



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS**

**Geodisponibilidad y especiación de elementos de las  
tierras raras en muestras de sedimentos con uso  
terapéutico.**

Tesis que presenta  
**Juan Jesús Piña Leyte-Vidal**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Geociencias Aplicadas**

**Directoras de la Tesis:**  
**Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas**  
**Dra. Patricia González Hernández**

San Luis Potosí, S.L.P., 07 de julio de 2023



## **Constancia de aprobación de la tesis**

La tesis “**Geodisponibilidad y especiación de elementos de las tierras raras en muestras de sedimentos con usos terapéuticos**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Juan Jesús Piña Leyte-Vidal** y aprobada el **07 de julio de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dra. Nadia valentina Martínez Villegas**  
Directora de la tesis

---

**Dra. Patricia González Hernández**  
Co-Directora de la tesis

---

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Hidrogeoquímica de la División Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación científica y Tecnológica A.C. (IPICYT) y el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Habana (UH), el Laboratorio del Agua y Monitoreo Ambiental (LAMA) de la Universidad del Centro de México (UCEM), el Laboratorio de Fitoquímica y Agroprocesos del Instituto de Investigaciones de Zonas Desérticas (IIZD) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)-IPICYT y el Laboratorio Universitario de Caracterización de la Sustancia de la Universidad de La Habana, bajo la codirección de las Dras. Nadia Valentina Martínez Villegas y Patricia González Hernández y con fondos de los proyectos Royal Society NA140182, British Council-COPOCYT 62908622 y CONAHCYT 7073.

El autor agradece el apoyo técnico del Dr. Héctor Hernández Mendoza, del Laboratorio del Agua y Monitoreo Ambiental (LAMA) de la Universidad del Centro de México (UCEM) y el Laboratorio de Fitoquímica y Agroprocesos del Instituto de Investigaciones de Zonas Desérticas (IIZD) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), a la Mtra. Ana Peña Maldonado y Mtra. Beatriz Adriana Escoto del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (IPICYT) y al Dr. José Manuel Guzmán Menéndez del Instituto de Ecología y Sistemática de Cuba, proyecto Manglar Vivo.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencias Humanidades y Tecnología (No.967374).

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

*Dedicado a todas las personas que hicieron realidad este sueño.*

## Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a las instituciones, entidades de gobierno y personas que han contribuido a la realización de este proyecto.

Al gobierno de México y en especial al CONAHCYT, por permitirme la estancia y la beca doctoral en todo aspecto.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. por la oportunidad de ser parte de sus estudiantes y por todas las oportunidades brindadas.

A la Universidad de La Habana por formarme, por ser parte de mi desarrollo profesional y por ser mi casa, siempre querida y amada.

A la Universidad del Centro de México, por ofrecerme las instalaciones del Laboratorio del Agua y Monitoreo Ambiental (LAMA) para las mediciones de ICP-MS.

Al Instituto de Investigaciones de Zonas Desérticas (IIZD), de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), por ofrecerme y permitirme utilizar sus instalaciones para la realización de las digestiones ácidas de las muestras y al Mtro. Israel Martínez y familia.

A la Dra. Nadia Martínez Villegas, por la confianza, el apoyo, la oportunidad de trabajar a su lado y aprender cosas increíbles, por ser esa persona valiente, y con firmes convicciones, por ser como siempre le he dicho mi madre mexicana, por acogerme, por poder aprender de ella en el ámbito profesional y personal, en fin, por todo esto y por más. ¡¡¡GRACIAS!!!

A la Dra. Patricia González Hernández por ser la guía del barco, la artífice de la idea y del hecho concretado, por toda su confianza en mí como científico, por ser parte de mi vida profesional, por ser ese ser humano que irradia luz por donde quiera que pasa. No hay palabra posible, para expresar mi agradecimiento hacia tu persona.

A los doctores Luis Felipe Cházaro Ruiz y Javier Aguilar Carrillo por ser parte de mi comité tutorial, por sus invaluable consejos, por confiar en este proyecto y por toda su ayuda.

Al Dr. Héctor Hernández Mendoza, por ofrecerme la oportunidad de aprender y trabajar con el ICP-MS, sin su apoyo esta tesis no hubiese sido posible.

Al departamento de posgrado del IPICY, a la Mtra. Ivonne, Edith y Tere por todo su apoyo.

Al Dr. José Tuxpan coordinador del posgrado en Geociencias Aplicadas, por su apoyo en todo lo relacionado con este proyecto de titulación.

A mis compañeros del Lab. Mtro. Rodrigo Rodríguez, Dra. Yadira Jazmín Mendoza, Dra. Lucero Hernández, Mtra. Abril Isamar, Lic. Jaqueline Limones, por todo gracias.

A mi familia mexicana, la familia González-Cruz por permitirme ser parte de ellos.

Por último, a mi madre Ana Rosa Leyte Vidal, por siempre apoyarme en cada proyecto.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Glosario y abreviaturas	xii
Anexos	xiii
Resumen	xiv
Abstract	xv
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Peloides: Definiciones, características y clasificación	1
1.2. Composición de los peloides	3
1.3 Elementos de las tierras raras	7
1.4 Sumideros de los elementos de las tierras raras en peloides	9
1.5 Métodos de extracción secuencial	13
1.6 Hipótesis	17
1.7 Objetivo general y específicos	17
<b>2. Materiales y Métodos</b>	<b>19</b>
2.1. Selección de los sitios de muestreo de los peloides	19
2.23. Muestreo de los peloides	20
2.3. Preparación y tratamiento de las muestras	24
2.4. Determinación de la concentración de elementos mayoritarios	25
2.5. Determinación del contenido de carbono total, orgánico e inorgánico.	26
2.6. Determinación de la concentración total de elementos minoritarios y de las tierras raras	26
2.7. Determinación de la concentración parcial de los elementos de las tierras raras	28
2.8. Condiciones experimentales e instrumentales óptimas para la determinación de los elementos minoritarios y ETR por ICP-MS	29

2.8.1 Limpieza y preparación del material	29
2.8.2 Preparación de la curva de calibración	31
2.8.3 Parámetros instrumentales optimizados en el método	31
2.9. Análisis mineralógico y semi-cuantitativo de las fases minerales	32
2.10. Microscopía electrónica de barrido	33
2.11. Especiación operacional de los elementos de las tierras raras	33
2.12. Análisis de datos	36
2.12.1 Análisis de componentes principales	36
2.12.2 Análisis de agrupamiento jerárquico tipo clúster	36
2.12.3 Análisis de correlación	36
<b>3. Resultados</b>	<b>37</b>
3.1 Parámetros fisicoquímicos	37
3.2 Concentraciones totales de los elementos mayoritarios, carbono, minoritarios y elementos de las tierras raras	38
3.2.1 Concentraciones parciales de los elementos de las tierras raras.	48
3.3 Caracterización estructural y morfológica	50
3.3.1 Composición mineralógica	50
3.3.2 Análisis morfológico	52
3.4. Análisis de componentes principales y jerárquico	55
3.5. Especiación operacional de los elementos de las tierras raras	57
3.6. Correlaciones de los ETR	63
<b>4. Conclusiones</b>	<b>69</b>
<b>5. Bibliografía</b>	<b>70</b>



## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los peloides (San-Martín, 1994)	2
<b>Tabla 2.</b> Condiciones instrumentales del ICP-MS en modo KED.	33
<b>Tabla 3.</b> Condiciones experimentales para las extracciones secuenciales de los elementos de las tierras raras.	36
<b>Tabla 4.</b> Concentraciones de elementos minoritarios, de las tierras raras e índices geoquímicos (n=3).	43
<b>Tabla 5.</b> Composición mineralógica y análisis semicuantitativo de los peloides.	53
<b>Tabla 6.</b> Eigenvectores y eigenvalores	60

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Definición de los peloides de acuerdo con el proceso de maduración, composición y aplicación (tomado de Gómez et al., 2013).	2
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de un peloide.	4
<b>Figura 3.</b> Representación esquemática de la sorción de los ETR en filosilicatos el modelo toma como base a la caolinita. Tomado de Borst et al., 2020	13
<b>Figura 4.</b> Localización geográfica de los sitios de muestreo de peloides.	21
<b>Figura 5.</b> Esquema para la digestión total de una sola etapa para los elementos minoritarios y de las tierras raras.	29
<b>Figura 6.</b> Esquema para la digestión parcial de una sola etapa para los elementos minoritarios y de las tierras raras.	31
<b>Figura 7.</b> Parámetros fisicoquímicos medidos en campo (la zona gris representa el 25%~75% $\perp$ Rango entre 1.5IQR, — Mediana, $\square$ Media, $\blacklozenge$ Muestras).	39
<b>Figura 8.</b> Concentraciones elementales en las muestras de peloides y sus boxplots a) Si, b) Al, c) Fe, d) K, e) Ti, f) Ca, g) Mg, h) Sr, i) Na j) S, k) Cl, l) Mn, m) P, n) COT, o) CIT, y p) CT. La línea punteada en rojo indica los valores promedios de la corteza continental superior tomados de Taylor y McLennan (1985).	42
<b>Figura 9.</b> Sumatoria de la concentración total de elementos de las tierras raras en las muestras de peloides, mostrando los porcentajes de ETRLs (en gris claro) y ETRPs (en gris oscuro) en los gráficos de pastel. La línea punteada en rojo es la sumatoria de la concentración de los elementos de las tierras raras presente en la corteza continental superior (UCC).	46
<b>Figura 10.</b> Patrones normalizados de ETR para las muestras de peloides.	47
<b>Figura 11.</b> Concentraciones totales (cuadros en negro) y parciales (círculos en rojo) de los elementos de las tierras raras presentes en las muestras de peloides.	50
<b>Figura 12.</b> Difractogramas de rayos x de los peloides en estudio. Q=cuarzo, I=ilita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles, P=paragonita + otras micas, Py=pirita, H=halita, C=calcita, A=aragonita, G=yeso, E=epsomita y Ce=celestita.	51
<b>Figura 13.</b> La fotomicrografía muestra un framboide de pirita a) (sulfuro de hierro II). b) estructuras bipiramidales de base cuadrada de las estructuras que componen el framboide a 25000x. El espectro EDS c) muestra el predominio de las señales del azufre e hierro acompañados de señales menores de carbono, oxígeno, silicio y aluminio, concordando con la pirita encontrada por DRX.	54
<b>Figura 14.</b> La fotomicrografía muestra un cristal de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) a) encontrada en los peloides C1, C2 y E1. El espectro EDS b) muestra el predominio de las señales del Ca, C, y O acompañados de señales muy bajas de elementos acompañantes, concordando con los minerales carbonatados (calcita y aragonita) encontrados en los peloides.	55
<b>Figura 15.</b> La fotomicrografía a) muestra cristales de celestita ( $\text{SrSO}_4$ ). La microfotografía b) es una magnificación de los cristales de celestita. El espectro EDS c) muestra el predominio de las señales del estroncio y azufre acompañados de señales menores de carbono, oxígeno, aluminio y calcio, concordando con la celestita encontrada por DRX.	56
<b>Figura 16.</b> La fotomicrografía muestra cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) acompañados de otras fases minerales minoritarias a) El espectro EDS b) muestra el predominio de las señales del calcio, azufre y oxígeno, acompañados de señales menores de magnesio, aluminio y silicio, concordando con el yeso encontrado por DRX. La alta señal de carbono proviene de la cinta de carbono sobre la cual se fijaron las muestras.	56
<b>Figura 17. a)</b> Análisis de componentes principales que combina a los elementos Ca, Sr, Mo, Mg y S en PC1 y Ti, Si, Th, As, Mn, Rb, La, Pr, Ce, Al y Nd en PC2. Las	

concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y ETR se mostraron en gráficos de flores y pétalos para cada muestra de peloide. La longitud de los pétalos representa las concentraciones normalizadas de cada elemento. b) Dendograma agrupando los peloides según sus ambientes de formación: hidrotermal (H1 y H2) y estuarino (E1) en el grupo 1 y costero (C1 y C2) y salino (S1) en el grupo 2. 58

**Figura 18.** Gráfico de Sedimentación 59

**Figura 19.** Concentraciones de los ETR en las fracciones operativamente definidas intercambiables (EXC), carbonatadas (CARB), reducibles (ERO), oxidables (OXD) y residuales (R-RES) de a) H1 hidrotermal, b) H2 hidrotermal, c) E1 estuarino, d) C1 costero, e) C2 costero y f) muestras de peloide salino S1 según lo determinado por extracción secuencial. 63

**Figura 20.** Sumatoria de la concentración total de los ETR en función de: a) óxido de hierro, b) porcentajes de filosilicatos, c) óxido de aluminio, d) dióxido de silicio, e) óxido de manganeso, f) carbono orgánico total, g) porcentaje de minerales sulfatados, h) carbono inorgánico total e i) porcentaje de minerales carbonatados. La línea roja indica el ajuste lineal de los datos experimentales. 69

**Figura 21.** Matriz de correlaciones de Spearman entre pares de variables concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios, elementos de las tierras correspondientes a las seis muestras de peloides cubanos H1, H2, E1, C1, C2, y S1. La porción triangular superior y la diagonal representan gráficos de dispersión entre pares de variables y la distribución muestral de los valores de cada variable, respectivamente. Las elipses estrechas y oscuras en la porción triangular inferior representan valores de correlación cercanos a 1 o -1, mientras que se han representado como elipses anchas y claras los valores cercanos a cero. Los asteriscos informan el grado de significación asociado a la prueba de correlación: (\*):  $p < 0.05$ , (\*\*):  $p < 0.01$ . 70

## Abreviaturas y siglas

ACP	Análisis de Componentes Principales
CE	Conductividad Eléctrica
pH	Concentración hidrogeniónica
CP	Componente Principal
ETR	Elementos de las Tierras Raras
ETRL	Elementos de las Tierras Raras Ligeras
ETRP	Elementos de las Tierras Raras Pesadas
EXC	Fracción intercambiable
CARB	Fracción carbonatada
ERO	Fracción reducible
OXD	Fracción oxidable
R-RES	Fracción residual
ICP-MS	Espectroscopia con Plasma Acoplado Inductivamente con detector de masas
H1	Peloide de ambiente hidrotermal 1
H2	Peloide de ambiente hidrotermal 2
E1	Peloide de ambiente estuarino 1
C1	Peloide de ambiente costero 1
C2	Peloide de ambiente costero 2
S1	Peloide de ambiente salino 1
Eh	Potencial redox
T	Temperatura

## Anexos

	Página
Artículo publicado.....	82

## Resumen

En este estudio investigaron los principales sumideros inorgánicos de los elementos de las tierras raras (ETR) en seis muestras de peloides de cuatro ambientes geológicos (hidrotermal, estuarino, costero y salino). Se recolectaron muestras de cada ambiente y se determinó el pH, la conductividad eléctrica, el potencial redox, la temperatura, las concentraciones de elementales mayoritarios, minoritarios y de las tierras raras, la mineralogía y la especiación de los ETR. Además, se realizaron análisis de componentes principales, conglomerados jerárquico y multivariados para investigar cualquier relación entre los ETR y los filosilicatos, el hierro, el manganeso, el aluminio y el carbono inorgánico y el orgánico. Los resultados mostraron que los peloides de ambientes hidrotermales y estuarinos presentaron las mayores concentraciones de elementos minoritarios y ETR (con hasta 109.78 mg/kg) con una mineralogía dominada por cuarzo (31.6 a 92.4%) y filosilicatos (49.3%). En contraste, los peloides costeros y salinos presentaron bajas concentraciones de elementos minoritarios y ETR (con apenas 6.47 mg/kg) con una mineralogía dominada por la calcita (hasta 74.6%), aragonita (hasta 25.8%) y minerales evaporíticos. Adicionalmente, se encontraron relaciones positivas entre las concentraciones de ETR y los porcentajes de filosilicatos ( $r=0.978$ ). También, entre las concentraciones de ETR y la concentración de hierro ( $r=0.986$ ). Estos resultados fueron respaldados por la especiación operacional que mostró que los ETR se encontraron principalmente en las fracciones residuales y reducibles en peloides hidrotermales y estuarinos. En los peloides costeros y salinos, las bajas concentraciones de los ETR se atribuyeron a su distribución en las fracciones reducible y oxidable, que son las fracciones donde pueden movilizarse. Los resultados de este estudio revelaron los sumideros inorgánicos de los ETR en peloides de ambientes hidrotermales, estuarinos, costeros y salinos.

