas acuosos : agua de mar, ríos y aguas subterráneas

Los estudios vinculados a la caracterización de tierras raras en el agua y principalmente aquellos referente a la química de los océanos tiene como pioneros los trabajos de GOLDBERG, E.D (1954); GOLDBERG, E.D ET AL 1963 GOLDSCHMIDT, (1954); KRAUSKOPF, (1956); GOLDBERG ET AL (1963); TUREKIAN, (1977), además de aquellos que hacen referencia específicamente a las propiedades, concentración y distribución

de las tierras raras que permiten utilizarlos como trazadores geoquímicos y ambientales como son los trabajos de ELDERFIELD & GREAVES (1981,1982,1983); DE BAAR et al (1983, 1985 A,B,C, 1988) ; ELDERFIELD, (1988) entre otros. Según ELDERFIELD, (1988) la concentración y distribución de los REE ofrecen una visión única de la geoquímica de los elementos traza en el agua de mar debido a que su comportamiento es afectado por importantes procesos tal como la descarga de los mismos por los ríos, la atmósfera como también los fluidos hidrotermales. En lo referente específicamente al estudio de las REE en aguas subterráneas los trabajos referentes de DIA et al.,(2000), ELDERFIELD et al., (1990) JOHANNESSON et al.,(1994,1995,1996,1997,1999,2005), SHOLKOVITZ et al., (1993,1995) fueron fundamentales para el entendimiento del comportamiento de estos elementos en ambientes subterráneos. El trabajo de MIGASZEWSKI & GAŁUSZKA(2014) resume muy claramente como las condiciones ambientales tienen influencia determinan el comportamiento de los REE en los diferentes sistemas acuáticos siendo el mecanismo de fraccionamiento el proceso determinante que depende de las fases minerales disueltas o coloides presente. Este proceso es sumamente sensible a los cambios de pH del ambiente, potencial redox, salinidad y presencia de agentes quelantes como también a procesos de adsorción, absorción y complejación superficial que involucra ligandos orgánicos e inorgánicos (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), ácidos húmicos y fúlvicos además de la participación en procesos de coprecipitación con coloides y materiales en suspensión. En este sentido DIA et al.,(2000) concluye que las tierras raras son una buena "herramienta hidrogeológica" y pueden ser utilizados como trazadores ambientales no conservativos debido a su sensibilidad a los procesos químicos enumerados anteriormente que además permiten obtener la información sobre la interacción roca-agua subterránea y que el patrón que se obtenga son las "huellas dactilares" de cada dominio hidrológico a través del espacio-tiempo.

Los elementos que nos permiten interpretar mejor las condiciones redox del ambiente son Ce y Eu a través del cálculo de sus anomalías, por ser más sensibles a las condiciones de pH y Eh del medio como muestra el gráfico de la Fig.8 tomado del trabajo de MIGASZEWSKI & GAŁUSZKA(2014).

Figura 8. Diagramas de Eh y Ph



Fuente: MIGASZEWSKI & GAŁUSZKA(2014).

El Cerio (Ce) se puede encontrar naturalmente como Ce^{3+} o Ce^{4+} , en la presencia de oxígeno Ce^{3+} es parcialmente oxidado y pasa a Ce^{4+} . La anomalía se calcula utilizando la formula de LAWRENCE et al., (2006) que es la siguiente:

$$\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^* = \frac{[\text{Ce}]_{\text{SN}}}{([\text{Pr}]_{\text{SN}})^2 / [\text{Nd}]_{\text{SN}}}$$

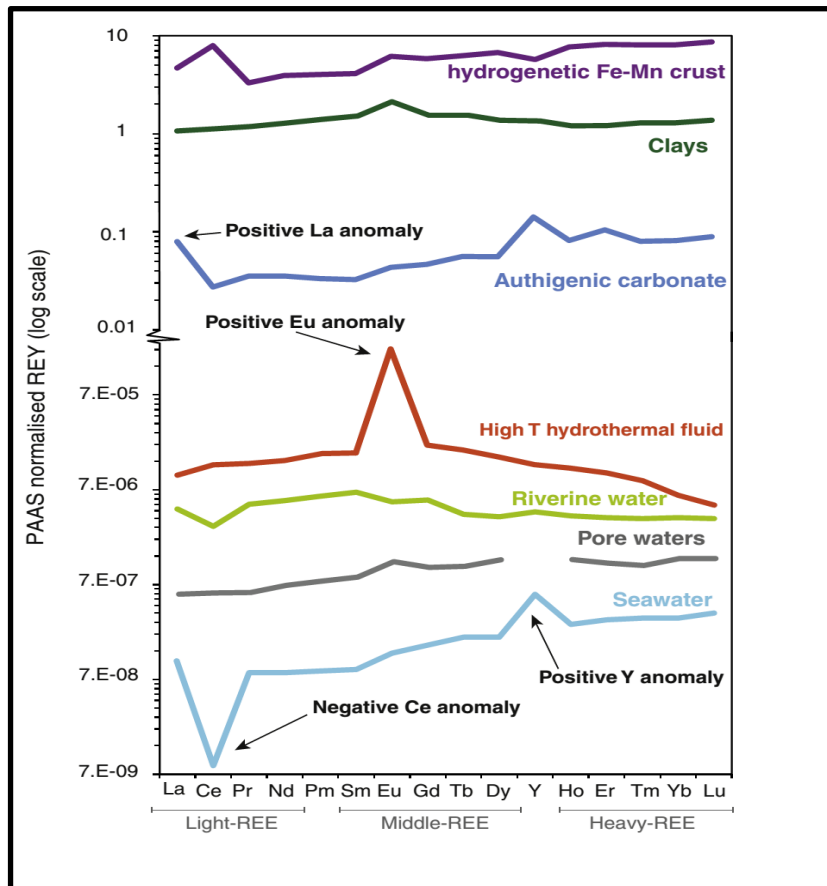
Los valores Ce/Ce^* positivos indican una mayor tendencia de Ce a permanecer o estar presente en solución frente a las tierras raras vecinas La y Pr y una ausencia para los valores negativos (WILKIN et al., 2014), estos cálculos nos permiten determinar los cambios en las condiciones redox de la columna de agua a una escala métrica.

En el caso del Europio (Eu), este se encuentra comúnmente como Eu^{+3} pero también puede ocurrir como Eu^{+2} en ambientes fuertemente reductores. La formula utilizada para determinar la anomalía de Europio es la siguiente :

$$\text{Eu}_{\text{SN}}/\text{Eu}_{\text{SN}}^* = \frac{2 * [\text{Eu}]_{\text{SN}}}{[\text{Sm}]_{\text{SN}} + [\text{Gd}]_{\text{SN}}}$$

TOSTEVIN, R. et al (2016) presenta un gráfico de patrones de tierras raras y anomalías Eu y Ce en diferentes materiales y sistemas acusos como muestra la figura 9.

Figura 9. Patrones de Tierras Raras para diferentes materiales y sistemas acuosos



Fuente TOSTEVIN,R.et al (2016)

En este gráfico se observa claramente que la mayor anomalía del Eu es característica de fluidos hidrotermales, que las aguas de los ríos presentan un patrón mas o menos "plano" con una suave anomalía en Ce. El agua de mar presenta un patrón característico con una importante anomalía de Ce con un aumento progresivo de *MREE* y *HREE* además de una significativa anomalía en Y.

El agua vinculada a los poros tiene un patrón "plano" pero con un sutil aumento hacia las *HREE*. Es importante tener en cuenta el rol que juegan en el fraccionamiento de las tierras raras las fases minerales presentes en el agua, el trabajo MIGASZEWSKI & GALUSZKA(2014) se resumen muy bien este asunto del cual se desprende lo siguiente:

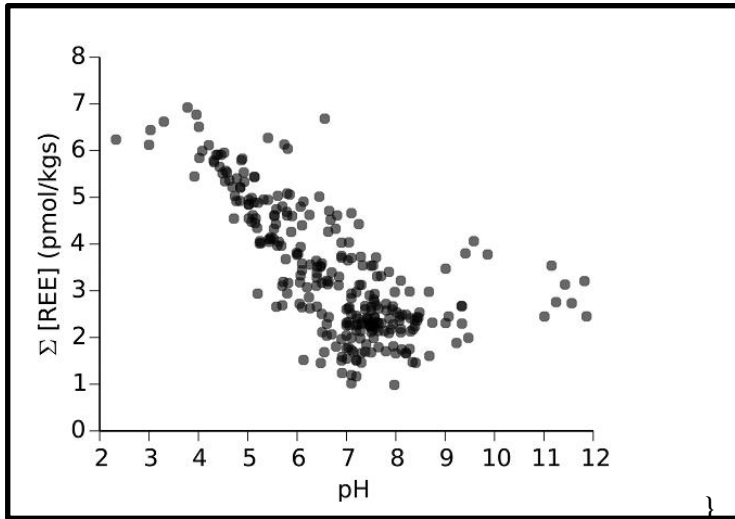
- los óxidos e oxihidróxidos de Fe-Mn (ferrihydrite, goethite, pyrolusite, cryptomelane, birnessite, rancieite) la tendencia es un enriquecimiento en *MREE*

- las arcillas (smectites, mixedlayered smectites/illites, kaolinites, and halloysites) en fase coloides en *LREE* y tiene un rol importante en las reacciones de adsorción-desorción y es controlada por la capacidad de troca cationica que depende del tipo de arcilla.
- las *HREE* se elimina de la fuente de origen por solución y reacciones de complejación debido a la presencia de ligandos inorganico y/o orgánicos
- las especies adsorbidas en partículas coloidales es la forma que predomina el transporte de *LRRE* en el agua de los ríos en condiciones de pH en el entorno de neutras mientras que las *HREE* en complejos que inhiben la adsorción de estas especies.
- la presencia de complejos carbonaticos también puede mostrar enriquecimiento en *MREE* en condiciones de pH de neutros a altos. Tambien se debe tener en cuenta que los complejos de carbonato y fluoruro muestran un aumento constante de las constantes de estabilidad de las *REE* a medida que crece el un número atómico.
- la presencia de materia orgánica disuelta como carbono orgánico disuelto o DOC favorece la formación de complejos ligandos y que favorece la complejación de *LREE* a diferencia de los aniones bicarbonatos que prefieren la complejación de *HREE*