Palabras clave: peloides cubanos, sedimentos, lantánidos, sumideros, extracción secuencial, componentes principales, análisis estadístico.

## Abstract

This study investigated the main inorganic sinks of rare earth elements (REEs) in six peloid samples from four geological environments (hydrothermal, estuarine, coastal, and saline). Samples were collected from each geological environment and determined pH, electrical conductivity, redox potential, temperature, elemental concentrations (major, minor, and REEs), mineralogy, and REE speciation. Additionally, principal component, hierarchical cluster, and multivariate analyses were used to investigate any relationship between REEs and phyllosilicates, iron, manganese, aluminum, and inorganic and organic carbon. Results showed that peloids from hydrothermal and estuarine environments presented the highest concentrations of minor elements and REEs (up to 109.78 mg/kg) with mineralogy dominated by quartz (31.6 to 92.4%) and phyllosilicates (49.3%). In contrast, coastal and saline peloids presented low concentrations of minor elements and REEs (up to 6.47 mg/kg) with mineralogy dominated by calcite (up to 74.6%), aragonite (up to 25.8%), and evaporitic minerals. Positive relationships were found between REE concentrations and the percentages of phyllosilicates ( $r=0.978$ ) and iron concentration ( $r=0.986$ ), which were supported by the operational speciation that showed that REEs were mainly associated with the residual and reducible fractions in hydrothermal and estuarine peloids. In coastal and saline peloids, the lower concentrations of REEs were attributed to their distribution on the reducible and oxidable fractions, from which they can mobilize. The results from this study revealed the inorganic sinks of REEs in peloids from hydrothermal, estuarine, coastal, and saline environments.

**Keywords:** cuban peloids, sediments, lanthanides, host phases, sequential extractions, statistics.

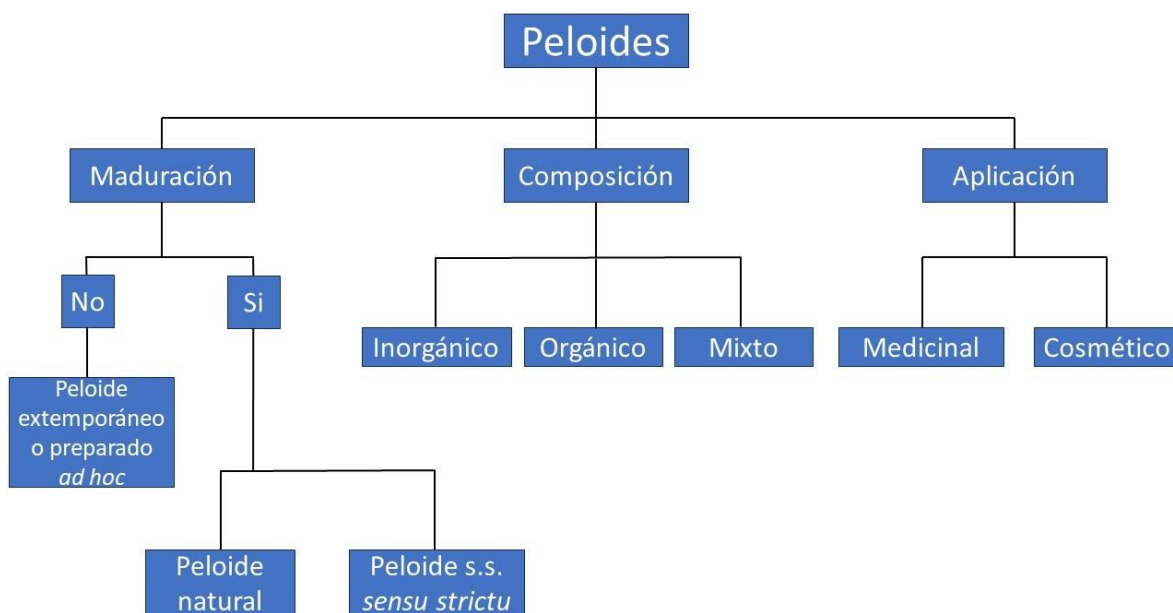
# 1. Introducción

## 1.1. Peloides: Definiciones, características y clasificación

La Sociedad Internacional de Hidrología Médica (ISMH, por sus siglas en inglés, International Society of Medical Hydrology) definió por primera vez en 1949 a los peloides como: “productos naturales (básicamente sedimentos) que se depositan en el fondo de los lagos, pantanos, salinas, bahías y deltas consistentes en la mezcla de un agua mineral, comprendida el agua de mar y la de los lagos salados, con materia orgánica y/o inorgánica, resultantes de procesos geológicos o biológicos, utilizados en la terapéutica en forma de aplicaciones locales o baños” (San-Martín, 1994).

Actualmente, a nivel mundial, las reservas naturales de peloides se están agotando por lo que nuevas formulaciones artificiales se están llevando a cabo para el tratamiento de determinadas patologías. Lo anterior ha traído consigo la evolución del concepto de peloides y ha dado lugar a otras definiciones que incluyen la formulación de peloides de manera artificial con fines médicos. Durante el 3<sup>er</sup> Simposio de Fangos Termales, desarrollado en Dax, en 2004, se llegó al convenio de que es posible distinguir dos tipos de peloides: a) “los extemporáneos”, que no requieren un proceso previo de maduración y b) “los peloides que requieren un proceso de maduración natural o artificial”. Cuando la maduración tiene lugar de forma natural, es llamado barro o peloide natural y puede considerarse como un barro terapéutico. El resto de los peloides, es decir los artificiales, se denominan peloide *sensu stricto* (San-Martín, 1994) (Figura 1).





**Figura 1.** Definición de los peloides de acuerdo con el proceso de maduración, composición y aplicación (adaptado de Gómez et al., 2013).

La clasificación más usada y conocida de los peloides mostrada en la Tabla 1 fue establecida en la Conferencia Internacional de Dax, de 1949 asignándose denominaciones a los mismos según la composición de la fase sólida, líquida, temperatura y proceso de maduración (San-Martín, 1994; Gomes et al., 2013; Maraver et al., 2021).

**Tabla 1.** Clasificación de los peloides (San-Martín, 1994)

Denominación del peloide	Fase Sólida	Fase Líquida		Maduración
		Naturaleza Química	Temperatura	
Fango o Lodo	Mineral	Sulfatada, Sulfurada, Clorurada	Hipertermal, Mesotermal, Hipotermal	<i>In situ</i> , en tanque
Limos	Mineral	Agua de mar o lago salado	Hipotermal	<i>In situ</i>

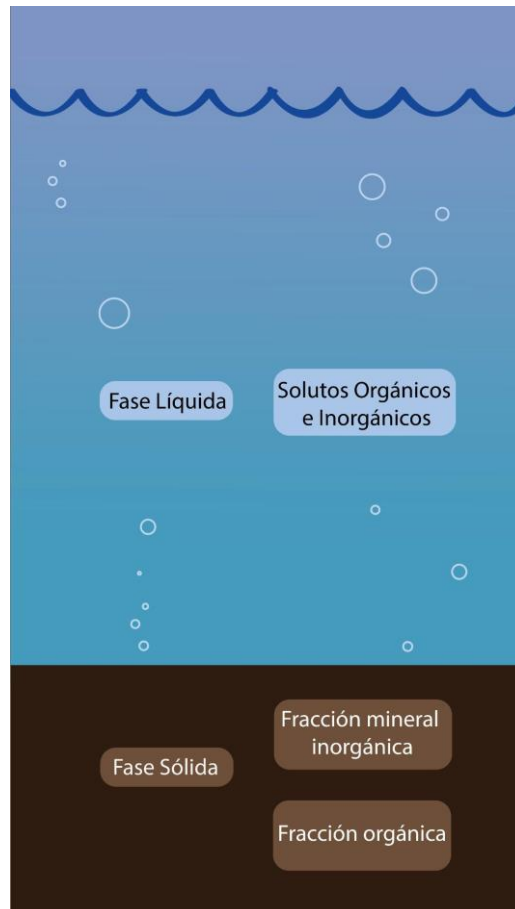
Turbas	Orgánica (ácido húmico)	Sulfurosas, Alcalinas o Agua de mar	Hipertermal, Mesotermal, Hipotermal	Aire libre o recinto termado
Biogleas tipo baregina o Muffe	Orgánica	Sulfuradas	Hipertermal	<i>In situ</i>
Otras biogleas	Orgánica	No sulfuradas	Hipertermal, Mesotermal, Hipotermal	<i>In situ</i>
Sapropeli	Mixta	Sulfurada o Alcalina	Hipotermal	<i>In situ</i>
Gyttja	Mixta	Agua de mar	Hipotermal	<i>In situ</i>

Para los fines de su estudio químico, los peloides pueden ser descritos, en general (teniendo en cuenta los diversos tipos), como sedimentos naturales o mezcla de arcillas, que se forman con aguas salinas (mares, lagunas o lagos salados) o mineromedicinales de considerable mineralización. Su formación se basa en la precipitación de los componentes disueltos o suspendidos debido a los cambios de temperatura, la pérdida de dióxido de carbono, la oxidación, las variaciones de potencial redox, la acción de los microorganismos, entre otros (San-Martín, 1994).

## 1.2. Composición de los peloides

Los peloides son sistemas heterogéneos compuestos por una fase sólida que presenta origen orgánico, inorgánico o mixto y una fase líquida formada por una solución de solutos orgánicos e inorgánicos cuyo disolvente y principal componente es el agua (Figura 2).

La fase sólida suele estar mayoritariamente constituida por partículas inorgánicas donde su composición es dependiente del ambiente de formación. En esta fase se destacan los minerales de silicio (filosilicatos y tectosilicatos) encontrándose estos minerales de forma mayoritaria dependiendo del ambiente de formación (hidrotermal, estuarino, costero, salino, fluvial, lacustre, entre otros).



**Figura 2.** Representación esquemática de un peloide.

Al igual que en cualquier sedimento, en la fase sólida se encuentran materiales procedentes de la erosión de la corteza terrestre que están constituidos por gases y mezclas de diversos materiales producto del interperismo. En el caso de los compuestos inorgánicos, las transformaciones físicas y químicas en su proceso de formación y maduración llevan a algunos productos finales

característicos de todo tipo de sedimentos (filosilicatos, carbonatos, sulfatos oxihidróxidos, etc.) (Suarez et al., 2015). Lo anterior, sin que necesariamente tenga gran influencia el material originario del suelo en el que se ha formado el sedimento (Suarez et al., 2018). Ya entonces, los peloides presentan en su fase sólida minerales procedentes de la sedimentación de los minerales disueltos, sales y productos de las reacciones químicas que tienen lugar en las aguas de formación. Lo anterior, permite que en la fase sólida de los peloides se encuentren minerales como filosilicatos y tectosilicatos, minerales carbonatados (calcita, dolomita, aragonita), minerales sulfatados (yeso, epsomita, celestita), sulfuros (pirita) y halogenuros como la halita. Los elementos de las tierras raras (ETR) se pueden encontrar asociados a estas fases minerales. El ambiente geológico proporciona el medio geoquímico para la maduración del peloide. Por ejemplo, un peloide que se madura con aguas sulfatadas-cálcicas presentará, probablemente, en su composición mineralógica, fases minerales como calcita y yeso, entre otras, derivadas de la mineralización que producen las aguas de maduración. Según Suarez et al., (2015) la fase líquida es fundamental en la formación de los peloides, toda vez que el peloide heredará la composición química de la fase líquida (Suarez et al., 2015). Lo anterior, a través de los equilibrios químicos que ocurren durante el proceso de formación como podrían ser la precipitación de compuestos disueltos, procesos REDOX, complejación y equilibrios ácido-base, entre otros. El tiempo de maduración es una variable clave en la formación de los peloides, es donde el peloide se consolida como tal y lo difiere de un sedimento común, aquí las propiedades fisicoquímicas alcanzan su equilibrio definiendo parámetros como el Eh, que son indicativos del estado de maduración de los peloides (Suarez et al.,

2015). Con el paso este tiempo, se logra un peloide maduro el cual es apto para su uso en la terapéutica.

Los procesos geoquímicos que tienen lugar en la maduración del peloide son dependientes del ambiente de formación. Los cambios en la composición química de los peloides durante el proceso de maduración están caracterizados por dos procesos químicos principales: disolución y precipitación de minerales. Ambos procesos son importantes en el interperismo químico, o sea, en la descomposición de la roca por acción química del agua (Fagundo et al., 2007). El interperismo de los minerales de silicio, que constituyen el 80% de los minerales que componen la corteza terrestre, se debe fundamentalmente a las reacciones de hidrólisis que en general no pasan de ser ataques químicos sobre la superficie del mineral, liberando iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc. En los procesos de disolución incongruente el agua actúa como un reactivo, mediante reacciones de hidrólisis, dando lugar a la formación de minerales secundarios (Domènech y Peral, 2006).

Otro de los procesos geoquímicos que tiene lugar durante el proceso de maduración de los peloides es la adsorción por intercambio iónico, los filosilicatos (caolinita, illita, montmorillonita, clorita, esmécticas, vermiculita y otros) tienen la capacidad de intercambiar iones adsorbidos químicamente en su superficie cargada (Borst et al., 2020). La superficie de los filosilicatos presenta dos tipos de cargas. La primera es la carga negativa permanente independientemente del pH que se genera por la sustitución isomórfica en la estructura de los filosilicatos (Wu et al., 2023). La sustitución isomórfica ocurre en la capa tetraédrica donde se sustituye al  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  y en la capa octaédrica donde se sustituye al  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$  principalmente. Los procesos de intercambio iónico que tienen lugar dependen fuertemente de esta

carga (Alshameri et al., 2019). La otra carga negativa es generada por la ruptura de los enlaces O-H que se encuentran en el borde o en la superficie exterior de la estructura del filosilicato (Wu et al., 2023). Esta carga negativa variable, cambia con las condiciones del ambiente geológico, como el pH, la CE, el Eh y el tipo de filosilicato conduciendo a la retención de los ETR en los filosilicatos por intercambio iónico (Coppin et al., 2002).

Los procesos de oxidación-reducción (redox) determinan la solubilidad de muchas sustancias, jugando un papel fundamental en la distribución de especies tales como:  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CH_4$  en los sedimentos y peloides (Algeo y Li, 2020).

De forma general, podemos encontrar a los elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, Ti y Si como elementos mayoritarios en los peloides. Otros elementos se encuentran en los peloides de forma minoritaria o en trazas como es el caso de muchos metales y metaloides. Por ejemplo, en España, Carretero et al., (2020), ha demostrado la presencia de numerosos elementos como son: Sc, Mo, S, V, Sb, Ga, Ge, In, Li, Nb, Re, Sn, Sr, Tl, Zr, Ag, Ni, Zn, Hf, Ba, Co, Cr, Cs, Rb, Ta, Th, U, Be, Bi, Cd, Cu, Pb, Hg, As, Se, Te, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, tanto en peloides como en las arcillas utilizadas para su formulación.

El origen de metales y metaloides en los peloides puede ser de fuentes muy variadas, siendo una de ellas el origen litogénico a partir de los minerales que, por la erosión, la acción de la lluvia y otros procesos de interperismo pasan al sedimento. Otra explicación es que estos se derivan de la fase líquida es decir del origen del agua de maduración. También debe ser considerado el origen

antropogénico debido al aumento de la minería, actividades industriales, residuos domésticos, entre otros, que aportan metales al aire, el agua y el suelo (San-Martín, 1994; Mourelle et al., 2021).

En los últimos años, el estudio de la fase sólida de los peloides se ha vuelto de especial interés desde dos perspectivas fundamentales: La primera es la caracterización orgánica e inorgánica, incluyendo los radionúclidos, y la segunda es la determinación de propiedades reológicas, calóricas y mineralógicas, al igual que sus acciones químicas y biológicas en experimentos *in vitro* e *in vivo* (Gamiz et al., 2009; Carretero et al., 2010; Tserenpil et al., 2010; Rebelo et al., 2011; Fernandez-Gonzalez et al., 2013; Pozo et al., 2013; Armijo et al., 2015; Silva et al., 2015; Sánchez-Espejo et al., 2015; Glavaš et al., 2017; Maraver et al., 2021).

La fase líquida en peloides con maduración natural o artificial está constituida por aguas mineromedicinales, de mar, hipersalinas o superficiales (fluviales o lacustres) que presentan en su composición química sustancias inorgánicas y orgánicas en disolución, procedentes del agua en sí mismo y como producto de la interacción con la fase sólida; los solutos más comunes son cloruros, sulfatos, bicarbonatos, sodio, potasio, calcio, magnesio, sílice, hierro y manganeso. También esta puede contener elementos trazas, así como gases disueltos como son CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Rn y CH<sub>4</sub> (Gomes et al., 2015).

### **1.3 Elementos de las tierras raras**

Los lantánidos han sido comúnmente conocidos como “tierras raras”. El nombre de «tierras», proviene de que antiguamente se denominaban así a las sustancias sólidas (óxidos) a las que ya no se podía descomponer en otras más

simples, esto era porque imperaba entonces la noción griega de los cuatro elementos: tierra, fuego, aire y agua. Por otra parte, se les consideraba «raras» en la época en que se descubrieron, cuando Arrhenius en 1787 recolectó un mineral desconocido, posteriormente llamado gadolinita. Otros estudios demostraron que las “tierras raras” son elementos relativamente abundantes en la naturaleza (Greenwood, 1997).

Los lantánidos pertenecen al grupo de elementos de transición interna, todos a excepción del lantano presentan el orbital 4f parcial o totalmente lleno. Estos elementos adicionan electrones al orbital f cuando el número de protones aumenta, alojándose en un orbital (4f) que es muy interno permaneciendo los demás orbitales invariables. Químicamente, estos elementos son bastante parecidos entre sí puesto que los electrones situados en orbitales f son poco importantes en los enlaces que forman, en comparación con los orbitales p y d (Greenwood, 1997). Los electrones del orbital 4f distinguen un ETR de otro en la serie de los lantánidos y al estar estos en un orbital f que es muy interno ejercen poco efecto sobre las propiedades químicas del grupo, gracias a ello, todos los elementos tienden a presentarse juntos (Greenwood, 1997), de lo anterior se hace posible tratar a los 14 ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) como si fuera un solo elemento químico.

El factor que más influye en las propiedades químicas de los elementos de las tierras raras es el radio iónico. La variación regular del radio iónico de los ETR en estado trivalente es de enorme importancia en su comportamiento geoquímico. El radio iónico de los ETR<sup>3+</sup> varía entre 1.160Å para el La, hasta 0.977Å para el Lu. La excepción de lo anterior son el Eu y Ce que pueden también ocurrir como Eu<sup>2+</sup> (1.250Å) (dependiendo de la fugacidad del oxígeno y de las condiciones reductoras)



y el  $Ce^{4+}$  (0.970Å) (en condiciones altamente oxidantes) (Greenwood, 1997). Los elementos de las tierras raras representan un claro ejemplo de la regla de Oddo/Harkings, que se enuncia “que los elementos de número atómico par son más abundantes que sus miembros vecinos impares, debido a su mayor estabilidad de sus núcleos atómicos” (Greenwood, 1997).

#### **1.4 Sumideros de los elementos de las tierras raras en peloides**

En los sedimentos, los ETR se encuentran asociados con sumideros inorgánicos como los oxihidróxidos de Fe-Mn (Abbott et al., 2019; Du et al., 2021; Liu et al., 2021; Sojka et al., 2021), la materia orgánica (Freslon et al., 2014) y los filosilicatos (Zhang et al., 2014; Y. H. M. Li et al., 2017; Abbott et al., 2019). Además, las concentraciones de los ETR en los sedimentos son una función de la mineralogía de los sedimentos, la geoquímica, la temperatura, las condiciones redox, el material parental y el ambiente de formación (Wilson et al., 2013; Y. H. M. Li et al., 2017). Los ambientes geológicos sedimentarios pueden ser de tipo hidrotermal, fluvial, lacustre, estuarino, costero y salino. Las concentraciones de los ETR son mayores en sedimentos de origen hidrotermal (de 105 a 329 mg/kg) que en sedimentos de origen fluvial (de 93 a 200 mg/kg), lacustre (de 7.73 a 172.4 mg/kg), estuarino (de 25.2 a 124 mg/kg), costero (de 3.2 a 90 mg/kg) y salino (de 2.3 a 67 mg/kg) (Hannigan et al., 2010; Alipour y Onlaghi, 2018; Abbott et al., 2019; Benabdelkader et al., 2019; El-Taher et al., 2019; Costa et al., 2021; Du et al., 2021), lo que sugiere que la concentración de ETR disminuye generalmente de hidrotermal a fluvial, lacustre, estuarino, costero y salino. Además, las concentraciones de los ETR son generalmente más altas en sedimentos ricos en filosilicatos que contienen caolinita,

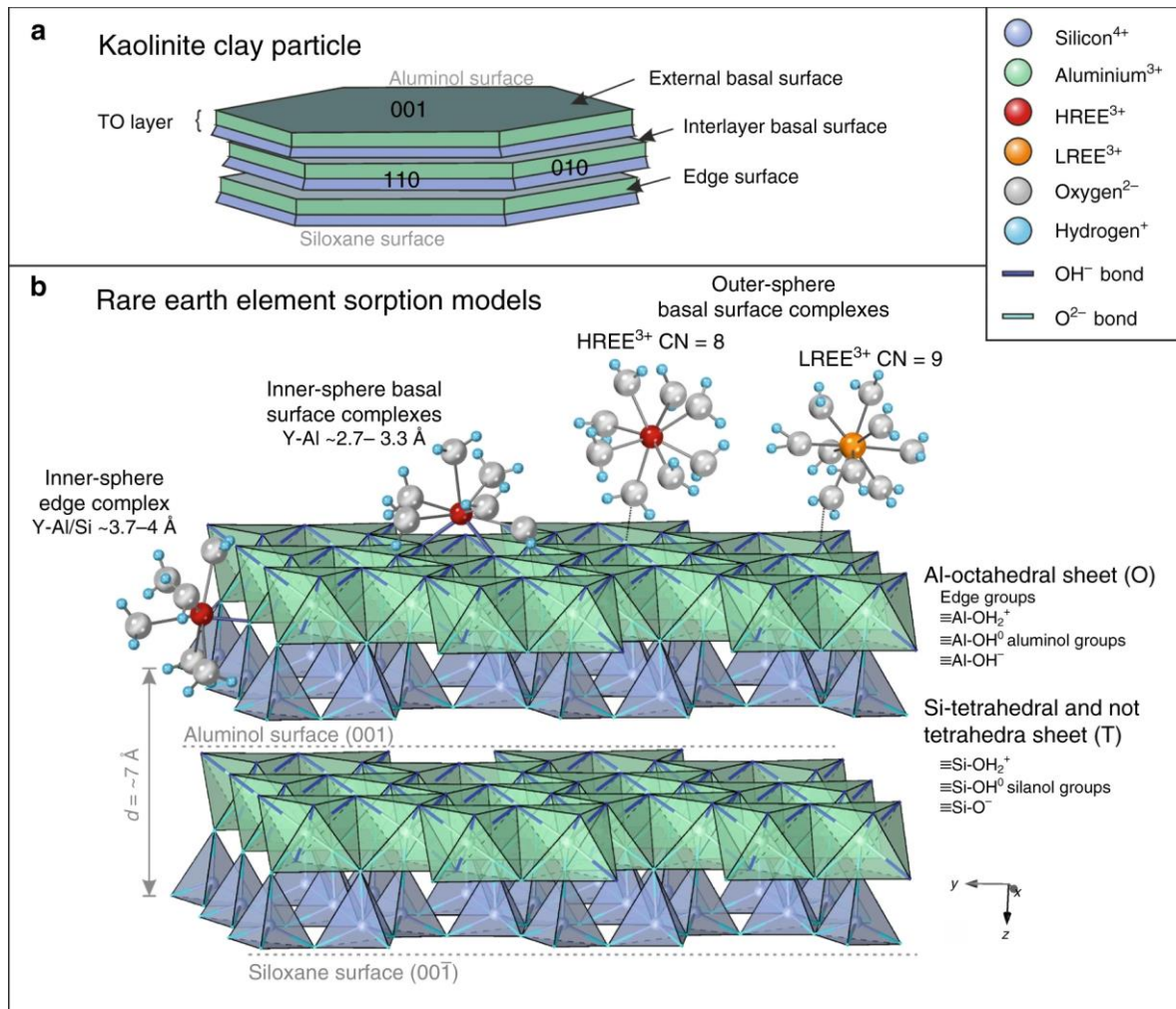
esmectitas y micas (Murakami y Ishihara, 2008; Och et al., 2014; J. Li et al., 2017; Yang et al., 2019) que en sedimentos ricos en oxihidróxidos de Fe-Mn (Abbott et al., 2019; Babu et al., 2021), mientras que las concentraciones de los ETR disminuyen con la concentración de calcita (Caccia y Millero, 2007; Du et al., 2021). Por lo tanto, los filosilicatos e oxihidróxidos de Fe-Mn podrían ser un sumidero importante de los ETR en los sedimentos (J. Li et al., 2017; Abbott et al., 2019; Liu et al., 2021).

La geodisponibilidad de los ETR en sedimentos depende de a qué fases minerales se encuentren asociados (Filgueiras et al., 2002). Los cambios bruscos de pH, potencial redox, conductividad eléctrica y otras variables afectan la concentración de los ETR que se encuentran, principalmente, en las fases minerales más lábiles como los minerales carbonatados y evaporíticos y la materia orgánica (Filgueiras et al., 2002; Aubert et al., 2004; Forghani et al., 2009; Xu et al., 2012; Hao et al., 2021). Por lo anterior, se espera que los ETR que se encuentren en estas fases sean más susceptibles a removilización y que sean más geodisponibles ante variaciones de los parámetros antes mencionados. El porcentaje de los minerales carbonatados en los peloides costeros y salinos, es uno de los factores que estará controlando la concentración de los ETR (Caccia y Millero, 2007; Du et al., 2021). El mecanismo principal por el cual los minerales carbonatados atrapan principalmente a los ETR es, por sustitución isomórfica. El radio iónico de los  $\text{ETR}^{3+}$  es muy próximo a  $1.00\text{\AA}$ , al igual que el del  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que, en minerales carbonatados como la calcita, la dolomita o la aragonita los  $\text{ETR}^{3+}$  sustituyen al  $\text{Ca}^{2+}$  o incluso al  $\text{Mg}^{2+}$  o al  $\text{Sr}^{2+}$  durante la diagénesis de los carbonatos en peloides de

ambientes geológicos costeros y salinos principalmente. Este mecanismo de sustitución isomórfica fue demostrado por Elzinga y colaboradores en 2002 mediante espectroscopia de absorción de rayos X en la estructura fina extendida (Elzinga et al., 2002). Lo anterior, implica que en algunos sedimentos los minerales carbonatados pudieran ser el principal sumidero de los ETR (Zhao et al., 2021).

Además del mecanismo de adsorción por intercambio iónico, visto en la sección 1.2, otro mecanismo por el cual los filosilicatos retienen a los ETR y que hace posible que estos minerales sean un sumidero importante de los ETR es la adsorción por formación de complejos sobre la superficie del filosilicato (Yang et al., 2019; Borst et al., 2020; Zhao et al., 2021; Wu et al., 2023). En la Figura 3 se representa la adsorción por formación de complejos de un catión de  $\text{ETR}^{3+}$  hidratado sobre la superficie de la caolinita. Se pueden apreciar dos mecanismos de adsorción por formación de complejos de los ETR. En el primero de estos, los ETR forman complejos de esfera externa que se adsorben libremente en la superficie basal (plano 001) del filosilicato (Borst et al., 2020). Estos complejos de esfera externa son formados por fisisorción, y se forman por enlaces de hidrógeno o mediante fuerzas de van der Waals (Wu et al., 2023). En el segundo mecanismo que es por quimisorción (adsorción específica), los complejos que se forman son de esfera interna en el cual los ETR se desolvatan parcialmente en un primer momento, de modo que el metal (ETR) se une directamente a los grupos Al-O (aluminol) o Si-O (siloxano) presentes en las hojas tetraédricas de Si o en las hojas octaédricas de Al del filosilicato en los bordes de estas hojas, como se aprecia en la Figura 3 (Borst et al., 2020). La distancia entre los ETR y los átomos Si y Al es corta ( $\leq 4 \text{ \AA}$ ) en la

cual ya estamos en presencia de un enlace químico. Los números de coordinación (NC) de los ETR disminuyen de NC=9 para los ETRL a NC=8 para los ETRP debido al efecto estérico que producen los filosilicatos (Borst et al., 2020).



**Figura 3.** Representación esquemática de la sorción de los ETR en filosilicatos el modelo toma como base a la caolinita tomado de (Borst et al., 2020).