En lo que se refiere específicamente al comportamiento en aguas subterráneas el trabajo de NOACK, et al (2014) presenta una revisión y análisis estadístico del comportamiento de las tierras raras en diferentes categorías de aguas subterránea ácidas, salobres y frescas. En lo que se refiere al comportamiento de las tierras raras vs pH determino que este último es un factor que ejerce un importante control y se comporta como una variable independiente a la hora de determinar la concentración de tierras raras disueltas en el agua (Fig.10) Esta relación se presenta por el autor en el grafico de la Fig.7, que le permite determinar que las aguas más ácidas contienen mayor concentración de tierras raras ya sea por acidificación producto de procesos de meteorización o por enriquecimiento de tierras raras en fuente ácida. También confirma que las tierras raras tienden a disminuir de las soluciones cuando estas tienden ser mas basicas y neutras ante la presencia de fases minerales del tipo oxido o arcilla que favorecen la adsorción como tambien por coprecipitación con carbonatos en los cuales tiene a sustituir el Ca

debido a que poseen radios atomicos similares. Esta propiedad determina que se formen carbonatos progresivamente mas fuertes y complejos de bicarbonato a medida que crece el número atómico

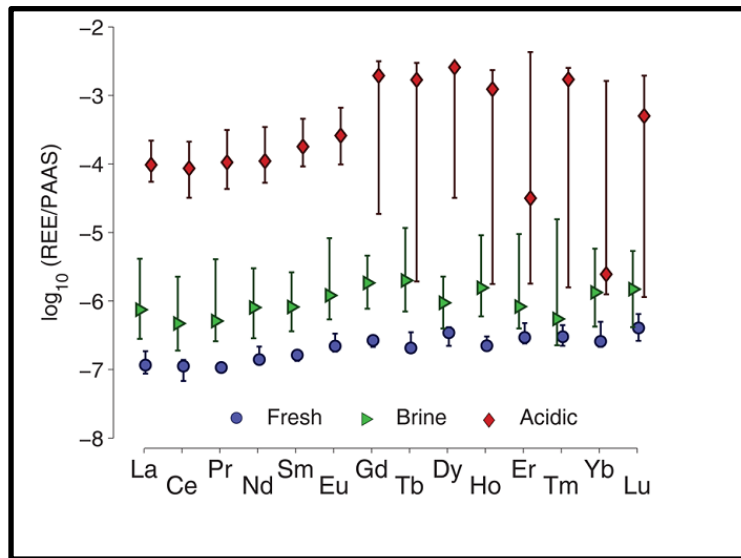
Figura.10. Relación concentración de tierras raras vs pH



Fuente: NOACK, et al(2014)

En este mismo trabajo de NOACK, et al (2014) tambien se presenta el análisis estadístico de las centraciones de tierras raras según los tres tipos de agua subterránea que se vienen analizando. En la figura 8 se prsenta gráfico de las concentraciones medias de las tierras raras normalizadas usando *Post-Archaean Average Shale (PAAS)* donde se observa el patron de concentraciones caracteristicos para cada tipo de agua subterraneas sean acidas, salobres o frescas.

Figura.11. Análisis estadístico de las concentraciones de las tierras raras según los tres tipos de agua subterránea

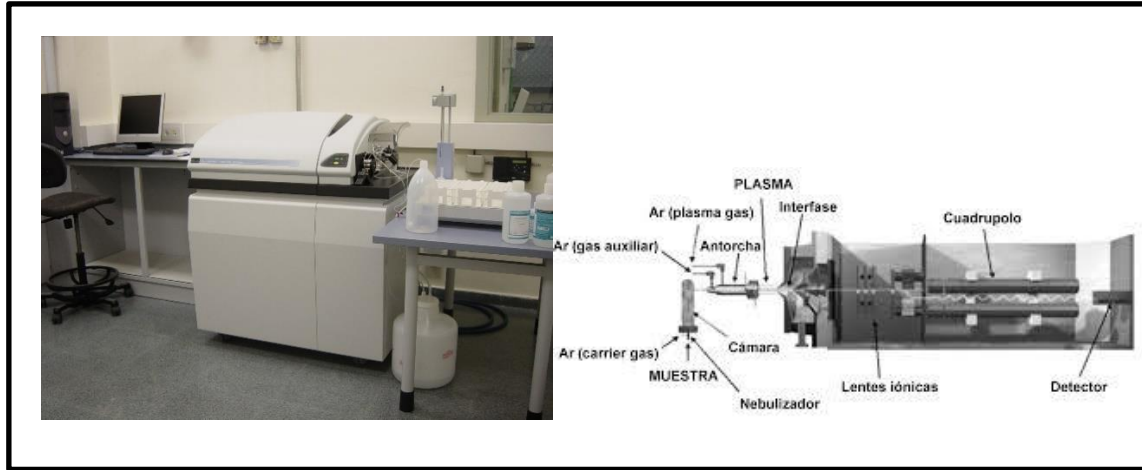


Fuente NOACK, et al.(2014)

4.3. Técnica Analítica

La técnica analítica que se utiliza para determinar las tierras raras en sistemas acuosos es la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente ICP-MS. Este instrumento es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico). Un ejemplo del equipamiento se observa en la figura 12.

Figura 12. Ejemplo de la imagen externa y sistema interno del equipamiento ICP-MS



4.4. Aplicaciones del estudios de patrones de tierras raras vinculados a la hidrogeología

En este capítulo vamos a tomar dos artículos como referencia en el uso de las tierras raras como una herramienta y trazadores ambientales en los siguientes tópicos vinculados al agua subterránea:

- Determinación del sistema de flujo
- Contaminación

4.4.1. Estudio de caso : Determinación del sistema de flujo en aguas subterráneas

Para desarrollar el tema de la aplicación de uso de tierras raras como una herramienta para la determinación del sistema de flujo se eligió el trabajo que se muestra en la siguiente figura (Fig.14) :

Figura.14. Cartula del artículo SALINAS y REYES & ORTEGA GUERRERO (2019)



Se selecciono este trabajo por abordar el tema de las tierras raras en un contexto regional que además involucra la interacción de dos tipos de acuíferos uno fisurado y granular en dos provincias geológicas del centro de México: la Mesa Central (MC) y la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM).

El área total del estudio abarca 4600km² y se localiza en el límite de dos provincias fisiográficas cada una con las siguientes unidades geológicas características :

- **Mesa Central** : se reconocen rocas sedimentarias de origen marino del Jurásico Tardío al Cretácico Temprano, rocas continentales del fluviales-lacustres, depósitos aluviales y rocas volcánicas volcánicas todas ellas de edades Cenozoicas que recubren

discordantemente los depósitos mesozoicos. Además de ignimbritas y rolitas del Oligoceno.

- Faja Volcánica Transmexica: corresponde al arco volcánico actual originado por la subducción de la palca de Cocos y Rivera bajo la placa Norteamericana a partir del Mioceno Temprano. Las rocas que predominan son basaltos y andesitas del Mioceno tardío al Plioceno tardío. También se reconocen depósitos sedimentarios de origen fluvial-lacustre y aluvionales del Oligoceno al Cuaternario asociados al rellenos de las fosas tectónicas de la zona asociadas a los bajos topográficos.

Desde el punto de vista hidrogeológico en el área de estudio se definen dos sistemas acuíferos, uno fracturado y otro granular cuyas características:

- Acuífero granular: depósitos fluviales-lacustres del Oligoceno y aluviones cuaternarios. Conductividad hidráulica $2.3 \times 10^{-5} \text{m/s}$
- Acuífero fisurado: las unidades volcánicas fuertemente fracturadas (ignimbritas, andesitas, basaltos). La conductividad hidráulica fue definida para las rolitas $1 \times 10^{-5} \text{m/s}$

Para esta zona también se define un basamento hidrogeológico conformado por los depósitos de origen marino y los basaltos de edades Mesozoicas, caracterizándose por una menor conductividad hidráulica

La metodología utilizada consistió en las siguientes etapas :

a) Muestras de agua subterránea:

- Se recolectó información del muestreo de aguas realizado en el año 2000 correspondiente a 91 pozos y un total de 94 muestras.
- Las muestras para análisis de cationes y elementos traza fueron acidificadas hasta un pH de 2 mediante la adición de HNO_3 de alta pureza.

b) Muestras de rocas :

- Se recopiló antecedentes de datos de tierras raras en la litologías representadas en los acuíferos y se utilizó el programa R para seleccionar las muestras más representativas.
- Se tomaron dos muestras de campo nuevas correspondiente a las ignimbritas