De manera general podemos decir que los ETR que se encuentran unidos a los minerales de silicio, no se encuentran geodisponibles o se encuentran muy poco geodisponibles bajo las condiciones (pH, CE, Eh, T) naturales de sus ambientes geológicos (Zhang et al., 2014).

Por otro lado, en los peloides ricos en oxihidróxidos de Fe-Mn, la geodisponibilidad de los ETR será limitada y estará controlada por los procesos de sorción-desorción mediados por el pH (Abbott et al., 2019; Du et al., 2021). En los oxihidróxidos de hierro y manganeso, los ETR hidratados se adsorben sobre la superficie que contienen abundantes grupos hidroxilo por un mecanismo de adsorción por formación de complejos (Quinn et al., 2006). Durante este mecanismo se produce la pérdida de un protón según la reacción:  $\text{FeOH}^0 + \text{ETR}^{3+} = \text{FeETR}^{3+} + \text{H}^+$  (Liu et al., 2012; Wu et al., 2023).

Pese a que los procesos de retención de los ETR han sido estudiados ampliamente en muestras de sedimentos (Liu et al., 2012; Xiao et al., 2016; Abbott et al., 2019; Borst et al., 2020; Wu et al., 2023), no es posible establecer una tendencia categórica en ambientes geológicos heterogéneos como suelos, sedimentos o peloides, pues el sumidero es dependiente del ambiente geológico y sus condiciones ambientales. Por lo general los filosilicatos y oxihidróxidos de Fe y Mn no siempre serán los principales sumideros de los ETR en estos ambientes geológicos heterogéneos. La materia orgánica y los minerales carbonatados pueden ser sumideros principales en dependencia de las características mineralógicas y fisicoquímicas como pH, concentración de carbono orgánico, Eh, T, y CE. En peloides procedentes de la Bahía de Makirina en Croacia, Komar y colaboradores en 2014 encontraron que los ETR estaban asociados a la materia orgánica en un 60% a 70%, con relación al resto de las fases operacionales (Komar et al., 2014). Por otra parte, Kim y colaboradores en 2022 demostraron que en los sedimentos marinos los sumideros principales de los ETR eran los minerales

fosfatados ricos en hidroxiapatita en un 65%, encontrado altas correlaciones entre la concentración de los ETR con calcio, fósforo y hierro (Kim et al., 2022).

Aunque se ha llevado a cabo una amplia investigación para caracterizar el efecto de las propiedades fisicoquímicas, las concentraciones elementales y la mineralogía de los peloides con fines de calidad y salud (Silva et al., 2015; Agustawijaya et al., 2017; Glavaš et al., 2017; Rizo et al., 2018; Martínez-Villegas et al., 2020), a la fecha no existen estudios que cubra integralmente las concentraciones, la especiación y los sumideros de los ETR en peloides de diferentes ambientes geológicos. En particular, la especiación y los sumideros de los ETR aún faltan por investigarse en los peloides.

### **1.5 Métodos de extracción secuencial**

Dentro de los diferentes tipos de especiación que se conocen, la especiación operacional es la más empleada en el estudio de suelos y sedimentos (Soliman et al., 2018). Para realizar la especiación, se utilizan métodos de extracción secuencial, que, si bien no conducen a una especiación química completa, permiten valorar de forma aproximada, la distribución de los elementos respecto a las distintas fases de un sedimento y su movilidad relativa, lo cual brinda una idea de su peligrosidad potencial (Tessier et al., 1979; Oyeyiola et al., 2011; Wang et al., 2015; Rosado et al., 2016; Okoro et al., 2017; Saleem et al., 2018; Soliman et al., 2018). Los numerosos procedimientos de extracción secuencial de elementos trazas en sedimentos se han desarrollado desde que Tessier y colaboradores propusieron el primer esquema en 1979. Dos de las varias diferencias entre ellos son: 1. el número de pasos y 2 el orden de las soluciones extractantes. Entre los

protocolos de extracciones secuenciales (Tessier y modificaciones subsecuentes de este protocolo), está el propuesto por el Buró de Referencias de la Comunidad (BCR), actual “Programa de Mediciones y Ensayos”, cuya versión modificada (Rauret et al., 1999), posee la fortaleza de disponer de materiales certificados (BCR 601 y BCR 701) que garantizan su aplicación a muestras de origen heterogéneos como suelos sedimentos y peloides, por lo que se ha establecido como un método de referencia internacional, debido a esta fortaleza (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 2002; Rao et al., 2008; Zimmerman y Weindorf, 2010).

Las grandes diferencias entre los protocolos de extracción secuencial como se dijo anteriormente son el número de etapas de extracción, el orden de aplicación de las soluciones, los reactivos empleados o las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollan, todo ello siempre en función de los objetivos perseguidos (Pagnanelli et al., 2004; Rosado et al., 2016; Okoro et al., 2017; Saleem et al., 2018; Soliman et al., 2018). De todos los procedimientos, el de Tessier, permite una extracción eficiente de metales mayoritarios, trazas y elementos de las tierras raras, así como la evaluación de su incorporación por fuentes antropogénicas a largo plazo, además de que puede aplicarse a sedimentos y a peloides de diferentes ambientes geológicos; es por ello, que es el procedimiento más empleado en la actualidad (Zimmerman y Weindorf, 2010; Wang et al., 2014; Suarez et al., 2015; Okoro et al., 2017).

En general, en el método de Tessier se pretende separar a los elementos en cinco fracciones definidas operacionalmente que son las siguientes (Suarez et al., 2015):

- Elementos solubles o en forma de iones intercambiables (EXC): fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales o que incluyen cationes intercambiables que pueden ser los ETR reemplazados por otros más competitivos.
- Elementos asociados a carbonatos (CARB): liberados al descender el pH. Estas dos primeras fracciones contienen a los metales más lábiles o móviles de las fases sólidas.
- Elementos asociados a oxihidróxidos de hierro y manganeso (ERO): metales liberados bajo condiciones reductoras. De manera potencial, son metales que pueden movilizarse en condiciones extremas de salinidad, pH y potencial de oxidación-reducción.
- Elementos asociados a la materia orgánica (MO): metales unidos a la materia orgánica y sulfuros.
- Fase residual o litogénica (R-RES): metales ligados a los minerales de origen litogénicos, formando parte de sus estructuras cristalinas y que son química y biológicamente inertes cuya liberación es improbable en condiciones ambientales estándares.

Debido a su gran aplicabilidad, se han creado numerosas modificaciones del método de Tessier, con el fin de obtener mayor eficacia de la extracción en dependencia del objetivo final del estudio y el tipo y concentración de los metales extraídos. Las modificaciones de este protocolo comprenden la variación de los reactivos de extracción y sus proporciones, principalmente en las tres primeras fracciones. Las extracciones en la fracción intercambiable (EXC) se realizan



generalmente utilizando reactivos como  $MgCl_2$ ,  $NaC_2H_3O_2$  y  $NH_4NO_3$  (Zimmerman y Weindorf, 2010; Okoro et al., 2017), mientras que la fracción de los elementos asociados a carbonatos (CARB) se extrae con buffer de acetato a pH 4.5 o con ácido acético a diferentes concentraciones. Las principales variaciones en la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso (ERO), se encuentran vinculadas al uso de  $Na_2S_2O_4$  y citrato de sodio (Mehra y Jackson, 2013) ácido cítrico en lugar de  $NH_2OH \cdot HCl$  en ácido acético, y en cambios de la concentración de ésta última (Zimmerman y Weindorf, 2010).

En el caso de los peloides, uno de los primeros reportes de la aplicación de la especiación química operacional está relacionado con el trabajo realizado en peloides cubanos por Suárez et al., (2015), esta metodología aporta información sobre la distribución de los elementos químicos en las diferentes fases operacionales y su movilidad potencial. La metodología reportada por Suárez et al., (2015) para la especiación operacional de elementos mayoritarios y minoritarios ha sido empleada por la comunidad científica en la caracterización química inorgánica de peloides como se reporta en el trabajo de Khalil en 2018, (Khalil et al., 2018).

Por lo anterior surgen las siguientes preguntas de investigación: ¿Será igual la concentración de los ETR en peloides de origen hidrotermal, estuarinos, costeros y salinos? ¿En qué fase o fases de la especiación operacional se encuentran principalmente los ETR en peloides de origen hidrotermal, estuarino, costeros y salino? ¿Existirá alguna relación entre el porcentaje de filosilicatos, la concentración de hierro y los elementos de las tierras raras? ¿Serán los oxihidróxidos de hierro y

los filosilicatos los principales sumideros de ETR en peloides de ambientes hidrotermales, estuarinos, costeros y salinos?

## **1.6 Hipótesis**

La geodisponibilidad de los ETR está estrechamente relacionada con sus sumideros. Las concentraciones de los ETR son más altas en los peloides ricos en filosilicatos y oxihidróxidos de hierro. Los sumideros inorgánicos de los ETR en los peloides son las fases de filosilicato y hierro y la concentración de los ETR es más alta en peloides ricos en estas fases.

## **1.7 Objetivo general y específicos**

### **Objetivo General**

Determinar e identificar las fases operacionales donde se encuentran los principales sumideros de los ETR en seis muestras de peloides cubanos procedentes de cuatro ambientes geológicos (hidrotermal, estuarino, costero y salino).

### **Los objetivos específicos de este estudio fueron:**

- 1) Determinar el pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), temperatura (T) y concentraciones totales y parciales elementales (mayoritarios, minoritarios y ETR) en muestras de peloides de ambientes geológicos hidrotermal, estuarino, costero y salino, para establecer los principales sumideros de los ETR.
- 2) Desarrollar una metodología de análisis químico para los ETR presentes en los peloides, basada en alta sensibilidad y mínimo de interferencias, mediante ICP-MS.

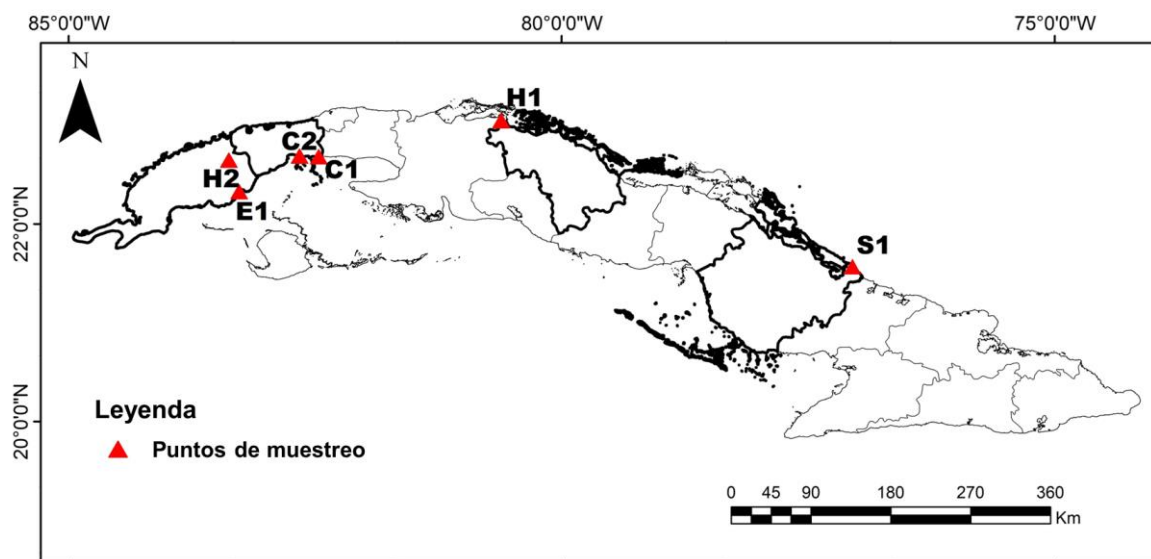
- 3) Determinar y semicuantificar la mineralogía de los peloides.
- 4) Analizar la morfología de algunas las fases minerales.
- 5) Realizar el fraccionamiento de los ETR en ETRL y ETRP.
- 6) Realizar un análisis estadístico para investigar cualquier relación entre los ETR y las principales fases sólidas de los peloides  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , carbono inorgánico, carbono orgánico y los minerales filosilicatos, carbonatos y sulfatos.
- 7) Determinar la especiación química operacional de los ETR.

La relevancia y novedad científica de esta investigación estriba en que por primera vez se reportan los sumideros de los ETR en peloides cubanos de diferentes ambientes geológicos. Además, la propuesta de una metodología de análisis de los ETR mediante ICP-MS para peloides de diferentes ambientes geológicos.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Selección de los sitios de muestreo de los peloides

Un total de 6 muestras compuestas de peloides de diferentes ambientes (hidrotermal, estuarino, costero y salino) fueron colectadas en Cuba (Figura 4).



**Figura 4.** Localización geográfica de los sitios de muestreo de peloides.

En los balnearios de Elguea y San Diego de los Baños se encuentran dos peloides de origen hidrotermal muy empleados por la población, donde, además, se reportan, con más antigüedad, los tratamientos médicos con peloides. El peloide H1 es de maduración natural con aguas mineromedicinales de los manantiales de Elguea. En el caso de H2, es el único peloide en Cuba que se madura artificialmente con aguas mineromedicinales antes de su aplicación. El peloide de Boca de San Diego (E1) se obtiene de la desembocadura del río San Diego. Debido a su escasa maduración natural, este peloide sirve como material de partida para obtener el peloide E1. Por su parte, los yacimientos de peloides costeros de playa Cajío (C1) y playa Guanímar (C2), son de los más importantes de este tipo en todo el occidente

cubano. Estos peloides son madurados de forma natural con las aguas poco profundas de la costa sur occidental de Cuba. El peloide proveniente de Santa Lucía (S1), es uno de los peloides de salina que se emplean con más frecuencia para la peloterapia en el sistema de atención primaria del sistema de salud cubano (Martínez-Villegas et al., 2020).

### **2.23. Muestreo de los peloides**

El muestreo del peloide H1, de ambiente hidrotermal, se realizó en el Balneario Elguea en el mes de junio del año 2019. El peloide fue colectado en la piscina para fango del balneario. Se realizó mediante un cuarteo del perímetro de la piscina y se tomaron 12 submuestras superficiales de aproximadamente 1 kg a 20 cm de profundidad de la fase sólida, en los cuatro nodos de una red de cuarteo de 4 m de largo y 2 m de ancho junto con una submuestra en el centro de la red, para conformar una muestra compuesta (Suarez et al., 2015). El yacimiento del peloide H1 se encuentra ubicado en la región natural Llanura Corralillo Yaguajay, en la costa norte de la provincia de Villa Clara en los  $22^{\circ}59'08,00''$  de latitud norte y  $80^{\circ}34'59,00''$  de longitud oeste (Figura 4). El origen de la composición química de este yacimiento se explica mediante procesos de disolución de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ), y dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , reducción de sulfato, precipitación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), minerales arcillosos y cuarzo (Suarez et al., 2015). La estructura geológica de la región está constituida por sedimentos carbonatado–terrágenos, enmascarados a su vez por depósitos arenosos, arcillosos, limos y arenas (Gutiérrez et al., 2017). Las aguas de maduración son de circulación profunda de tipo clorurada, sulfatada, sódica, cálcica, magnesiana, sulfurada, bromurada, con

mineralización media de 51 g/l y elementos propios de las aguas marinas, tales como Br, I, Cl, etc. (Gutiérrez et al., 2017).

El muestreo del peloide H2, de ambiente hidrotermal, se realizó en el Balneario de San Diego de los Baños en el mes de junio del año 2019. Este peloide se obtiene por maduración artificial tomando como material inicial el peloide E1 procedente de Boca de San Diego que se recolecta en el estuario del río San Diego. El peloide fue tomado de la piscina de maduración del balneario un mes después del llenado de la piscina de maduración con aguas mineromedicinales del balneario. El muestreo se realizó con un cuarteo del perímetro de la piscina, tomando 12 submuestras superficiales de aproximadamente 1 kg a 20 cm de profundidad de la fase sólida en los nodos de una red de cuarteo (4 m de largo y 2 m de ancho) junto con una submuestra central para formar una muestra compuesta (Suarez et al., 2015). El yacimiento se encuentra en el Balneario de San Diego de los Baños ubicado en los 22°64'64.42'' de latitud norte y 83°37'35.05'' de longitud oeste (Figura 4). La geología está conformada por sedimentos de tipo estuarino con poca maduración procedentes de la desembocadura del río San Diego (Gutiérrez et al., 2017). Las aguas de maduración son mesotermas (33 °C), con patrón hidrogeoquímico del tipo sulfatada cálcica, radiónicas con presencia de flúor y sulfuro de hidrógeno (Fagundo et al., 2007).

El muestreo del peloide E1, de ambiente estuarino, se realizó en la desembocadura del río San Diego en el mes de julio del año 2019. El muestreo se realizó con un cuarteo del perímetro del yacimiento y tomando 12 submuestras superficiales de aproximadamente 1 kg a 20 cm de profundidad de la fase sólida en

los nodos de una red de cuarteo  $3 \times 4 \text{m}^2$  junto con una submuestra central para formar una muestra compuesta (Suarez et al., 2015). El yacimiento del peloide E1 se encuentra ubicado en la costa sur de la provincia de Pinar del Río, a los  $22^{\circ}19'34.00''$  de latitud norte y  $83^{\circ}16'04.43$  de longitud oeste (Figura 4). El yacimiento está situado en la Llanura Aluvial Sur de Pinar del Río, y es de tipo terraza marina acumulativa laguno-palustre de edad Cuaternario (IV) (Peláez et al., 1990). La vía principal del drenaje superficial en la zona es el río San Diego. El sedimento de origen está formado en un estuario donde tiene lugar un intercambio de aguas fluviales del río San Diego y el agua de mar.

El peloide C1 fue recolectado en la playa Cajío en julio de 2019, en la zona donde la población hace uso del recurso. El muestreo se realizó con un cuarteo del perímetro del yacimiento y tomando 12 submuestras superficiales de aproximadamente 1 kg a 20 cm de profundidad de la fase sólida en los nodos de una red de cuarteo  $3 \times 4 \text{m}^2$  para formar una muestra compuesta. La recolección y cantidad de las muestras se realizó siguiendo lo propuesto por Barrios-Cossio et al., (2018), para peloides costeros. El peloide se obtiene en la playa del mismo nombre ubicada en la costa sur del municipio Güira de Melena, en el occidente de Cuba, a los  $22^{\circ}40'54.0''$  de latitud norte y los  $82^{\circ}27'42.1''$  longitud oeste (Figura 4). El yacimiento se encuentra en la zona costera de la plataforma insular suroccidental de Cuba en aguas poco profundas ( $<0.6 \text{ m}$ ) que son saturadas en calcio.

El peloide C2 fue recolectado en la playa Guanímar en julio de 2019, en la zona donde la población hace uso del recurso. Al igual que el peloide C1, se trazó una red de  $4 \times 3 \text{m}^2$  colectándose 12 submuestras superficiales de 1kg a 20 cm de

profundidad las cuales se mezclaron para obtener la muestra compuesta. La selección de las cantidades de submuestras se realizó según las recomendaciones de Barrios-Cossio et al., (2018), para peloides costeros. El peloide se obtiene en la playa Guanímar ubicada en la costa sur del municipio Alquizar, en el occidente de Cuba, a los 22°69'10.7" de latitud norte y los 82°65' 93.8" longitud oeste (Figura 4). La zona donde se encuentran los yacimientos C1 y C2 está caracterizada por ser una zona de empantanamiento sin drenaje fluvial, compuesta por depósitos carbonatados terrígenos y turbosos de pantanos del Holoceno (Gutiérrez et al., 2017). La distancia entre los yacimientos de los peloides C1 y C2 es menor a los 15 km. El yacimiento se encuentra en la zona costera de la plataforma insular suroccidental de Cuba en aguas poco profundas (<0.6 m) saturadas en calcio.

El muestreo del peloide S1 se realizó en el mes de julio del año 2019. El peloide fue recolectado en el yacimiento de la salina "El Real" en una franja de 50 m de la orilla para lo cual se trazó una malla de 15x30 m<sup>2</sup> tomando 10 submuestras superficiales de 1kg (entre 20-40 cm de profundidad de la fase sólida) que posteriormente se mezclaron y homogenizaron para formar una muestra compuesta. El muestreo se realizó según lo reportado por Martínez-Villegas et al., (2020). El peloide de Santa Lucía se obtiene en la Salina "El Real" en la localidad de Santa Lucía. La salina se localiza en la costa norte del municipio Nuevitas, en la provincia de Camagüey. a los 21° 33' 03" de latitud norte y los 77° 02' 20" longitud oeste (Figura 4). La zona está caracterizada por depósitos carbonatados terrígenos y arenas (Gutiérrez et al., 2017). El yacimiento se forma a partir de las aguas saladas y salmueras naturales que se asocian a la zona de descarga de la salina y que en general tienen altos contenidos de las sales disueltas típicas del agua de mar



(Gutiérrez et al., 2017). Estos elementos se incorporan al peloide ya que ocurren procesos de precipitación de los minerales evaporíticos asociados a la concentración de las aguas del mar para obtener la sal.

En todos los yacimientos se realizaron mediciones *in situ* de pH, CE, Eh, y T que fueron medidas usando un multiparámetro HI-9828 HANNA previamente calibrado con soluciones buffer de pH ( $4.00\pm 0.02$ ,  $7.02\pm 0.02$ , y  $10.00\pm 0.02$ ), Zobell, y KCl a 0.01 mol/L ( $1413 \mu\text{S/cm}$ ) obtenidas de la casa Merck.

### **2.3. Preparación y tratamiento de las muestras**

Una vez colectadas las muestras se conservaron en una nevera con hielo y se transportaron al laboratorio donde se conservaron a 4°C en refrigeración para limitar la actividad biológica y prevenir cualquier transformación química o alteración de la materia orgánica.

Posteriormente, las aguas madres se decantaron, la fase sólida húmeda se homogeneizó y se tamizó empleando una malla plástica de 2 mm para eliminar las partículas de gran tamaño como material vegetal, conchas, caracoles, rocas, etc. La fase sólida se secó a temperatura ambiente durante 7 días, posteriormente se trituró y se homogeneizó en un mortero de ágata. Luego, dicha fase se tamizó para obtener tamaños de partículas menores a 140  $\mu\text{m}$ . Las muestras tamizadas se conservaron en recipientes de polietileno de alta densidad, herméticamente cerrados y protegidos de la humedad ambiental.

### **2.4. Determinación de la concentración de elementos mayoritarios**

Las concentraciones de los elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, K, Ti, Ca, Mg, Sr, Na, S, Cl, Mn y P) se determinaron mediante fluorescencia de rayos X dispersiva

de energía (EDFRX) y se reportaron como porcentaje en peso de óxido de elemento. Para lo cual, se tomaron 2 g de peloides los cuales se prensaron a una presión de 40 MPa durante 3 min. Para la determinación se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X HITACHI X-SUPREME 8000 (Japón), ubicado en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Estructural de la Sustancia (LUCES) de La Universidad de La Habana, Cuba. Las condiciones instrumentales empleadas fueron voltaje del tubo de rayos X 30 kV y una corriente de 10 mA, en atmósfera de Helio, sin filtros en modo “Soils” (Yasukawa et al., 2014; Mefteh y Medhioub, 2021). Todas las medidas se realizaron por triplicado. Para evaluar la exactitud y precisión del método, se utilizaron dos estándares de referencia certificados (sedimento lacustre BCR-701 y sedimento marino IAEA-433).

## **2.5. Determinación del contenido de carbono total, orgánico e inorgánico.**

El carbono total (CT) y el carbono orgánico total (COT) se determinaron en 60 mg de muestras de peloides utilizando un analizador elemental automático LECO TruSpec CHN por triplicado. Para las determinaciones de COT, las muestras fueron previamente acidificadas con HCl 35-36% (Sieper et al., 2006) con el objetivo de remover todo el carbono inorgánico presente en las muestras. El carbono inorgánico total (CIT) se estimó por diferencia usando la siguiente ecuación:

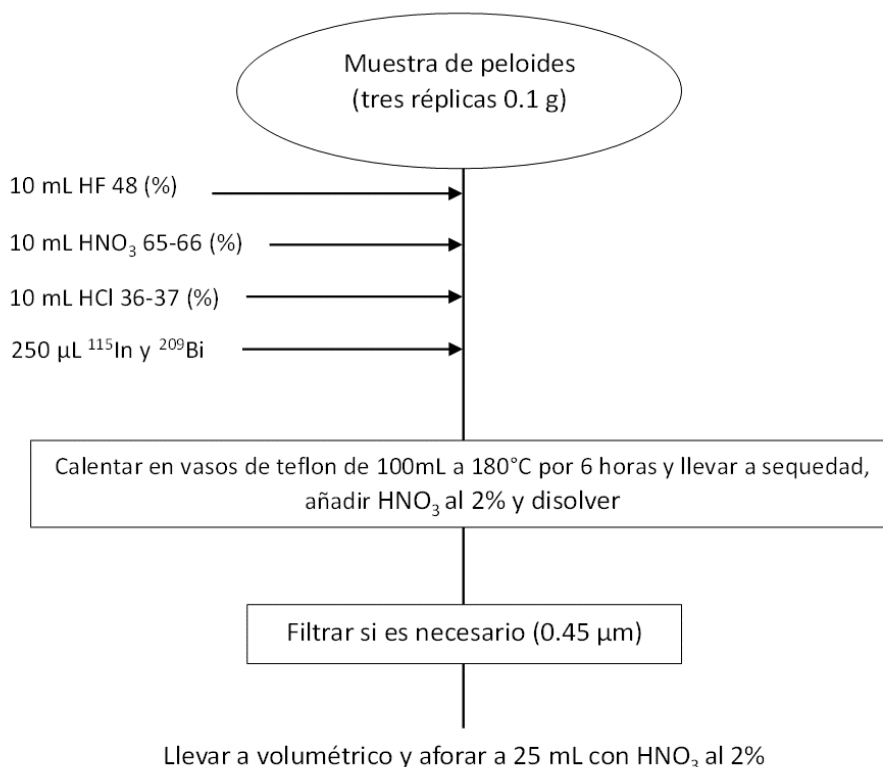
$$\text{CIT (\%)} = \text{CT (\%)} - \text{COT (\%)}$$

## **2.6. Determinación de la concentración total de elementos minoritarios y de las tierras raras**

Las concentraciones totales de los elementos minoritarios (V, Rb, Sc, Co, Th, Ba, Mo, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb y U) y de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm,

Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) se determinaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) usando un instrumento ThermoScientific™ iCAP™-RQ (Alemania) con celda de colisión, en modo discriminación de energía cinética (KED) para minimizar las interferencias causadas por iones doblemente cargados, óxidos metálicos y otras especies poliatómicas, empleando He como gas de colisión. Las mismas se determinaron por triplicado en 0.1000 g de muestra de peloide las cuales se sometieron a una digestión total empleando 10 mL de HF al 48%, 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 65-66% y 10 mL de HCl al 36-37% en recipientes de teflón. Las digestiones se realizaron a 180°C en placa de calentamiento durante aproximadamente 6 h, hasta que el sólido se disolvió por completo y posteriormente se llevó a sequedad. Las sales resultantes se disolvieron en HNO<sub>3</sub> al 2% y se transfirieron a matraces de 25 ml enrasándose con el mismo ácido (Figura 5). Luego, para la determinación de las concentraciones de elementos minoritarios y tierras raras se empleó el método de la calibración externa con 12 puntos de calibrado entre 0.01 y 150 µg/L. A cada muestra de digestión se le agregaron soluciones estándar de <sup>115</sup>In y <sup>209</sup>Bi (250 µL de cada solución a 100 µg/L) que se usaron como estándares internos. Adicionalmente, los estándares Montana Soil NIST 2710a y Buffalo River Sediment NIST 2704 se utilizaron para el control de la calidad de las digestiones. La precisión y la exactitud para todos los elementos estuvo entre el 5 y 10% de desviación estándar relativa. Todos los reactivos fueron de grado analítico adquiridos a JT. Baker (Estados Unidos). Los estándares multielementales para la preparación de las curvas de calibración, así como los estándares internos, fueron adquiridos a HighPurity Standard (Estados Unidos). Para la preparación de las soluciones de concentración intermedias, las curvas de

calibración y la limpieza del material se utilizó agua grado I obtenida por un sistema Milli-Q (ThermoScientific Nanobransted) con una conductividad de 0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El ácido nítrico se tridestiló mediante sub-boiling usando un sistema de purificación adquirido a CEM (Estados Unidos).