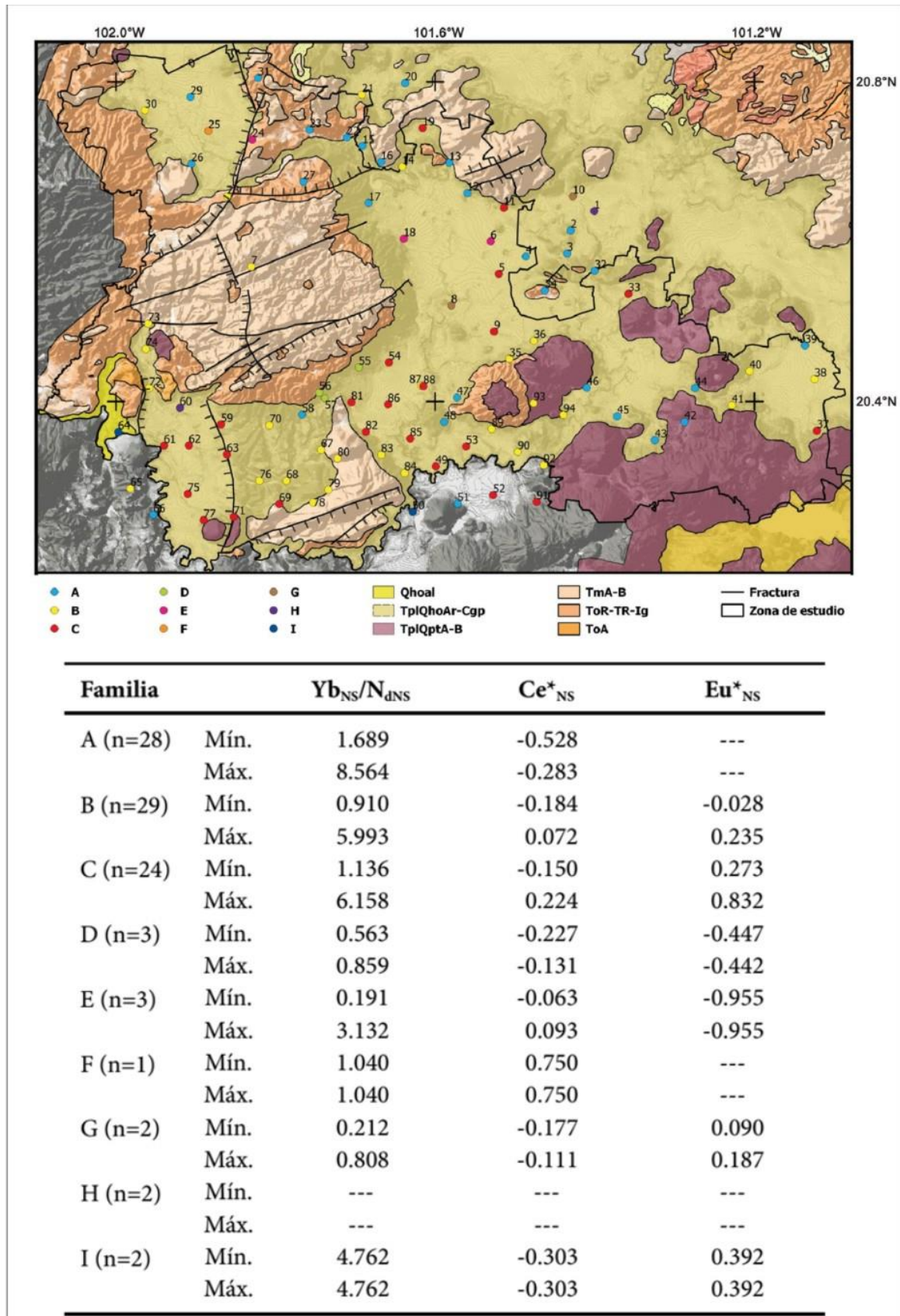
c) Cálculos

Las concentraciones de tierras raras en las rocas fueron normalizadas con respecto al estándar Condrita (SUN & MCDONOUGH, 1989), para el agua subterránea y los valores promedio de tierras raras se normalizo utilizando *Post-Archaean Average Shale (PAAS)*. Estas normalizaciones les permitieron determinar el grado de diferenciación de las aguas respecto a la corteza, y en el segundo, se identificaron patrones de tierras raras en agua y roca.

Se realizo el cálculo de las anomalías de Ce y Eu utilizando los valores normalizados por *Post-Archaean Average Shale (PAAS)*. El fraccionamiento de *LRRE* y *HREE* fue calculado a partir de la relación Yb_{NS}/Nd_{NS}

b) Interpretación de los datos

Los resultados se graficaron y se obtuvieron los diagramas de concentraciones y patrones de REE para las 94 muestras de agua subterraanea estudiadas . A partir de los patrones de tierras raras se clasificaron las aguas en 7 grupos (A, B, C,D, E,F) según : (a) las anomalías de Eu y Ce y (b) la relación Yb_{NS}/Nd_{NS} (Fig.15)

Figura 15. Clasificación y localización geográfica en familias según las anomalías de Ce., Eu y $\text{Yb}_{\text{NS}}/\text{Nd}_{\text{NS}}$ 

Fuente :SALINAS Y REYES & ORTEGA GUERRERO.(2019)

(a) Caracterización del agua subterránea según las anomalías de Ce y Eu

- Ce

Como ya fue abordado en la sección 4.2 de este trabajo el Ce se puede encontrar como Ce^{3+} o Ce^{4+} que forma una especie insoluble CeO_2 en el medio acuoso dependiendo de las características de pH y Eh del mismo. Para las muestras de este trabajo no se midieron los valores de Eh y se utiliza como referencia los diagramas ya existentes en la literatura (Fig.8) Estos diagramas determinan un rango de Eh amplio para las aguas subterráneas entorno de -0.2 a 0.6 V. En este sentido los autores determinan que a partir de los diagramas anteriores la especie dominante para las condiciones de pH y Eh de las aguas subterráneas en estudio es Ce^{3+} y a partir de esta afirmación interpretan los valores de Ce negativos.

La primera interpretación se basa en que los valores negativos acompañados por un enriquecimiento de *HREE* son comunes en rocas y sedimentos de origen marino según varios de los estudios de referencias como los que fueron citados en la sección 4.2.

De las 7 familias de aguas subterráneas la denominada como A (Fig.) es la que presenta una anomalía negativa en Ce más pronunciada lo cual lleva a suponer que por el contexto geológico asociado a este conjunto de muestras, la circulación de agua subterránea sería a través de las rocas carbonáticas de la unidad Jurásica-Cretácica. Esta unidad se localiza a profundidades de aproximadamente 300 metros y estaría confirmando la existencia de un flujo ascendente desde este acuífero al fissurado y granular hasta el momento no confirmado.

Además de los autores reafirman esta hipótesis a partir de (a) la posición espacial de las muestras que presentan anomalía negativa de Ce que se encuentran próximas a la zona de recarga que se caracterizan por presentar un potencial de oxidación-reducción negativo; (b) la falta de anomalías tanto positivas como negativas de Eu debido a la interacción del agua subterránea con el material de relleno de la cuenca y de las unidades volcánicas y por último (c) el fuerte fraccionamiento de *HREE/LREE* característico de rocas de origen marino.

- Eu

Sobre esta anomalía los autores parten de que las anomalías positivas y negativas de Eu muchas veces se asocian a la incorporación de Eu^{2+} en las plagioclasas cálcicas debido a la relación carga/radio el Eu^{2+} puede sustituir el Ca en la estructura cristalina. Para las litologías representadas en el área los valores negativos de Eu se han determinado para las rocas félsicas y las positivas para las rocas de composición intermedias a máfica.

Los valores de negativos de Eu en las muestras de agua subterránea están representados en tres familias D, E y F que se interpretan que son producto de la interacción de las aguas con las rocas félsicas. Esta posibilidad se reafirma debido a la localización geográfica del muestreo del agua subterránea en el entorno de la zona de recarga donde se define una secuencia gruesa de ignimbritas y riolitas.

Para los valores positivos están vinculados con el acuífero granular y discute el origen a partir de dos interpretaciones (a) estar asociado a la meteorización de las plagioclasas presentes en las rocas máficas intercaladas y los sedimentos clásticos que rellenan la cuenca continental definida para la zona y (b) las aguas en esta zona podrían ser más reductoras y permitiría extraer más fácilmente el Eu^{3+} de las rocas máficas. Estas posibilidades están en discusión debido a que no se conoce la composición mineralógica de los sedimentos clásticos como tampoco de tiene valores del Eh para esas aguas. En este sentido la anomalía de Eu se interpreta en base a datos de anomalías positivas en otros sitios donde sí se vincula directamente como producto de la interacción del agua con rocas de composición máfica. Para la zona son necesario más estudios mineralógicos y mediciones de Eh.