**Figura 5.** Esquema para la digestión total de una sola etapa para los elementos minoritarios y de las tierras raras.

## 2.7. Determinación de la concentración parcial de los elementos de las tierras raras

Las concentraciones parciales de los elementos de las tierras raras se determinaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La determinación de la concentración parcial se determinó por triplicado en 0.1000g de muestras de peloides digeridas en *aqua regia* compuesta por 9 mL de HCl 36-37% y 3 mL de HNO<sub>3</sub> 66-67% (tridestilado). Se

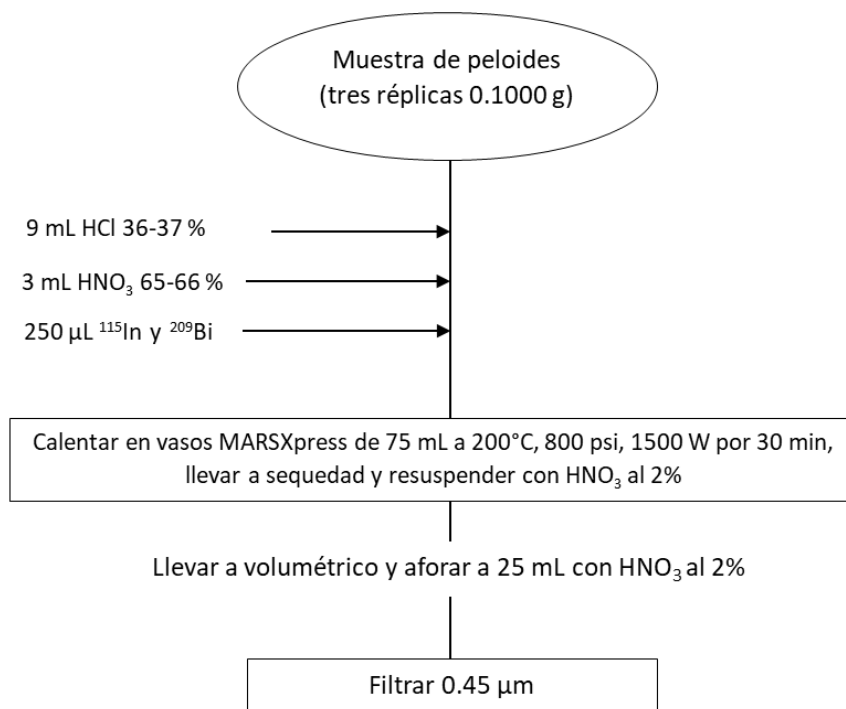
añadió 250 µL de soluciones estándar de  $^{115}\text{In}$  y  $^{209}\text{Bi}$  a una concentración de 100 µg/L a cada una de las muestras de digestión actuando estos como estándares internos. Las digestiones se realizaron en horno de microondas MARS 6, adquirido a CEM (Estados Unidos), empleando reactores MarsXpres de PFA a una temperatura de 200 °C, con una rampa de calentamiento de 15 min y un tiempo de digestión de 15 min a 800 psi y 1500 W como se muestra en el diagrama (Figura 6). Luego de esto, los extractos de las digestiones se transfirieron a vasos de teflón, se colocaron en placa de calentamiento hasta desecación total, luego se disolvieron en 10 mL de  $\text{HNO}_3$  2% y se transfirieron a matraces volumétricos de 25 mL enrasándose con  $\text{HNO}_3$  2%. Los 25 ml de las preparaciones se filtraron por membranas de Nitrocelulosa de 0.45 µm. Luego, las concentraciones elementales se determinaron usando el método de la calibración externa con 12 puntos de 0.01 a 150 µg/L por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) usando el mismo instrumento que en la determinación total.

## **2.8. Condiciones experimentales e instrumentales óptimas para la determinación de los elementos minoritarios y de las tierras raras por ICP-MS**

### **2.8.1 Limpieza y preparación del material**

El lavado de material de vidrio y/o plástico utilizado en análisis de elementos traza y de las tierras raras debe de cumplir con especificaciones de limpieza para evitar cualquier tipo de contaminación y garantizar la calidad de los resultados. El lavado de material como vasos de Teflón, cristalería en general, y tubos del automuestreador se realizó con Extran al 5% v/v y aclaramiento con agua destilada.

Posteriormente todo el material se sumergió en un baño de  $\text{HNO}_3$  al 10% v/v grado reactivo por al menos 24 h y se enjuagó con agua grado tipo II.



**Figura 6.** Esquema para la digestión parcial de una sola etapa para los elementos minoritarios y de las tierras raras.

Posteriormente, todo el material se enjuagó 7 veces con agua grado tipo I (Milli-Q) y se secó a 50 °C en un horno. Los conos (sample y skimer), la antorcha y el inyector se lavaron después de un periodo de análisis de 120 muestras, según las recomendaciones del fabricante. Los conos se sumergieron en agua desionizada dentro de un vaso de precipitados el cual se colocó en baño de ultrasonidos durante 5 min, luego se repitió este proceso, cambiando el agua entre cada tiempo, posteriormente se enjuagaron 7 veces con abundante agua grado I por último se secaron en un horno a 50 °C. El lavado de la antorcha y el inyector se realizó únicamente sumergiéndolos en  $\text{HNO}_3$  al 2% v/v en un recipiente de forma alta de

polietileno de alta densidad durante 24 h, posteriormente se enjuagaron 7 veces con abundante agua grado I, y por último se secaron en horno a 60 °C.

### **2.8.2 Preparación de la curva de calibración**

La preparación de la curva de calibración se realizó con disoluciones de patrones monoelementales certificadas de Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Rb, As, Ba, Mo, Zr, Th y U y de las tierras raras La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, todas de concentración  $1000 \pm 0.06 \mu\text{g/mL}$ . Se realizó un patrón intermedio de  $4 \mu\text{g/mL}$ , tomando 0.1 mL de todos los patrones monoelementales los cuales se diluyeron en un matraz volumétrico certificado clase A de 25 mL con  $\text{HNO}_3$  al 2%. Para obtener una recta de calibrado de 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 120 y 150 ng/mL se tomaron los volúmenes necesarios de la solución patrón de  $4 \mu\text{g/mL}$  y se diluyeron en matraces volumétricos de 25mL que fueron enrasados con  $\text{HNO}_3$  al 2%.

### **2.8.3 Parámetros instrumentales optimizados en el método**

Los parámetros instrumentales para la optimización y operación del ICP-MS se realizaron mediante ajustes en el sistema de introducción de la muestra, ionización de los elementos en el plasma, interfaz, focalización y separación de los iones hasta su detección (Tabla 2). El ICP-MS requirió de una sintonización y calibración del selector de masas y el detector se realizó en dos modos de trabajo: en modo estándar (STD) y en modo de discriminación de la energía cinética (KED) (por sus siglas en inglés), respectivamente. Estas calibraciones tuvieron como objetivo la calibración del sistema de selección de masas y del detector.

**Tabla 2.** Condiciones instrumentales del ICP-MS en modo KED.

	<b>Parámetros</b>	<b>Valores optimizados</b>
<b>Sistema de introducción de muestra</b>	Flujo de Argón	16 L/min
	Flujo de Gas Auxiliar	0.8 L/min
	Flujo de Gas en el Nebulizador	1.06 L/min
<b>Ionización de los elementos</b>	Potencia	1550 W
	Potencial de extracción	-2000 V
<b>Interfaz y focalización</b>	Potencial de la lente deflectora de iones	-35 V
	Material de los conos de extracción	Ni
	Gas de la celda de colisión	He
	Flujo de gas de la celda	1 mL/min

## **2.9. Análisis mineralógico y semi-cuantitativo de las fases minerales**

La mineralogía de los peloides se determinó por difracción de rayos X de polvo (DRX) usando un difractómetro de rayos X SmartLab de la marca RIGAKU (Japón), acoplado con un detector de conteo rápido DetexUltra250, usando una fuente de rayos X con ánodo de Cu K $\alpha$  1.54060 Å, empleando un filtro de níquel, a una corriente de 44 mA y un voltaje de 40 kV, con un intervalo angular de 10° a 80°, un paso angular de 0.0100° y un tiempo de conteo de cinco segundos. La identificación de las fases se realizó comparando los difractogramas experimentales con tarjetas de la base de datos COD-Inorg Rev.210714 (Crystallography Open Database), actualizada en julio de 2021 (Gražulis et al., 2009) y utilizando el programa MATCH3 (Phase Identification from Powder Diffraction) v3.8 para



Windows (Putz y Brandenburg, 2003). La determinación semicuantitativa de las fases minerales se realizó mediante el método de Rietveld y el programa FullPro Suite (Rodríguez-Carvajal, 1993). Las muestras de peloides se colocaron directamente en el portamuestras de vidrio del difractor, previamente secas y tamizadas a tamaños de partícula de 60  $\mu\text{m}$ . El análisis de difracción de polvo fue en bulto y se realizó sin eliminar previamente, la materia orgánica y sin orientación preferencial de los filosilicatos. La semicuantificación de las fases minerales fue normalizada a óxido de aluminio basado en el 100% de las fases minerales encontradas, para obtener una tabla con el total de los minerales. Como el ángulo de inicio fue de  $10^\circ$  no se pudieron apreciar las señales correspondientes al plano basal de los filosilicatos, por lo que la asignación de las señales fue illita + otras arcillas tipo 2:1 expandible y paragonita + otras micas.

## **2.10. Microscopía electrónica de barrido**

Las muestras secas de peloides fueron colocadas sobre una cinta de carbono para ser examinadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de ultra alta resolución (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI-Quanta™250 (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos) que empleó un filamento de wolframio como haz de electrones con una tensión de aceleración de 25 kV, a una presión de trabajo de 100 Pa. El microscopio está acoplado a 3 detectores: el primero de electrones retrodispersados, el segundo de electrones secundarios, y el tercero de energía dispersiva de rayos X (EDX), este último permitió el microanálisis elemental puntual, para identificar la composición química en los campos observados.

## 2.11. Especiación operacional de los ETR

La especiación de la fase sólida de los peloides se llevó a cabo utilizando una modificación al procedimiento de Tessier, con cinco extracciones secuenciales (Rauret et al., 1999; Gao et al., 2008; Zhang et al., 2014) (Tabla 3). Para ello, se extrajeron secuencialmente 1.0000 g de muestra de peloides utilizando nitrato de amonio, acetato de sodio, hidroxilamina de amonio, peróxido de hidrógeno y ácidos fuertes (HF, HNO<sub>3</sub> y HCl). Después de cada extracción, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm durante 20 min y los sobrenadantes se preservaron para realizar las medidas de la concentración de los ETR por ICP-MS. Entre paso y paso de extracción las muestras se lavaron con 20 mL de agua tipo I y se agitaron por espacio de 5 min y se centrifugaron a 3000 rpm por 20 min, desechando el sobrenadante. Por último, en todos los casos los sobrenadantes se filtraron por membrana de 0.45 µm. Los ETR se analizaron por ICP-MS. Todo el material de vidrio y de polietileno de alta densidad utilizado en el procedimiento de extracción se lavó con Extran® al 5% durante 6 horas sumergiéndolos en un baño del mencionado detergente y luego se lavó con abundante agua tipo I. Seguidamente, el material se sumergió en una solución de HNO<sub>3</sub> al 10% v/v durante 30 minutos y se enjuagó con abundante agua tipo I. Las soluciones extractantes se prepararon el mismo día, previo a los experimentos de extracción. Las cantidades de cada reactivo se pesaron en una balanza analítica marca Sartorius modelo M-power con una exactitud de ±0.0001 g.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales para las extracciones secuenciales de los elementos de las tierras raras.

<b>Paso</b>	<b>Fracción</b>	<b>Componente extraído</b>	<b>Reactivo de extracción</b>	<b>Método de extracción</b>
<b>I</b>	Intercambiable <b>(EXC)</b>	Solubles e Intercambiables	40 mL (1 M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), pH 7	Agitar at 25 °C por 16 h
<b>II</b>	Solubles en ácido <b>(CARB)</b>	Unidos a los carbonatos	40 mL (1 M de $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , pH 5)	Agitar at 25 °C por 16 h
<b>III</b>	Reducible <b>(ERO)</b>	Unidos a los oxihidróxidos de Fe/Mn	40 mL (0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en $\text{HNO}_3$ ), pH 2	Agitar at 25 °C por 16 h
<b>IV</b>	Oxidable <b>(OXD)</b>	Unidos a la materia orgánica y los sulfuros	10 mL (8.8 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , ajustado a pH 2 con $\text{HNO}_3$ )/otros 10mL (8.8 M $\text{H}_2\text{O}_2$ , ajustado a pH 2 con $\text{HNO}_3$ )/posteriormente 40mL (1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ajustado a pH 2.0 con $\text{HNO}_3$ ).	Usando 10 mL de 8.8 M $\text{H}_2\text{O}_2$ . digerar la muestra a temperatura ambiente por 1 h con agitación manual ocasional, luego tapar el tubo y calentar a $85\pm 2$ °C por 1 h, luego destapar el tubo y reducir el volumen a pocos mililitros. Repetir el procedimiento usando otros 10 mL de 8.8 M $\text{H}_2\text{O}_2$ . Luego agregar el nitrato de amonio y agitar por 16 h a 25 °C.
<b>V</b>	Residual <b>(R-RES)</b>	Dentro de los minerales litogénicos	10 mL of HF 48% + 10 mL $\text{HNO}_3$ 67% + 10 mL HCl 36%.	Calentar a una temperatura de 180 °C en sistema abierto usando vasos de teflón hasta la completa disolución del residuo.

## **2.12. Análisis de datos**

### **2.12.1 Análisis de componentes principales**

A las concentraciones totales de los elementos mayoritarios, minoritarios y ETR se les realizó una transformación en z para normalizar los valores a través de diferentes escalas y unidades restando la media de la población de cada medición y dividiendo por la desviación estándar. El análisis de componentes principales se realizó utilizando los paquetes shiny (Chang W, 2022), ggplot2 (Wickham, 2016), ape (Paradis y Schliep, 2019) y dplyr (Patil, 2021) en el paquete de programas R (R Core Team, 2014). Los componentes principales mayores (CP) fueron seleccionados con base al gráfico de sedimentación, considerando los componentes principales que explicaban más del 85% de la varianza acumulada.

### **2.12.2 Análisis de agrupamiento jerárquico tipo clúster**

Se realizó un análisis de agrupamiento jerárquico de conglomerados para agrupar las muestras de peloides en función de sus concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y ETR, utilizando la distancia euclidiana como medida de similitud. Se utilizó un dendrograma para visualizar los resultados del análisis de agrupamiento jerárquico que fue obtenido con el paquete hclust en R (Patil, 2021).

### **2.12.3 Análisis de correlación**

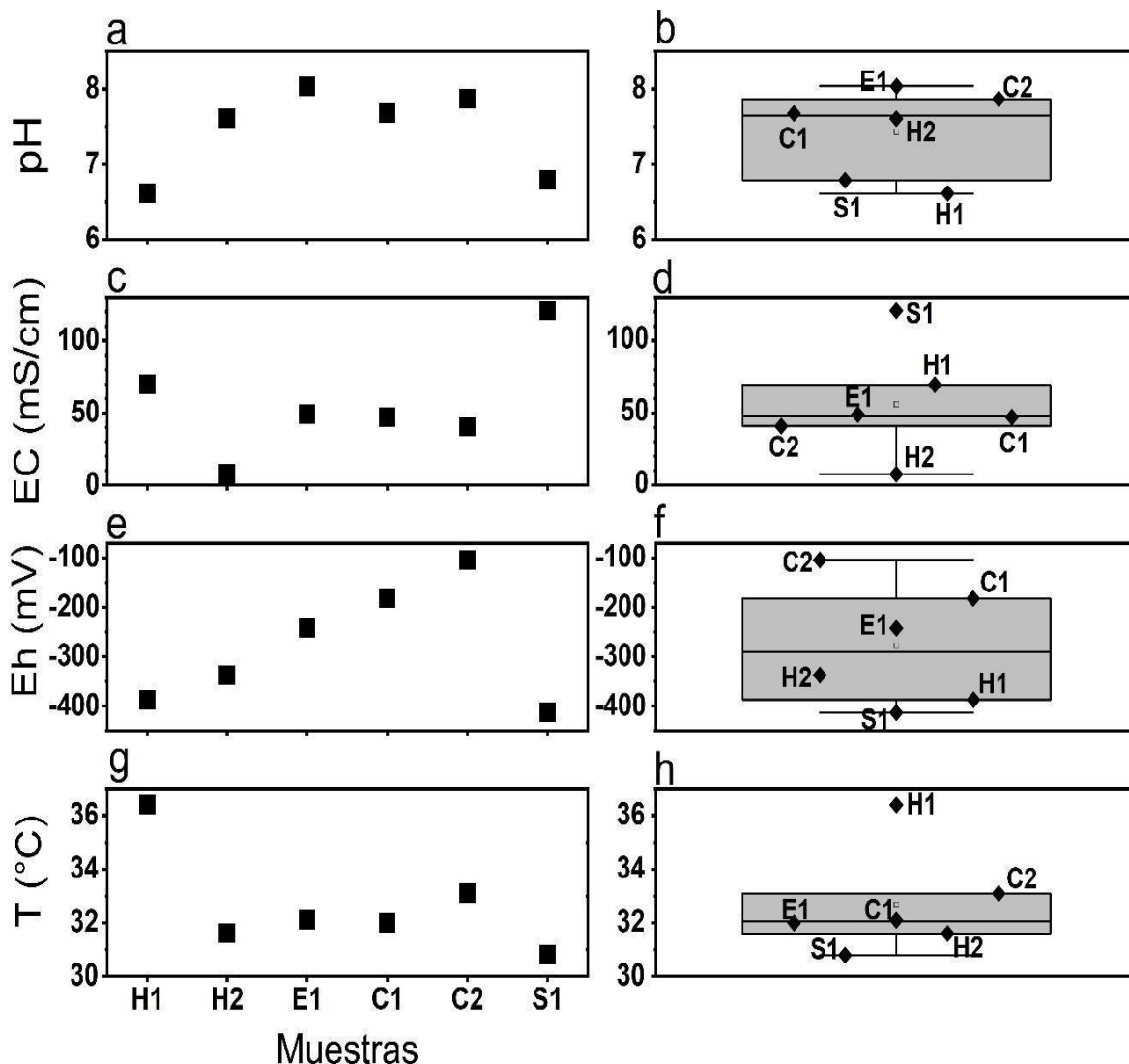
Para el análisis de correlación multivariado se utilizaron los paquetes de R psych y corrplot (Sarkar, 2008; Everitt et al., 2011) para obtener la matriz de correlación utilizando las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y las concentraciones de los ETR (sin normalizar). Los valores de  $p \leq 0.05$  se consideraron significativamente diferentes (Wilcox., 2012).

## 3. Resultados

### 3.1 Parámetros fisicoquímicos

Las propiedades fisicoquímicas (pH, CE, Eh y T) de las muestras de peloides se muestran en la Figura 7. El pH fue de neutro a ligeramente básico (Figura 7a y b). La conductividad eléctrica fue de 7.67 mS/cm a 120 mS/cm para los peloides H1 y S1, respectivamente (Figura 7c y d). El Eh estuvo entre -104 mV y -413 mV, lo que indica un ambiente reductor (Fig. 6e y f). La T varió de 30.8 a 36.4 °C (Figura 7g y h). El pH y la CE en los peloides hidrotermales estuvieron de acuerdo con parámetros similares de peloides hidrotermales procedentes de España, que reportan pH de 6.4 a 8.0 y CE de 4.19 a 93.4 mS/cm (Carretero et al., 2010). Además, el pH y la CE en los peloides estuarinos coincidieron con los peloides estuarinos de la bahía de Chesapeake que muestran valores de pH de 7.09 a 8.47 y valores de CE de 29 a 50 mS/cm (Hannigan et al., 2010). El pH y Eh en los peloides costeros de este estudio coincidieron con los peloides costeros de la península de Taman en Rusia y la bahía de Florida en los EE. UU. que reportan valores de pH de 7.51 a 8.04 y Eh de -76 a -198 mV (Caccia y Millero, 2007; Fedorov et al., 2019).

La CE encontrada en nuestro peloide salino estuvo de acuerdo con peloides de ambientes salinos de Turquía que mostraron una CE de 280 mS/cm (Karakaya et al., 2010).



**Figura 7.** Parámetros fisicoquímicos medidos en campo (la zona sombreada corresponde con 25%-75%  $\perp$  Rango entre 1.5IQR, — Mediana,  $\square$  Media,  $\blacklozenge$  Muestras).

### 3.2 Concentraciones totales de los elementos mayoritarios, carbono, minoritarios y ETR

Las concentraciones de los elementos mayoritarios, carbono orgánico, inorgánico y carbono total se muestran en la Figura 6. Los peloides H1, H2 y E1 mostraron los porcentajes más altos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  (Figura 8a-e). En contraste, los peloides C1, C2 y S1 mostraron los porcentajes más altos de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SrO}$  (Figura 8f-h). El peloide S1 mostró un alto porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figura 8i), así como los más altos porcentajes de  $\text{SO}_3$  y  $\text{Cl}$  (Figura 8j y k), lo que

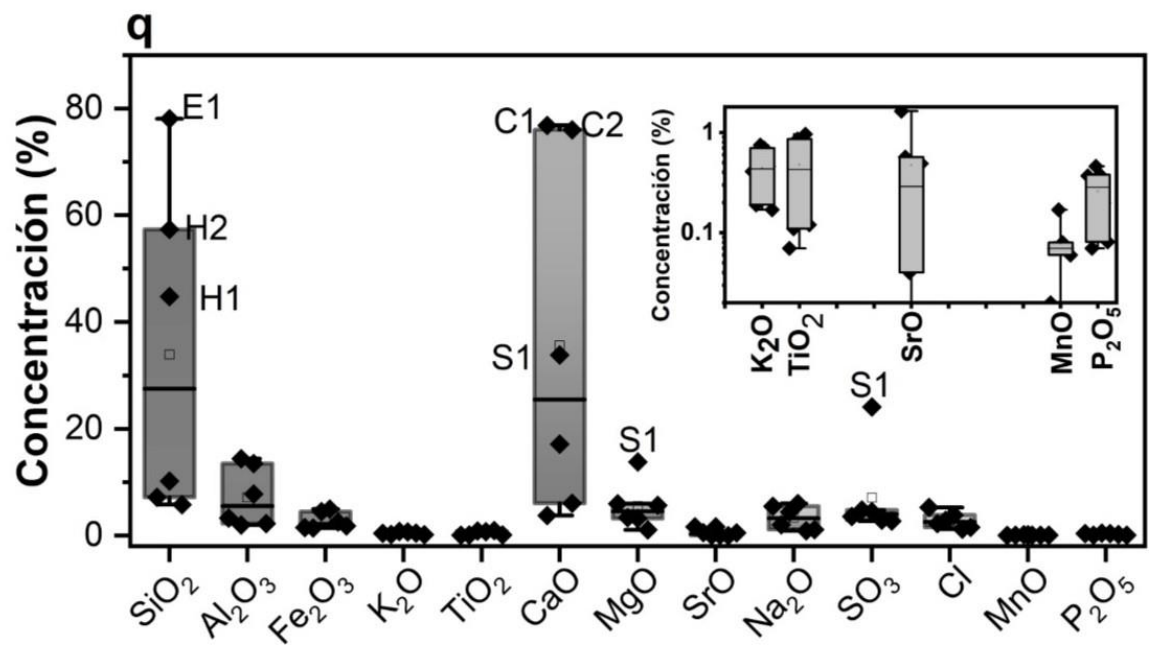
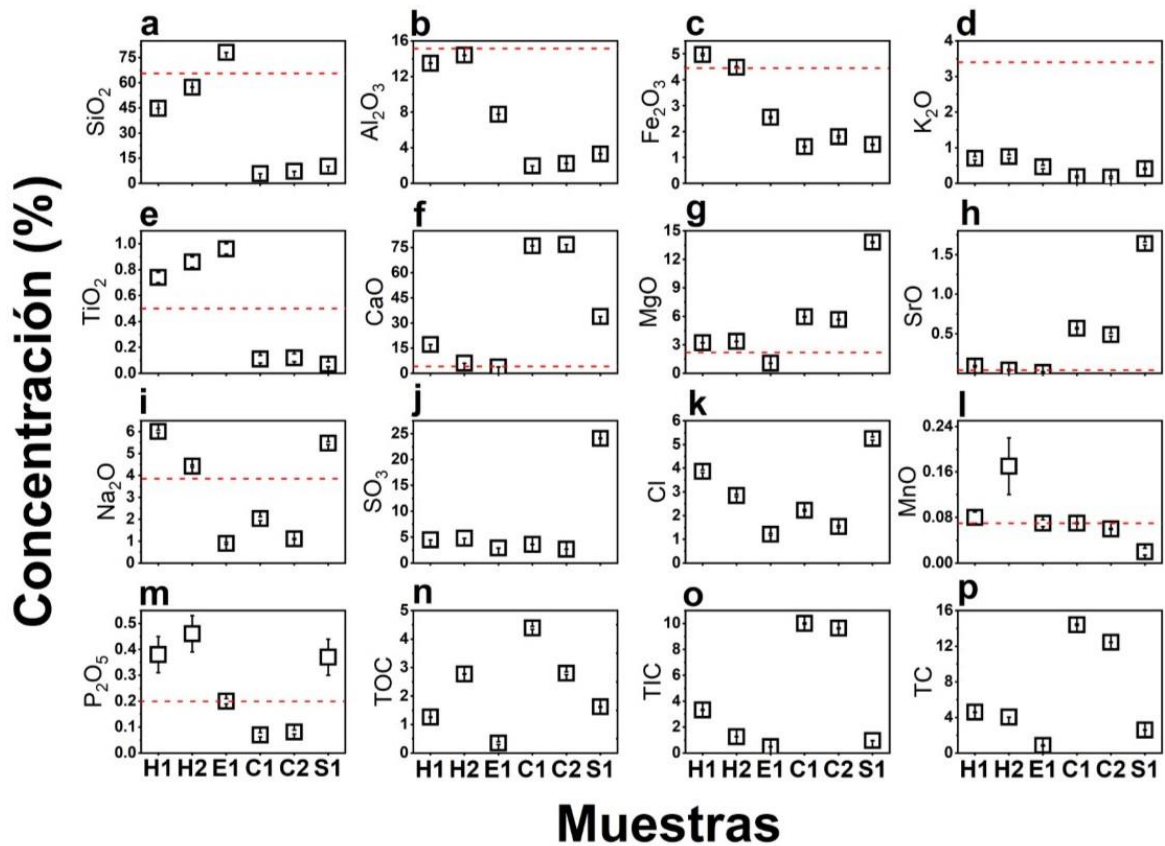
estuvo de acuerdo con los altos valores de CE del peloide S1 (Figura 8c). Los porcentajes de MnO fueron relativamente altos ( $> 0.07\%$ ), en comparación con los valores de la corteza continental superior (UCC) por sus siglas en inglés (Taylor y McLennan, 1985) en todas las muestras de peloides. La muestra S1 mostró el valor más bajo de MnO  $0.02\%$  y la muestra de H2 alcanzó el valor más alto  $0.16\%$  (Figura 8l). Las concentraciones de elementos mayoritarios en este estudio coincidieron con las reportadas por Karakaya et al., (2010); Carretero, (2020); Duc et al., (2021). El carbono orgánico total fue  $<5\%$  en todas las muestras de peloides (Figura 8n). El carbono inorgánico total fue  $>8\%$  para los peloides C1 y C2 (Figura 8o), lo que llevó a concentraciones totales de carbono  $>10\%$  (Figura 8p). Según San-Martín en 1994, los peloides H1 y H2 se clasificaron como lodos minerales, mientras que los peloides E1, C1, C2 y S1 se clasificaron como limos minerales (San-Martín, 1994).

En la Tabla 4 se muestran las concentraciones de los elementos minoritarios y los ETR. Se observa que los peloides H1, H2 y E1 generalmente mostraron las concentraciones más altas de V, Rb, Sc, Co, Th y Ba, excepto para el Ba en las muestras E1 y S1 (Tabla 4). En contraste, los peloides C1, C2 y S1 mostraron las concentraciones más altas de Mo (Tabla 4) debido a la precipitación del Mo en ambientes hipersalinos (Valdivieso-Ojeda et al., 2014). La precipitación antigénica del Mo en sedimentos marinos ha sido usada como un indicador de sedimentos hipersalinos (Boothman et al., 2022).

Todos los peloides mostraron concentraciones bajas de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb y U en comparación con los valores de la UCC (Tabla 4), excepto el peloide H1 que presentó valores de Cr, Y y Ni superiores a los valores de UCC. Los valores de concentración de los elementos minoritarios del peloide estuarino de este estudio

coincidieron con los valores encontrados en peloides estuarinos de la costa de Portugal que mostraron valores de As de 3.5 a 27 mg/kg, Cr de 3.4 a 64 mg/kg, Cu de 1.6 a 15 mg/kg, Ni de 2.1 a 130 mg/kg, y Zn de 9.4 a 88 mg/kg (Mil-Homens et al., 2014).





**Figura 8.** Concentraciones elementales de a) Si, b) Al, c) Fe, d) K, e) Ti, f) Ca, g) Mg, h) Sr, i) Na j) S, k) Cl, l) Mn, m) P, n) COT, o) CIT, p) CT y sus q) boxplots. La línea punteada en rojo indica los valores promedios de la corteza continental superior tomados de Taylor y McLennan (1985).