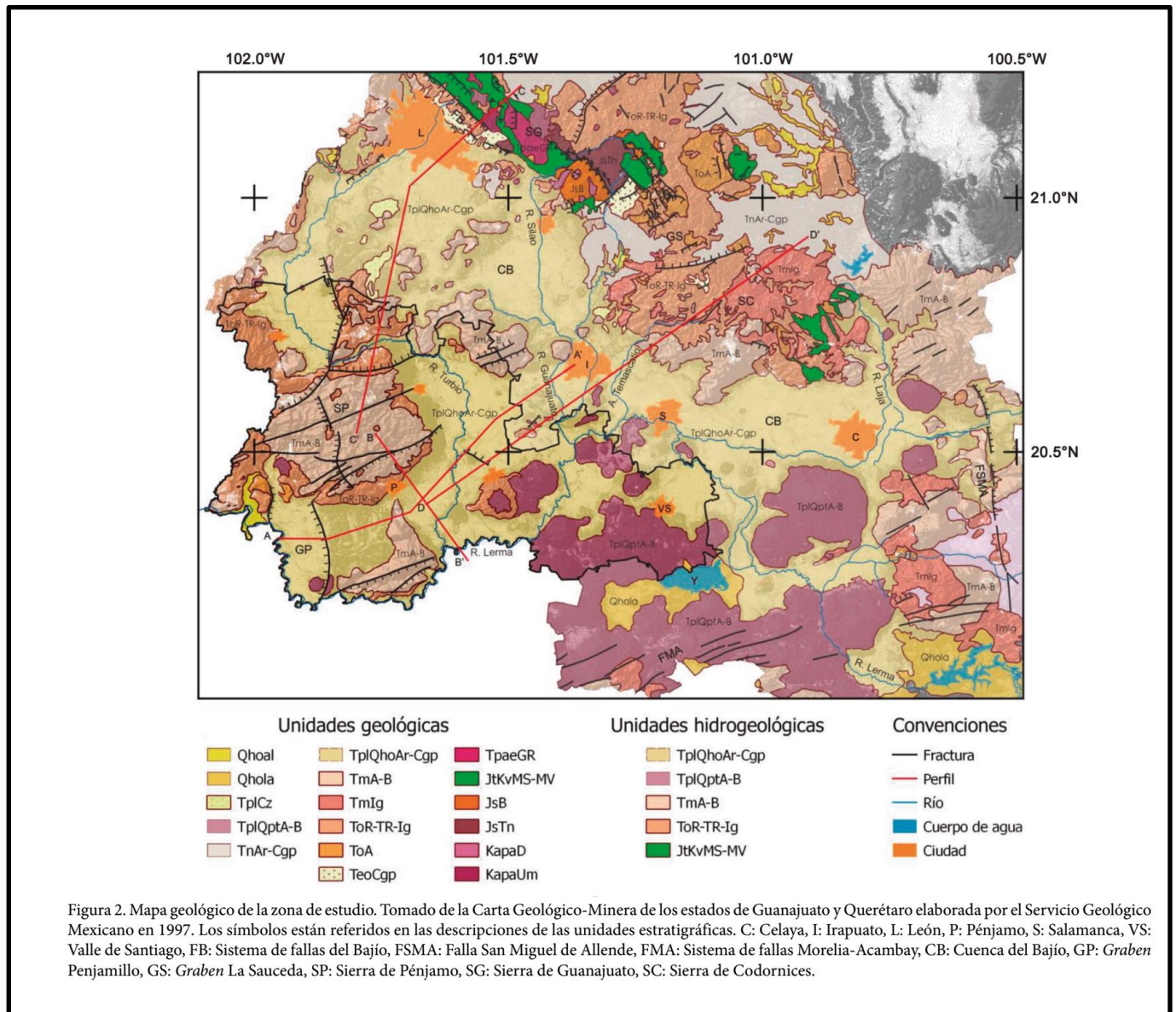
- Relación *HRRE/LREE*

En lo que se refiere a la relación de *HRRE/LREE* que es directamente relacionada a los procesos de fraccionamiento de las tierras raras que dependen de parámetros como el pH como ya fue abordado en la sección 4.2 de este trabajo. Determinan que la relación $\text{Yb}_{\text{NS}}/\text{Nd}_{\text{NS}}$ y la pendiente representan un enriquecimiento de los *HREE* relativo a los *LREE* y que esto puede ser explicado a partir de la complejación de las tierras raras disueltas en el agua subterránea, aguas con pH mayores 7 los *HREE* forman una mayor cantidad de bicarbonatos y una menor proporción de carbonatos que los *LREE*. Afirman que el

b) Interpretación de los datos y sistemas de flujo del agua subterránea

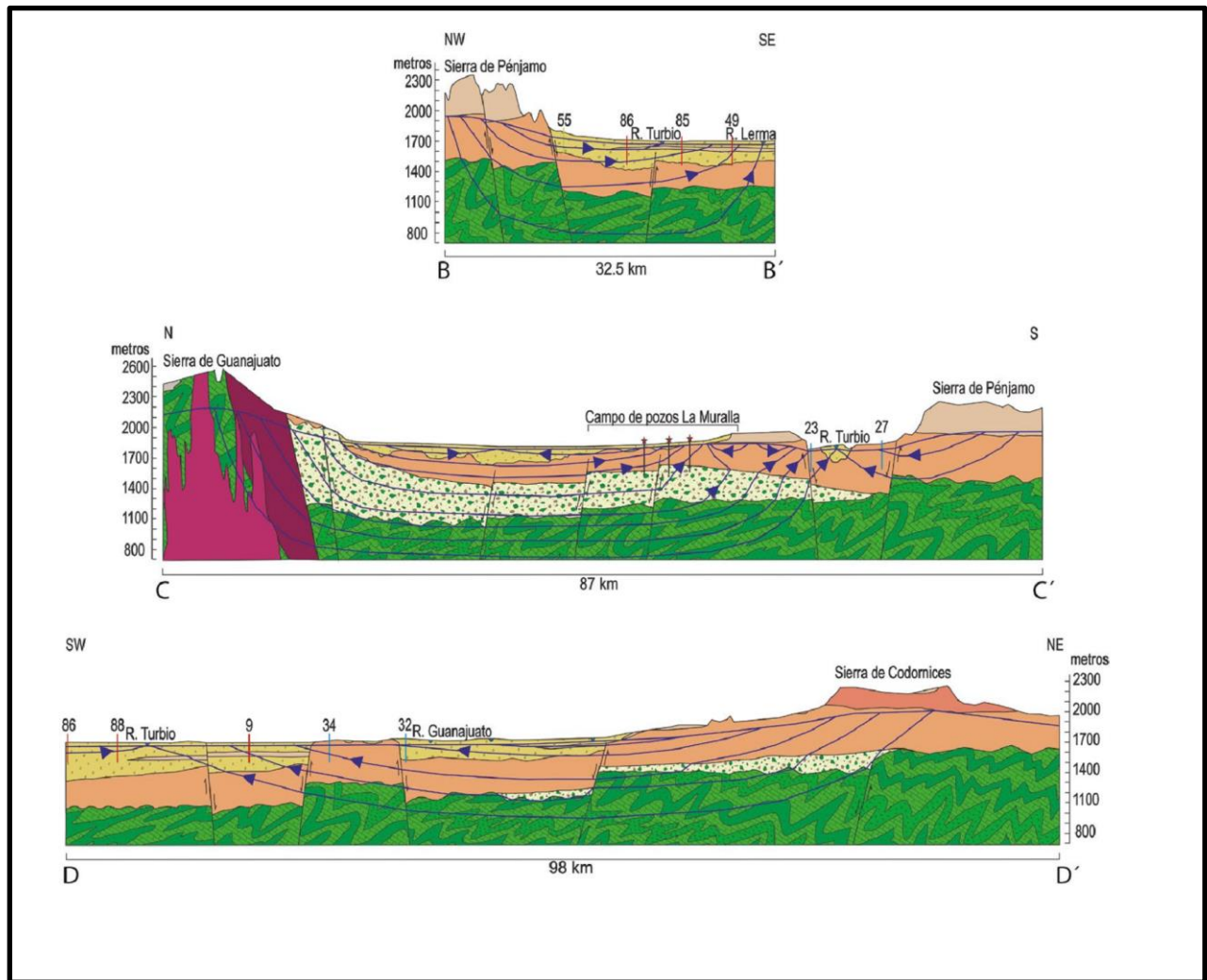
A partir del análisis de los datos expuesto anteriormente los autores presentan um modelo conceptual del funcionamiento del agua subterránea de três secciones del área de estudio (Fig. a partir de la interpretaciones de los patrones de tierras raras (Fig.16 y 17)

Figura.16. Mapa geológico de la zona de estudio con las secciones relevadas



Fuente: Salinas y Reyes & Ortega Guerrero(2019)

Figura.17. Secciones geológicas con el modelo de flujo del agua subterránea



Fuente :SALINAS Y REYES & ORTEGA GUERRERO (2019)

En este modelo conceptual definen sistemas de flujos considerando las anomalías de Ce, Eu, contenidos totales de tierras raras, concentraciones de Li^+ y variaciones en las temperaturas de las aguas subterráneas. Em función de la combinación e interpretación de estos datos para cada familia de aguas ya definidas y el comportamiento de algunas muestras puntuales se determinan três sistemas de flujo:

Sistema de flujo Regional: definido a partir de las familias de aguas A e I (Fig.15) localizadas en las proximidades de las zonas de descarga y representadas en las secciones C-C' y D-D' de la figura 17.

- La familia A se caracteriza por una anomalías negativa en Ce y bajos contenidos en REE lo que para los autores estaría indicando un flujo de tipo regional con interacción con las rocas de origen marino de la secuencia volcano sedimentaria. En tanto los

valores bajos de Li^+ entorno de 0.015 a 0.13 mg/l y de temperatura entre 20 y 34°C en varias muestras de la familia A no estarían acompañando la teoría de ese flujo regional pero esto sería consecuencia de la mezcla de aguas mas someras durante el bombeo, ya que los valores altos de Li^+ (0.29mg/L) y temperatura de 47°C determinados para una muestra de esta misma familia si estarían confirmando un largo recorrido del flujo que circula a gran profundidad según las interpretaciones dadas en otros estudios para la zona citada por los autores.

- La familia I presentan una anomalía negativa de Ce, la cual se interpreta que es debida a la circulación profunda a través de las rocas de la secuencia volcano- sedimentaria y la presencia de una importante anomalía positiva de Eu se considera como consecuencia de la interacción del agua con el relleno volcano-clastico de la cuenca. El contenido de REE de hasta 439pmol/kg, las bajas temperaturas entorno a los 20-22°C y bajo contenido en Li^+ (0.025 a 0.047 mg/L) los autores lo interpretan como producto de la mezcla de aguas subterráneas mas someras que circulan a través de los flujos locales.
- Muestra 35 de la familia B, esta muestra puntual presenta temperaturas altas (56°C), altas concentraciones en Li^+ , bajo contenido en tierras raras y fuerte fraccionamiento de $\text{Yb}_{\text{Ns}}/\text{Nd}_{\text{Ns}}$. Estos datos son interpretados como evidencia de una circulación profunda y largas distancias de recorrido. También, se hace referencia al patrón de tierras raras como un indicador de interacción con rocas intermedias a maficas lo que apoya el movimiento ascendente de estas aguas.

Sistema de flujo intermedio

Este sistema se determino a partir de las muestras de la familia B, C y algunas muestras puntuales de las familias E y F. Las mismas presentan un contenido bajo en tierras raras entre 50 a 393 pmol/kg, alto fraccionamiento de $\text{Yb}_{\text{Ns}}/\text{Nd}_{\text{Ns}}$ de hasta 4.5, temperaturas bajas entre 22 y 28°C y concentraciones entre 0.01 y 0.41 mg/L de Li^+ . Este conjunto de datos se interpretan como la evidencia de una circulación considerablemente alta por parte del agua subterránea pero no profunda debido a las litologías con las cuales interactúan como las rocas félsicas, basaltos, andesitas y los depósitos fluviales-lacustres que rellenan la cuenca. No obstante existen dos muestras una de la familia E y otra de la F que estarían marcando una circulación un poco mas profunda y mas interacción con rocas félsicas. Esta interpretación se

realiza em base a las elevadas copncentraciones de tierras raras y la anomalia negativa en Eu, los rangos de temperatura y concentración de Li^+ son similares a las anteriores.

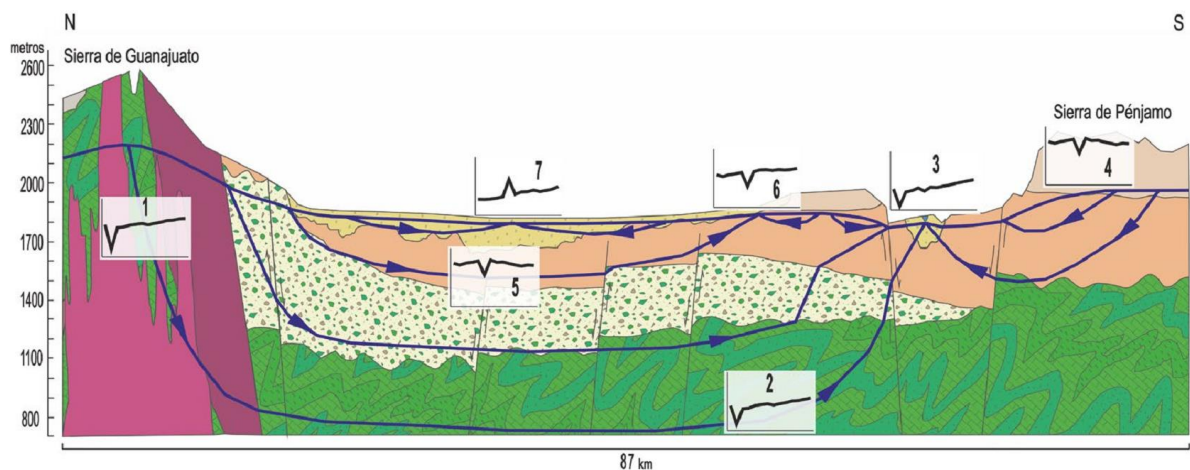
Sistema de flujos locales

Este sistema de flujos esta representando por las familias D,B y C (Fig.15 y presentan valores que indican circulación de flujos relativamente cortos. Se caracterizan por temperaturas bajas entre 23 y 32°C , contenidos de Li entre 0.01 y 0.32 mg/L y concentraciones altas de tierras raras entorno de 564 pmol/kgr . Estos rango de tierras raras se consideran los esperados para aguas que interactuan con los basaltos y andesitas de la faja volvanica y depósitos de relleno de la cuenca. Tambien se cuenta con la información de dos muestras de la familia e y uma de la D que se caracterizan por bajas concentraciones em Li^+ entre 0.01 y 0.08 mg/L y muy altos contenidos em REE entre 996 y 12577 pmol/kr que estarían indicando uma interacción temprana com las rocas de y una corta longitud de circulación del flujo de agua.

d) Modelo de Sistema de Flujos y patrones de tierras raras

En la figura 18 se observa el modelo del sistema de flujos del agua subterrânea que se obtuvo a través de la intepretación de los patrones de tierras raras y análisis de los patrones físico-químicos del agua subterrânea para los acuíferos definidos en la región.

Figura.18. Esquema general del modelo de flujo de agua subetrranea y sus patrones de tierras raras característicos en los diferentes niveles hidroestratigráficos



Fuente : SALINAS Y REYES & ORTEGA GUERRERO.(2019)

A modo de resumen se puede decir que se reconocieron 7 patrones de tierras raras con las siguientes características :

- Patrón 1 : Presenta un contenido relativamente alto de tierras raras con una marcada anomalía en Ce y un alto fraccionamiento de *HREE/LREE*
- Patrón 2: también presenta una importante anomalía en Ce, aumenta el fraccionamiento de *HREE/LREE* y disminuye la concentración de tierras raras
- Patrón 3: se mantienen la anomalía en Ce , una suave anomalía positiva en Eu por mezcla de aguas, alto fraccionamiento de *HREE/LREE* y baja muy baja concentración en tierras raras
- Patrón 4: alta concentración en tierras raras una marcada anomalía negativa en Eu y un fraccionamiento bajo de *HREE/LREE*
- Patrón 5: una alta concentración en tierras raras, también presenta una marcada anomalía negativa en Eu y fraccionamiento bajo de *HREE/LREE*
- Patrón 6: alta concentración de tierras raras , continua una evidente anomalía negativa de Eu y muy bajo fraccionamiento de *HREE/LREE*.
- Patrón 7: concentración baja de tierras raras, una importante anomalía de Eu y elevado fraccionamiento de *HREE/LREE* que se asocia a la presencia de arcillas,

Los autores concluyen que las familias de aguas subterráneas adquieren su patrón de tierras raras a partir de la interacción con las rocas de los dos acuíferos más importantes de la región y la interacción con las rocas marinas de la secuencia volcánico-clástica de edad Cretácica y que conforman el "basamento hidrogeológico" caracterizándose por una menor conductividad hidráulica menor a los acuíferos fracturado y granular definidos en la región. Esta interacción de los flujos con las diferentes litologías sugiere la continuidad hidráulica entre ellos a partir de fallas y fracturas conectadas a profundidades mayores a los 1000. Remarcan la importancia de este trabajo por su consistencia con el modelo de Sistemas de Flujos Gravitacionales propuesto por J. TÓTH & A. FREEZE en la década de los sesenta y su importancia para la Gestión de acuíferos.

4.4.2. Estudio de caso : Modelo conceptual de la contaminación por tierras raras

Como ejemplo de caso para el estudio de contaminación se optó por el trabajo de revisión titulado “*Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high technology rare earth elements as emerging contaminants*” de GWENZI, W et al (2018) (fig.19)

Figura 19. Caratula del artículo de GWENZI, W et al (2018)

Science of the Total Environment 636 (2018) 299–313

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Review

Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants

Willis Gwenzi^{a,*}, Lynda Mangori^b, Concilia Danha^b, Nhamo Chaukura^c, Nothando Dunjana^d, Edmond Sanganyado^e

^a Biosystems and Environmental Engineering Research Group, Department of Soil Science and Agricultural Engineering, University of Zimbabwe, P.O. Box MP167, Mt. Pleasant, Harare, Zimbabwe

^b Department of Environmental Sciences and Technology, School of Agricultural Sciences, Chinhoyi University of Technology, Private Bag 7724, Chinhoyi, Zimbabwe

^c Nanotechnology and Water Sustainability Research Unit, College of Science, Engineering and Technology, University of South Africa, Johannesburg, South Africa

^d Department of Soil Science, Marondera University of Agricultural Sciences and Technology, P. Bag 35, Marondera, Zimbabwe

^e Marine Biology Institute, Shantou University, Shantou, Guangdong Province, China 515063

HIGHLIGHTS

- Various routes transfer rare earth elements (REEs) from sources into the environment.
- Multiple intake routes and risk factors predispose human health to REEs.
- Several human and ecological health effects of REEs are well-documented.
- A conceptual framework and interventions to reduce the health risks are highlighted.
- Source partitioning, behaviour, ecotoxicology and epidemiology remain under-studied.

GRAPHICAL ABSTRACT

KEY:
A-E: REE sources
1-10: Transfer route
[1]-[10]: Risk/impact points
Red star: Risk/Impact

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 January 2018
Received in revised form 15 April 2018
Accepted 17 April 2018
Available online 27 April 2018

Editor: Mae Mae Sexauer Gustin

Keywords:
Cerium
Ecotoxicology
Europium
Gadolinium
Lanthanides

ABSTRACT

Recent studies show that high-technology rare earth elements (REEs) of anthropogenic origin occur in the environment including in aquatic systems, suggesting REEs are contaminants of emerging concern. However, compared to organic contaminants, there is a lack of comprehensive reviews on the anthropogenic sources, environmental behaviour, and public and ecological health risks of REEs. The current review aims to: (1) identify anthropogenic sources, transfer mechanisms, and environmental behaviour of REEs; (2) highlight the human and ecological health risks of REEs and propose mitigation measures; and (3) identify knowledge gaps and future research directions. Out of the 17 REEs, La, Gd, Ce and Eu are the most studied. The main sources of anthropogenic REE include; medical facilities, petroleum refining, mining and technology industries, fertilizers, livestock feeds, and electronic wastes and recycling plants. REEs are mobilized and transported in the environment by hydrological and wind-driven processes. Ecotoxicological effects include reduced plant growth, function and nutritional quality, genotoxicity and neurotoxicity in animals, trophic bioaccumulation, chronic and acute toxicities in soil organisms. Human exposure to REEs occurs via ingestion of contaminated water and food, inhalation, and direct intake during medical administration. REEs have been detected in human hair, nails, and biofluids. In humans, REEs cause nephrogenic systemic fibrosis and severe damage to nephrological systems associated with Gd-

* Corresponding author.

E-mail addresses: wgwenzi@agric.uz.ac.zw, wgwenzi@yahoo.co.uk (W. Gwenzi).

En este trabajo se abordan los elementos traza desde su potencial altamente contaminante de los ecosistemas com alto riesgo para la salud humana. Este nuevo enfoque es debido a que los elementos traza son la materia prima para la generación de componentes de equipos de alta tecnología como tambien de uso cotidiando como los celulares, computadoras entre otros como muestra la figura 20 y 21.

Figura 20. Principales aplicaciones de los elementos tierras raras.

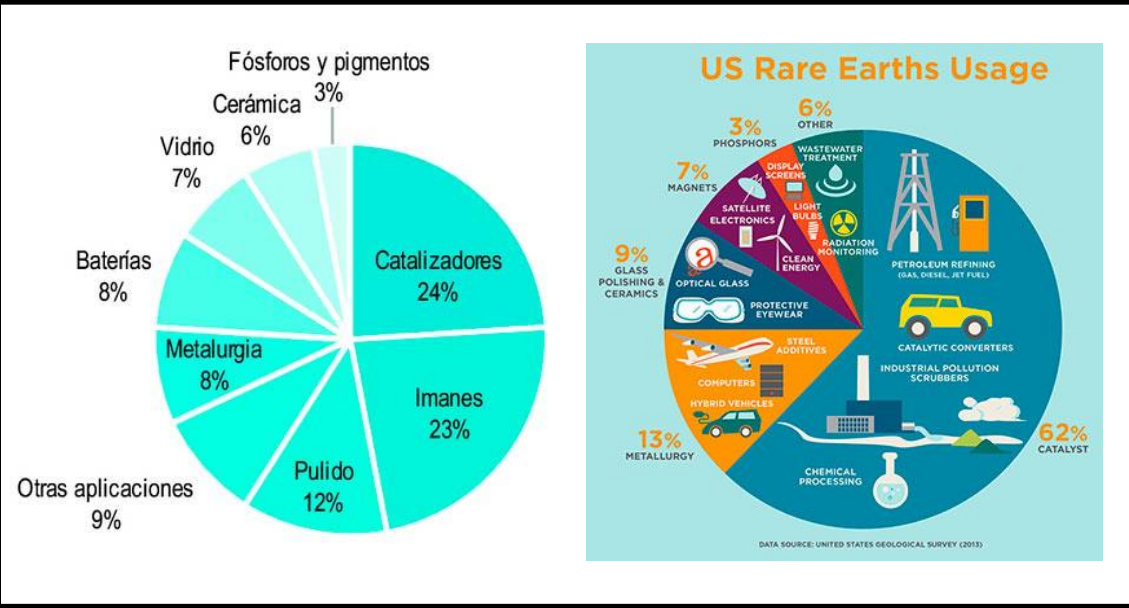


Figura 21. Ejemplo de la aplicación de los diferentes elementos que definen las tierras raras

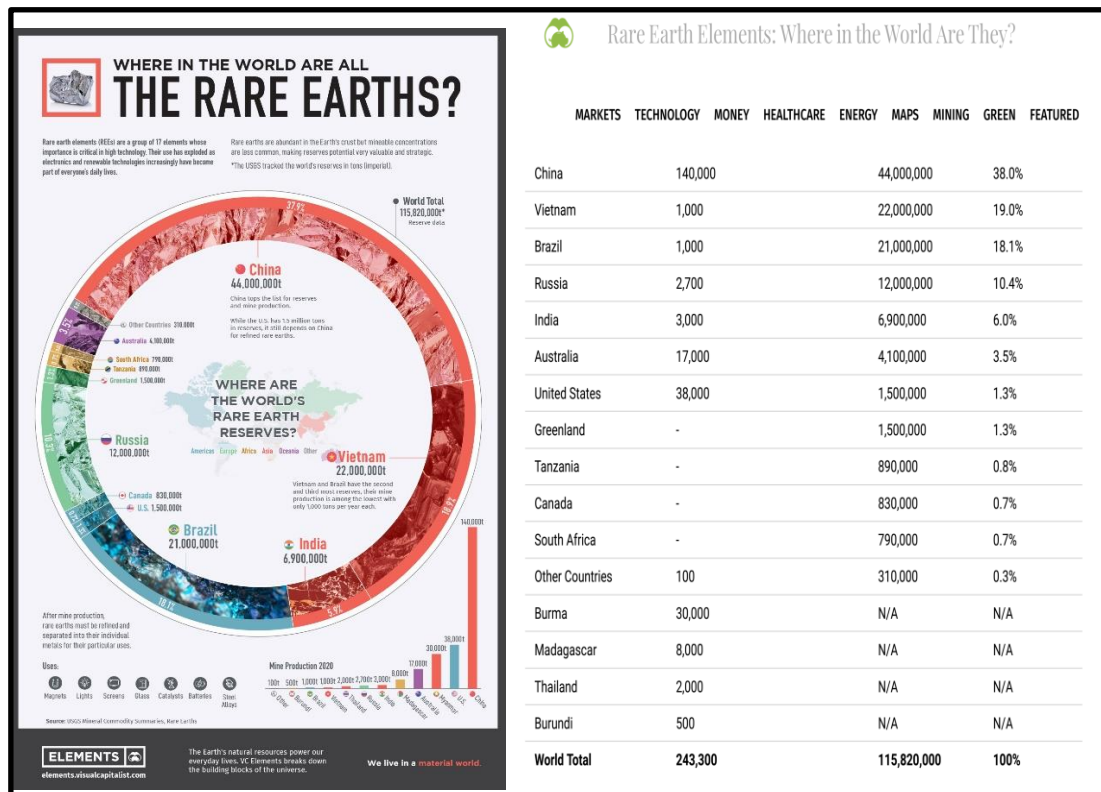
Table 1
A summary of high-technology industrial applications of rare earth elements (REEs).

REE	Main application	References
Eu, Tb, Gd, Ce Yb, Er	Flat screen display Optical fibres	Resende and Morais, 2010; Humphries, 2012 Eliseeva and Bünzli, 2011
La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Er, Y	Alloys Fibre optics	Stegen, 2015; Paulick and Machacek, 2017 Eliseeva and Bünzli, 2011
Nd, Pr, Dy, Tb	Medical imaging	Xie et al., 2014; Stegen, 2015
Pr, Nd, Gd, Tb, Dy	Permanent magnets	Eliseeva and Bünzli, 2011; Dent, 2012; Haque et al., 2014; Xie et al., 2014; Stegen, 2015
La, Ce, Pr, Nd	Auto catalysts	Navarro and Zhao, 2014
La, Ce	Petroleum refining	Navarro and Zhao, 2014
La, Ce, Pr, Nd, Y	Ceramics, glass additives	Stegen, 2015
La, Ce, Eu, Gd, Tb, Y	Phosphors	Hurst, 2010; Eliseeva and Bünzli, 2011; Humphries, 2012; Navarro and Zhao, 2014; Stegen, 2015; Tan et al., 2015
La, Ce, Pr	Polishing compounds	Navarro and Zhao, 2014

Fuente : GWENZI,W et al (2018)

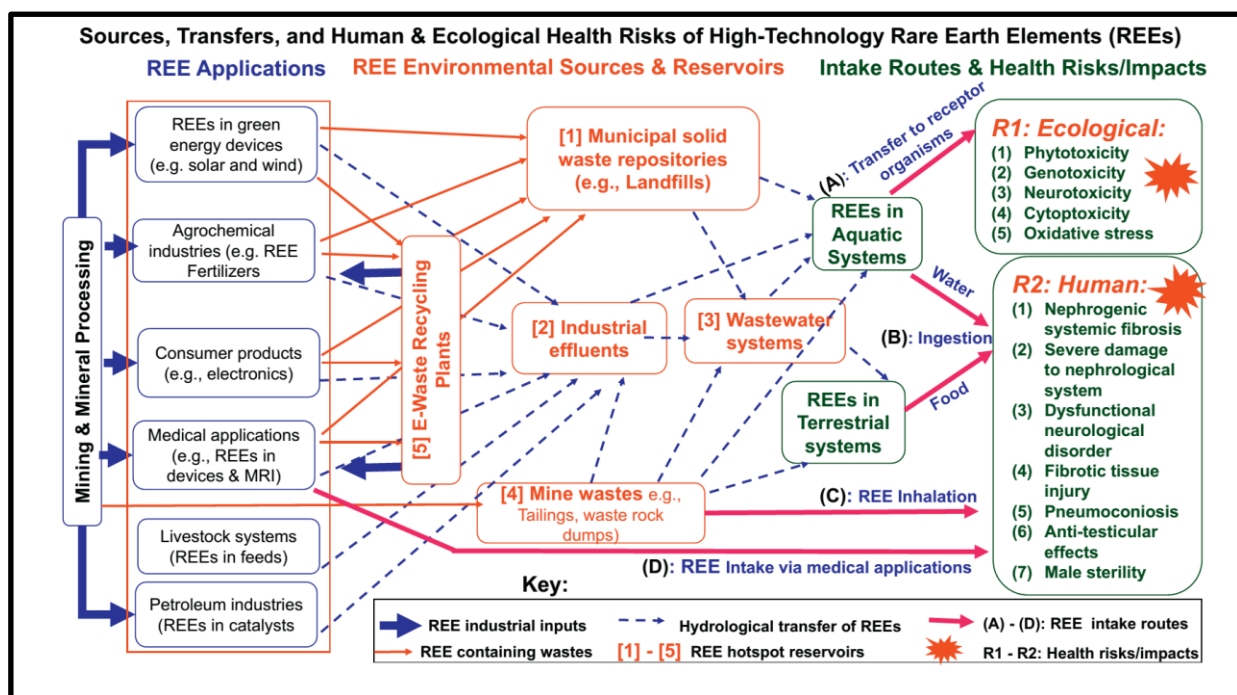
Esta demenada repercute en el aumento de la prospección y explotación de yacimientos de tierras raras que aumenta cada día. Los yacimiento y las reservas mas importantes de estos elementos se encuentran en China, le sigue Vietman y Brasi el treceer lugar como vemos en la figura 22.

Figura 22. Principales yacimientos y reservas de tierras raras en el mundo.



En este sentido el trabajo de GWENZI,W et al (2018) realiza una revisión de las diferentes fuentes y rutas de contaminación de tierras raras junto con los riesgos ecológicos y a la salud humana. Los autores identifican como la principal fuente de contaminación la antropocénica a través de la eliminación de productos industriales y de consumo (por ejemplo, rellenos sanitarios), descargas de efluentes mal gestionados de la actividad minera (ej. drenaje ácido) como también del proceso de las plantas de beneficiación asociadas. La mala gestión ambiental vinculada a estos elementos provoca que actualmente sean encontrados en concentraciones con valores por encima de lo permitido en el suelo, plantas, cursos de agua y aguas subterráneas como también en partículas del aire (Fig.23)

Figura.23. Fuentes y rutas de la contaminación por tierras raras



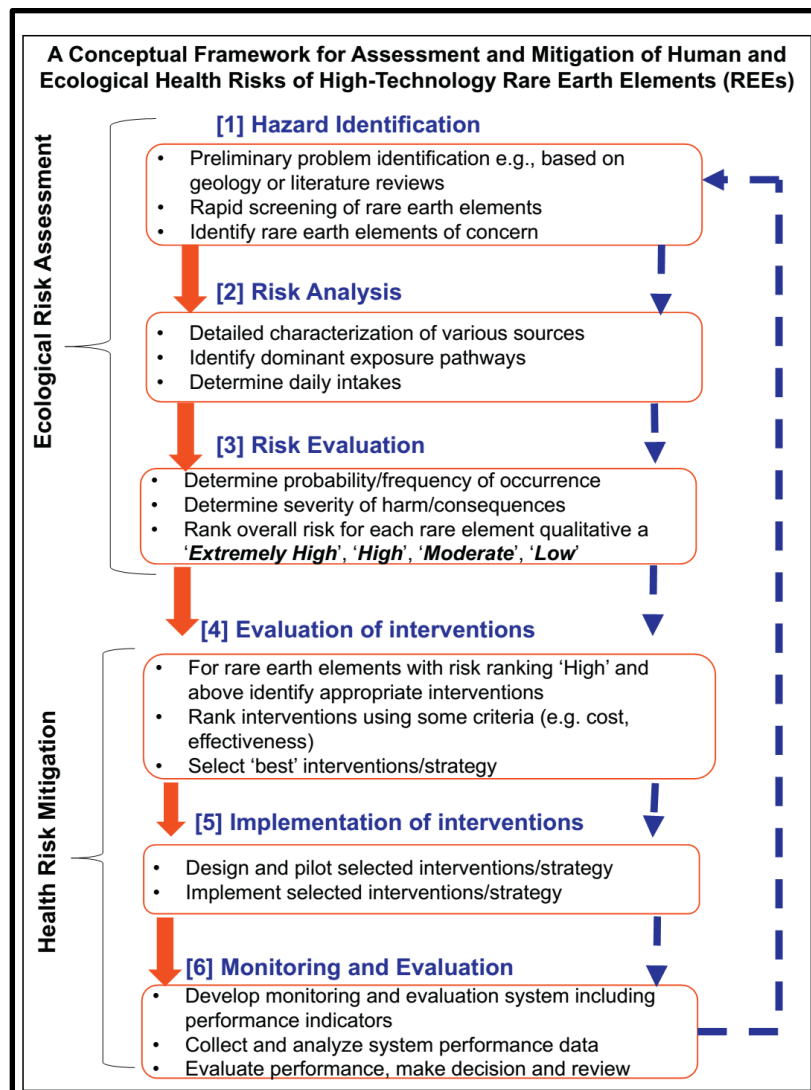
Fuente : GWENZI,W et al (2018)

Según WENZI,W et al (2018) la revisión presentada sobre el tema deja en evidencia cuatro aspectos fundamentales que son necesarios fortalecer para evitar daños mayores a la salud humana y los ecosistemas, los cuales se desarrollan a continuación : (1) la falta de monitoreo de tierras raras en fuentes de agua potable tratada y no tratada; (2) una gran proporción de la población en África y otras regiones en desarrollo aún depende del agua no tratada de fuentes superficiales y sistemas de aguas subterráneas poco profundas, con un alto riesgo de contaminación de tierras raras (3) los sistemas convencionales de tratamiento de agua a menudo están sobrecargados y son ineficientes, o no tienen y (4) la descarga de aguas residuales industriales y municipales sin tratar y parcialmente tratadas también es frecuente. Además, las reglamentaciones medioambientales son a menudo débiles y se aplican de forma deficiente. Como propuesta para minimizar los riesgos para la salud, en este trabajo se propone un marco conceptual para la evaluación y mitigación de riesgos que incluye intervenciones específicas para eliminar los REE en los sistemas acuáticos (Fig.24).

Además, se plantea que es necesario profundizar en el campo de la investigación sobre el tema y proponen cinco puntos a tener en cuenta: (1) datos cuantitativos sobre fuentes potenciales de tierras raras como rellenos sanitarios no planificados, (2) datos de partición de fuentes, (3) comportamiento ambiental y destino de las tierras raras en diversas condiciones ambientales, incluidas las de los trópicos (4) ecotoxicología acuática y epidemiología humana, y (5) efectos

de varios métodos de tratamiento de agua y aguas residuales de bajo costo para la eliminación de tierras raras. Se concluye que para comprender mejor los riesgos ambientales y para la salud humana asociados a estos elementos, se requieren instalaciones analíticas avanzadas y apropiadas acompañado con financiamiento para la investigación con la posibilidad de crear una red de colaboración entre varios países

Figura 24. Marco conceptual propuesto para la evaluación y mitigación de riesgos de contaminación por tierras raras

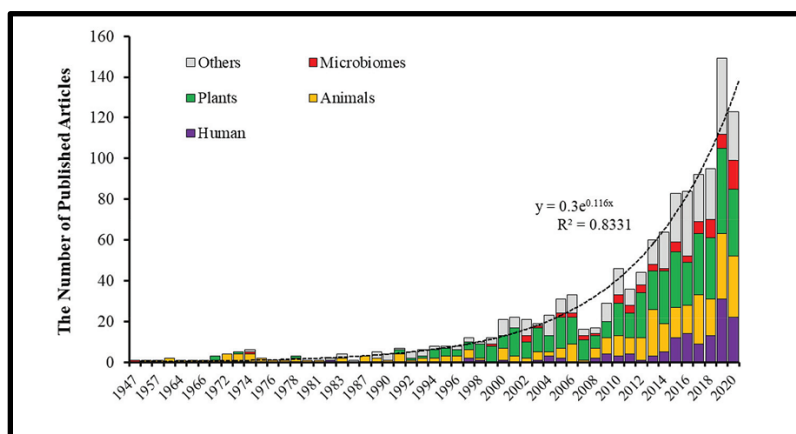


Fuente: : GWENZI,W et al (2018)

En el mismo sentido que GWENZI,W et al (2018) el trabajo de YIN,X.et al (2021) titulado "The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada" y publicado por Canadian Science Publishing. En este trabajo se

presenta un gráfico (Fig.25) muy interesante sobre el aumento de las publicaciones científicas vinculados al tema de las tierras raras como contaminantes emergentes y el riesgo ecológico y a la salud humana que esto implica. Además de presentar um modelo conceptual muy claro y detallado (Fig.26)

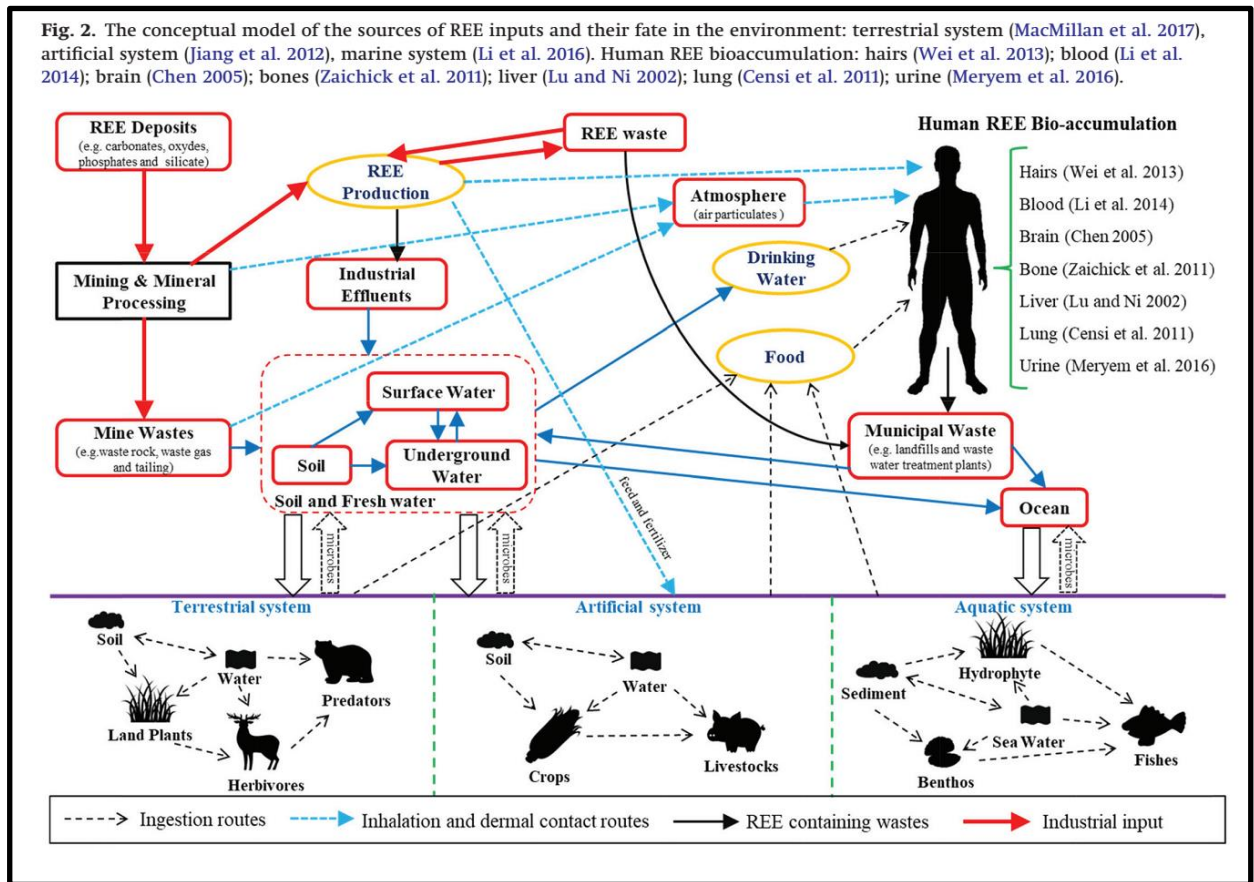
Figura 25. Grafico sobre el número de articulos científicos vinculados a las tierras raras como contaminantes emergentes.



Fuente: YIN,X.et al (2021)

En este artículo YIN,X.et al (2020) concluyen que el desarrollo de la producción de elementos de tierras raras (REE) en Canadá podría generar importantes beneficios económicos pero también plantea serios riesgos potenciales para el medio ambiente y la salud causados por la producción de tierra raras que se presentan hoy como desafíos para Canadá. Destaca que hay poca literatura y poco conocimiento en el país sobre el tema. En este sentido el trabajo desarrolla tres grandes aspectos que se deben considerar desde la perspectiva multidisciplinar que son : (1) se establece un modelo conceptual general del transporte de REE en el medio ambiente; (2) se revisan los niveles de toxicidad, los mecanismos bioquímicos y los efectos fisiológicos de las tierras raras en diferentes organismos, y se destacan brevemente los estudios de caso de las áreas mineras existentes de tierras raras ; y (3) considerando las condiciones ambientales específicas y factores de riesgo, se identifican y discuten los riesgos ambientales que Canadá puede enfrentar. Además, presentan una macroidentificación de los riesgos ambientales potenciales asociados al desarrollo de REEproducción en Canadá y se proponen direcciones de investigación futuras que podrían aplicarse tanto al contexto geográfico canadiense como a otros tal como lo hace WENZI,W et al (2018)

Figura 26. Modelo conceptual general para la contaminación por tierras raras



Fuente : YIN,X.et al (2021)

5. CONSIDERACIONES FINALES

Por lo expuesto en la secciones anteriores el estudio de tierras raras en aguas subterráneas nos permiten generar modelos de Sistemas de Flujo a diferentes escalas (local y regional) que nos brindan información sobre el recorrido e interacción de los acuíferos en el área en estudio. Para realizar este tipo de estudios es necesario realizar o contar con datos de análisis químicos de las rocas y del agua que nos brinden información sobre la concentración de tierras raras. La técnica analítica utilizada para el análisis es la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente ICP-MS, es una técnica ampliamente aplicada y de fácil acceso en diferentes laboratorios alrededor del mundo.

El abordaje del uso de tierras raras como trazadores ambientales se puede tornar una herramienta de gran utilidad en el marco de estudios y gestión de áreas contaminadas. Dentro

de las etapas de la gestión de área contaminadas puede utilizar esta información durante la fase de investigación detallada para la construcción del modelo conceptual hidroestratigráfico que integra el Modelo Conceptual de Contaminación (MC3). Las ventajas del uso de las tierras raras como trazadores ambientales en esta fase de investigación es que puede ser aplicado tanto para acuíferos granulares como fracturados, es complementaria a las técnicas ya utilizadas para determinar la dirección del flujo y la posible interacción de aguas subterráneas. Al brindar información sobre el modelo del sistema de flujo del o los acuíferos permite reconstruir el trayecto de la pluma de contaminación a nivel local como regional. Como el mecanismo de fraccionamiento de las tierras raras depende de varios factores como el pH del ambiente, potencial redox, salinidad, presencia de agentes quelantes, procesos de adsorción, absorción y complejación superficial que involucre ligando orgánicos e inorgánicos, ácidos húmicos, fulvicos a una escala menor podría ser utilizada para la identificación de las fuentes de contaminación su entorno y tipo de SQI que modifiquen alguno de esos parámetros. Además, como fue visto en el estudio de caso es una importante herramienta de gestión de acuíferos porque permite inferir el modelo de flujo del agua subterránea. Además de su rol como trazador ambiental las tierras raras también se han convertido en un problema ambiental y de salud humana como contaminantes emergentes. Se identifican como la principal fuente de contaminación la antropocénica a través de la eliminación de productos industriales y de consumo (por ejemplo, rellenos sanitarios), descargas de efluentes mal gestionados de la actividad minera (ej. drenaje ácido) como también del proceso de las plantas de beneficiación asociada. En este sentido algunos autores proponen modelos conceptuales específicos para este tipo de contaminantes y remarcan la necesidad de inversión investigación sobre el tema en conjunto con diferentes países.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIDE, M.T & AIDE, C., 2012. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. *ISRN Soil Science*, 2012, 1–11
- DIA, A.; GRUAU, G.; OLIVIE-LAUQUET, G.; RIOU, C.; MOLE, J.; CURMI, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2000, 64 (24), 4131 – 4151

DE BAAR, H. J. W., BACON, M. P. and BREWER, P. G. (1983a) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 301, 324-327.

DE BAAR, H. J. W., BACON, M. P. and BREWER, P. G. (1983b) Rare earth elements in the eastern equatorial Pacific Ocean. *EOS* 64, 1030

DE BAAR, H.J.W., BACON, M.P., BREWER, P.G., 1985, Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1943-1959

DE BAAR, H. J. W., GERMAN, C. R., ELDERFIELD, H., and VAN GAANS, P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1203-1219.

ELDERFIELD, H. & GREAVES, M. J. (1983). Determination of the Rare Earth Elements in Sea Water. *Trace Metals in Sea Water* pp 427-445

ELDERFIELD, H., HAWKESWORTH, C. J., GREAVES, M. J. and CALVERT, E. (1981b) Rare earth zonation in Pacific ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1231-1234.

ELDERFIELD, H.; GREAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. *Nature* 1982, 296 (5854), 214–219

ELDERFIELD, H.; WHITFIELD, M.; BURTON, J. D.; BACON, M. P.; LISS, P. S. The oceanic chemistry of the rare-earth elements [and discussion]. *Philos. Trans. R. Soc., A* 1988, 325 (1583), 105 –126.

ELDERFIELD, H., UPSTILL-GODDARD, R., 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 – 997

GERASIMOVSKY (1959) *Geochemistry Of Rare Earth Elements*, *International Geology Review*, 1:12, 72-79

GWENZI, W., MANGORI, L., DANHA, C., CHAUKURA, N., DUNJANA, N., AND SANGANYADO, E. 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 636: 299–313

GOLDBERG E. D., KOIDE M., SCHMITT R. A. and SMITH R. H. (1963) Rare-earth distributions in the marine environment. 3. Geophys. Res. 68, 4209-4217

GOLDSCMIDT, V.M (1954). Geochemistry. Soil Science. Volume 78 - Issue 2 - p 156

GROMET, L.P., DYMEK, R.F., HASKIN, L.A., AND KOROTEV, R.L., 1984, The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2469–2482, doi:10.1016/0016-7037(84)90298-9

HAXEL, G.B., BOORE, S. Y MAYFIELD, S. (2003). Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. U.S. Geological Survey. Fact Sheet 087-02

HASKIN, M. A. and HASWELL, L. A. (1966) Rare earths in European shales: a redetermination. *Science* 154, 507-509.

JOHANNESSON, K.H., LYONS, W.B., 1994. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1141 – 1154

JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B.; STETZENBACH, K. J.; BYRNE, R. H. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth concentrations: A review of recent information. *Aquat. Geochem.* 1995, 1 (2), 157 –173

JOHANNESSON, K. H.; STETZENBACH, K. J.; HODGE, V. F.; BERRYLYONS, W. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1996, 139 (1 –2), 305 –319

JOHANNESSON, K. H.; STETZENBACH, K. J.; HODGE, V. F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997, 61 (17), 3605 –3618.

JOHANNESSON, K.H., FARNHAM, I.M., GUO, C., STETZENBACH, K.J., 1999. Rare earth element fractionation and concentration variations along

JOHANNESSON, K.H., CORTES, A., LEAL, J.A.R., RAMIREZ, A.G., DURAZO, J., 2005. Geochemistry of rare earth elements in groundwaters from a Rhyolite aquifer, central Mexico. In: Johannesson, K.H. (Ed.), *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 187 – 222

LAWRENCE, M.; GREIG, A.; COLLERSON, K.; KAMBER, B. Rare Earth element and yttrium variability in south east Queensland waterways. *Aquat. Geochem.* 2006, 12 (1), 39 –72

KRAUSKOPF K. B. (1956) *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10, 1-26

MCLEOD, C. AND SHAULIS, B. (2018) Rare earth elements in planetary crusts: Insights from chemically evolved igneous suites on Earth and the Moon. *Minerals*, 8, 455.

MCLENNAN, S. M. AND TAYLOR, S. R. (1996) Heat flow and the chemical composition of the continental crust. *J. Geol.* 104, 377–96

MCLENNAN, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy* 21, 169– 200.

MIGASZEWSKI ZM, GALUSZKA A (2015) The characteristics, occurrence and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Crit Rev Env Sci Tech* 45:429–471

NOACK, C. W.; DZOMBAK, D. A.; KARAMALIDIS, A. K. Rare Earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 4317 –4326.

PIPER, D.Z., 1974, Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary: *Chemical Geology*, 14, 285-304

PIPER, D. Z.; BAU, M. 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water , Sediments , and Wine : 811 Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *Am. J. Anal. Chem.* 2013, 4, 812 69–83

POURMAND, A., DAUPHAS, N., AND IRELAND, T. J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291, 38–54

RUDNICK, R.L. AND GAO, S. (2003) The Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K., Eds., *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64

- SHOLKOVITZ, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34
- SHOLKOVITZ, E. R., CHURCH, T. M., AND ARIMOTO, R. (1993). Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *Journal of Geophysical Research* 98, 20587–20599
- TAYLOR, S.R. AND MCLENNAN, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 1-312.
- TOSTEVIN, R., SHIELDS, G. A., TARBUCK, G. M., HE, T., CLARKSON, M. O., & WOOD, R. A. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, pp146–162.
- TUREKIAN KK (1977) Physical and chemical approaches to the study of archaeological materials. *Discovery (Yale Peabody Museum)* 12(2):52–64
- WALL,.,2020. Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Geology*, 2nd edition
- WEDEPOHL, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232
- WILKIN, R. T.; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; LEE, T. R.; PULS, R. W.; WOODS, L. L. Fifteen-year assessment of a Permeable Reactive Barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. *Sci. Total Environ.* 2014, 468-469, 186 –194
- YIN, X.; MARTINEAU, C.; DEMERS, I.; BASILIKO, N AND FENTON, N.J. 2021. The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. *Environ. Rev.* 29: 354–377