**Tabla 4.** Concentraciones de elementos minoritarios, de las tierras raras e índices geoquímicos (n=3).

<b>Muestras de peloides</b>							
	<b>H1</b>	<b>H2</b>	<b>E1</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>S1</b>	<b>UCC<sup>a</sup></b>
<b>Elementos minoritarios (mg/kg)</b>							
V	111.20±2.29	78.15±1.89	26.13±1.53	14.47±3.45	17.74±3.38	14.93±0.19	130
Rb	16.30±0.22	40.98±0.89	13.43±0.31	0.37±0.23	0.15±0.02	3.04±0.01	140
Sc	14.08±1.79	11.27±0.23	3.16±0.20	2.13±0.34	2.43±0.16	1.97±0.26	13.6
Co	14.71±0.23	6.70±0.20	1.33±0.10	N.D. <sup>b</sup>	N.D.	1.18±0.05	19
Th	2.38±0.08	3.31±0.13	2.25±0.26	0.16±0.02	0.21±0.034	0.05±0.004	10.7
Ba	186.96±3.20	101.91±2.23	61.78±13.49	29.69±5.80	20.38±4.20	75.06±1.40	580
Mo	0.74±0.06	1.46±0.28	0.57±0.35	4.49±0.53	1.84±0.91	9.35±0.15	2.6
Cr	163.88±2.11	75.21±3.50	29.00±2.40	46.59±11.45	36.14±6.3	21.96±0.20	90
Ni	71.13±2.97	33.91±1.57	8.68±0.64	20.94±1.56	7.76±0.86	8.89±2.52	68
Cu	31.93±0.64	27.90±0.23	21.69±1.25	21.18±2.35	19.00±1.88	20.45±0.59	45
Zn	62.34±1.58	30.21±7.37	16.53±1.25	17.85±2.66	12.7±3.59	26.31±1.30	95
As	4.88±0.01	12.19±0.20	3.03±0.27	3.58±0.87	4.94±0.25	N.D.	13
Y	30.42±0.51	13.56±0.23	2.88±0.48	3.03±0.70	3.99±0.78	1.27±0.09	22
Zr	59.90±1.34	40.31±3.95	10.93±4.25	15.93±1.93	15.88±1.49	2.26±0.55	160
Nb	8.18±0.45	10.87±1.16	4.59±0.88	1.81±0.11	2.45±0.62	0.33±0.07	12
U	0.70±0.05	1.28±0.04	0.68±0.03	0.58±0.06	0.61±0.05	1.00±0.03	2.8
<b>ETR (mg/kg)</b>							
La	21.04±0.14	17.21±0.50	9.77±1.76	1.11±0.12	1.35±0.03	0.38±0.02	30
Ce	47.74±1.16	36.11±1.12	20.10±3.45	2.37±0.26	2.65±0.05	0.79±0.08	64
Pr	5.29±0.21	3.88±0.20	2.52±0.11	0.23±0.01	0.30±0.02	0.10±0.04	7.1
Nd	20.20±0.38	14.65±0.38	8.03±1.61	0.91±0.07	1.16±0.03	0.42±0.03	26
Sm	4.10±0.07	2.78±0.07	1.49±0.19	0.19±0.02	0.25±0.01	0.12±0.01	4.5
Eu	0.97±0.02	0.62±0.02	0.30±0.04	0.04±0.03	0.06±0.01	0.03±0.007	0.88
Gd	3.46±0.02	2.32±0.02	1.17±0.18	0.16±0.008	0.22±0.01	0.13±0.006	3.8
Tb	0.50±0.06	0.33±0.06	0.16±0.05	0.02±0.001	0.03±0.002	0.02±0.008	0.64

Dy	2.69±0.007	1.77±0.007	0.82±0.04	0.13±0.02	0.18±0.08	0.14±0.04	3.5
Ho	0.53±0.01	0.34±0.01	0.16±0.02	0.03±0.001	0.04±0.002	0.03±0.003	0.8
Er	1.56±0.043	1.02±0.043	0.47±0.013	0.08±0.002	0.11±0.008	0.10±0.006	2.3
Tm	0.19±0.05	0.13±0.05	0.06±0.003	0.01±0.005	0.01±0.009	0.01±0.008	0.33
Yb	1.29±0.01	0.91±0.01	0.45±0.06	0.06±0.004	0.09±0.006	0.08±0.008	2.2
Lu	0.19±0.01	0.12±0.01	0.06±0.01	0.01±0.001	0.01±0.001	0.01±0.001	0.32
Índices Geoquímicos							
ΣETR (mg/kg)	109.78	82.17	45.56	5.34	6.47	2.37	146.37
ΣETRL (mg/kg)	103.32	77.87	43.54	5.03	6.02	2.00	132.48
ΣETRP (mg/kg)	6.46	4.30	2.02	0.31	0.44	0.37	13.89
ΣETRL/ ΣETRP	15.99	18.12	21.58	16.03	13.63	5.36	9.53
<sup>c</sup> ΣETRL (%)	94.14	94.74	95.57	94.02	93.19	84.75	90.51
<sup>d</sup> ΣETRL <sub>N</sub> / ΣETRP <sub>N</sub>	1.26	1.35	1.56	1.20	1.10	0.57	—
<sup>e</sup> La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.2	1.4	1.6	1.4	1.9	0.4	---
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	0.9	---
<sup>g</sup> δCe	1.03	1.01	1.04	0.92	0.95	0.92	---
<sup>h</sup> δEu	1.13	1.20	1.20	1.27	1.26	1.34	---

<sup>a</sup>UCC: Valores de la corteza continental superior (Taylor y McLennan, 1985)

<sup>b</sup>N.D.: No Detectado

<sup>c</sup>ΣETRL (%)=(ΣETRL/ΣETR)×100

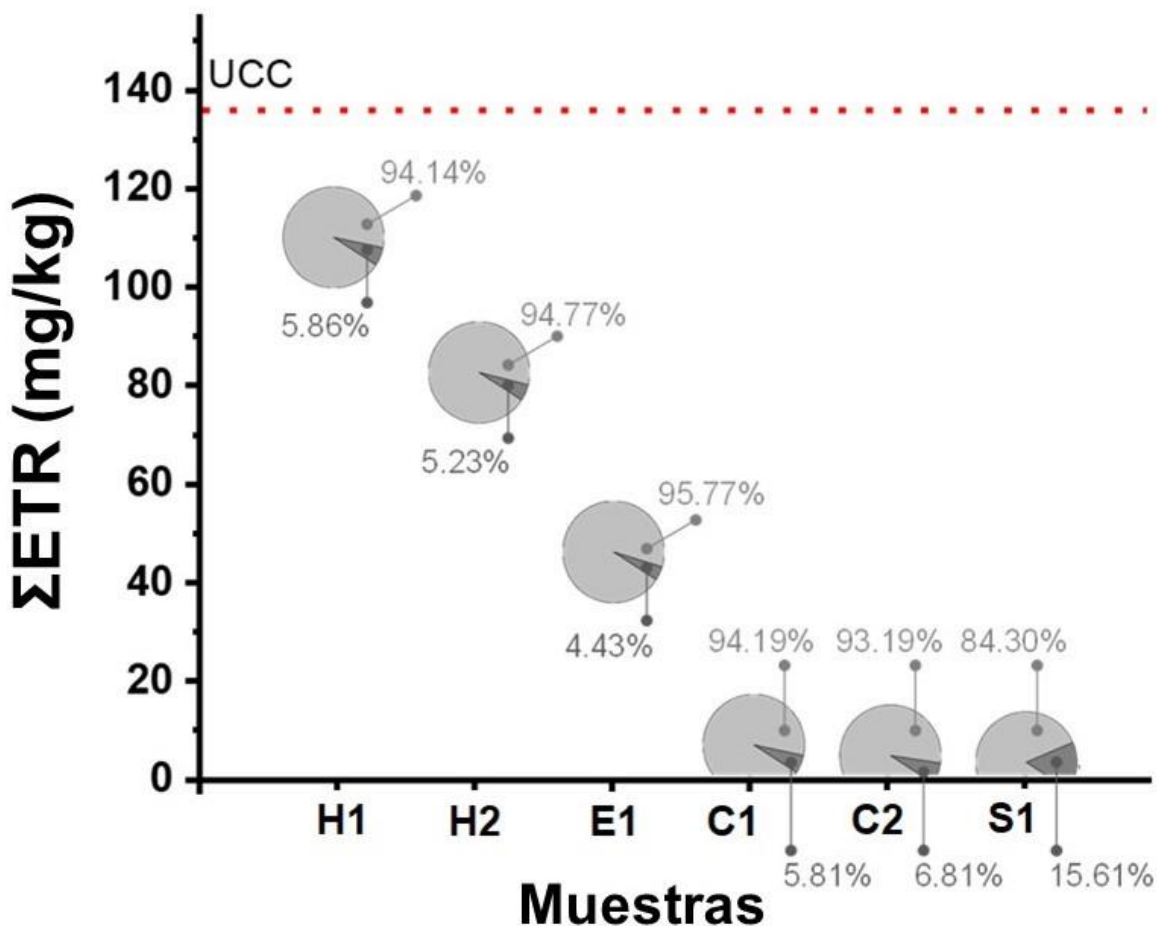
<sup>d</sup>ΣETRL<sub>N</sub>/ ΣETRP<sub>N</sub>=Σ(ETRL<sub>muestra</sub>/ETRL<sub>UCC</sub>)/(ΣETRP<sub>muestra</sub>/ΣETRP<sub>UCC</sub>)

<sup>e</sup>X<sub>N</sub>=X<sub>sample</sub>/X<sub>UCC</sub>, donde X representa uno de los ETR (La, Yb, Gd, Ce, Pr, Eu, y Sm)

<sup>g</sup>δCe=Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub> × Pr<sub>N</sub>)<sup>0.5</sup>

<sup>h</sup>δEu=Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub> × Gd<sub>N</sub>)<sup>0.5</sup>

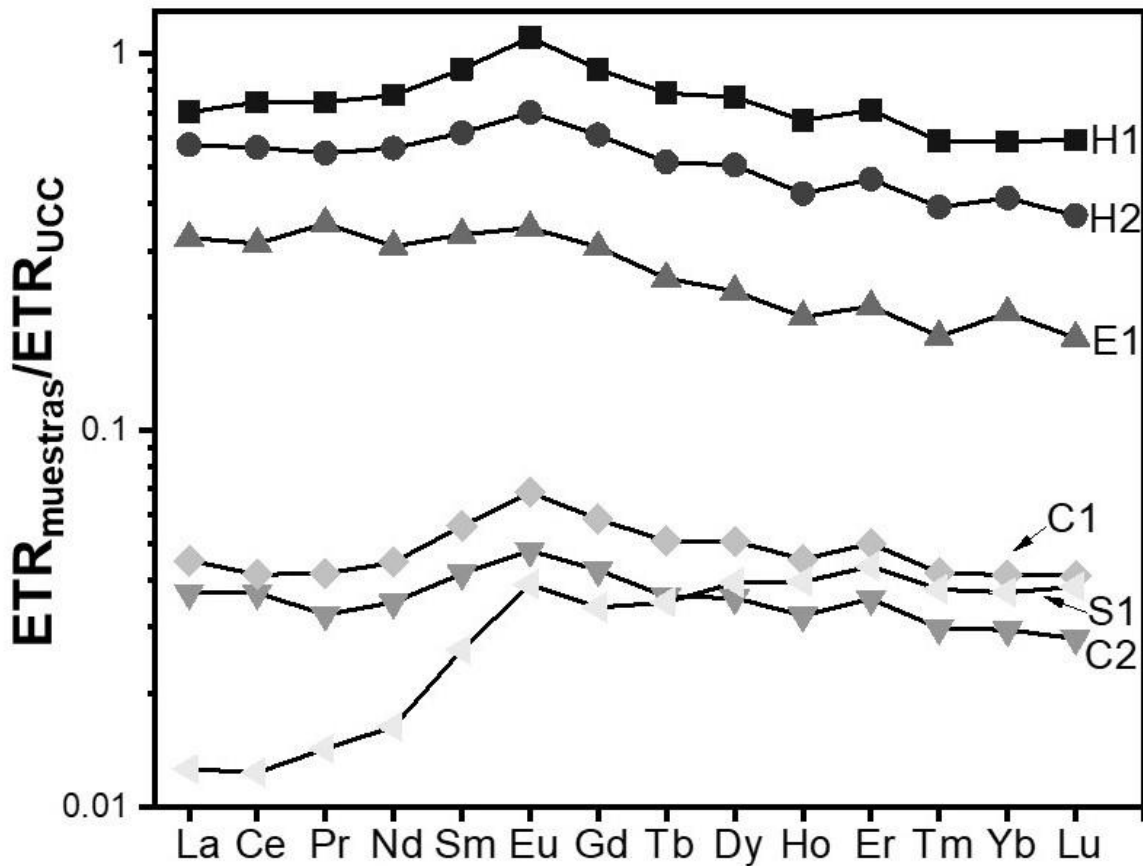
Las concentraciones totales de elementos de las tierras raras ( $\Sigma\text{ETR}$ ) se muestran en la Figura 9 junto con las proporciones relativas de ETRL y ETRP. Los peloides H1, H2 y E1 de ambientes hidrotermal y estuarino mostraron valores más altos (de 45.56 a 109.37 mg/kg) que los peloides C1, C2 y peloides S1 de ambientes costeros y salino (de 2.37 a 6.47 mg/kg). En este estudio, las muestras de peloides presentaron concentraciones generalmente más altas de ETRL que de ETRP. La  $\Sigma\text{ETRL}$  fue superior al 90% para todas las muestras de peloides, excepto para el peloide S1 (Tabla 4 y Figura 9). Además, la relación  $\text{ETRL}_N/\Sigma\text{ETR}_N$  fue  $>1$  para todos los peloides, excepto para el peloide S1. Las relaciones  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  y  $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  también fueron  $>1$  para todos los peloides, excepto para el peloide S1 (Tabla 4). La tendencia de los ETRL fue similar a la presente en la UCC pues los ETRL son más abundantes (en la UCC) que los ETRP (Taylor y McLennan, 1985). El enriquecimiento de ETRL en los peloides H1, H2, E1, C1 y C2 estuvo de acuerdo con los reportes de muestras de sedimentos terrestres y peloides en todo el mundo (Yang et al., 2002; Komar et al., 2014; Wang et al., 2014; Torrecilha et al., 2015). El enriquecimiento de ETRP en el peloide S1 estuvo de acuerdo con lo reportado para sedimentos marinos (Deng et al., 2017).



**Figura 9.** Sumatoria de la concentración total de elementos de las tierras raras en las muestras de peloides, mostrando los porcentajes de ETRL (en gris claro) y ETRP (en gris oscuro) en los gráficos de pastel. La línea punteada en rojo es la sumatoria de la concentración de los ETR en la corteza continental superior.

Los patrones de concentración normalizados de los ETR en muestras de peloides se muestran en la Figura 10. Los peloides H1, H2 y E1 exhibieron relaciones  $ETR_{muestra}/ETR_{UCC}$  más altas que los peloides C1, C2 y S1. La forma de los patrones de concentración mostrados en la Figura 10 reveló un enriquecimiento de los ETRP con respecto a ETRL en el peloide S1. Las concentraciones de ETRP (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) fueron más altas que las concentraciones de ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu) para el peloide S1 (Figura 10). La relación  $ETRL_N/\Sigma ETR_N$  fue  $<1$  para el peloide S1 (Tabla 4). Además, las relaciones  $La_N/Yb_N$  y  $Gd_N/Yb_N$  fueron de 0.38 y 0.94, respectivamente, para el peloide S1 (Tabla 4). Los ETRP

proceden de la herencia aportada por el agua de mar (Baar et al., 1985; Deng et al., 2017, 2022). La precipitación autógena de calcita, aragonita, yeso y halita en ambientes hipersalinos contribuye a que los ETRP se encuentren en disolución y no se depositen en la fase sólida en sedimentos procedentes de ambientes salinos (Shumilin et al., 2002).



**Figura 10.** Patrones normalizados de ETR para las muestras de peloides.

Las anomalías de Eu encontradas en este estudio ( $1.13 < \delta Eu < 1.34$ ) estuvieron de acuerdo con el entorno redox ( $-413 < Eh(mV) < -104$ ) (Tabla 4 y Figura 7e y f). Todas las muestras de peloides mostraron  $\delta Eu > 1$  (Tabla 4), sugiriendo que los peloides se formaron en un ambiente reductor causando posteriormente un enriquecimiento en Eu. En ambientes reductores, la anomalía de Eu es superior a

uno ( $\delta\text{Eu}>1$ ) (Hannigan et al., 2010). Anomalías positivas de Eu fueron también reportadas en peloides estuarinos ( $1.17<\delta\text{Eu}<1.52$ ) y costeros ( $1.02<\delta\text{Eu}<1.08$ ) en condiciones fuertemente reductoras Eh ( $<300\text{mV}$ ) (Komar et al., 2014; Babu et al., 2021; Du et al., 2021).

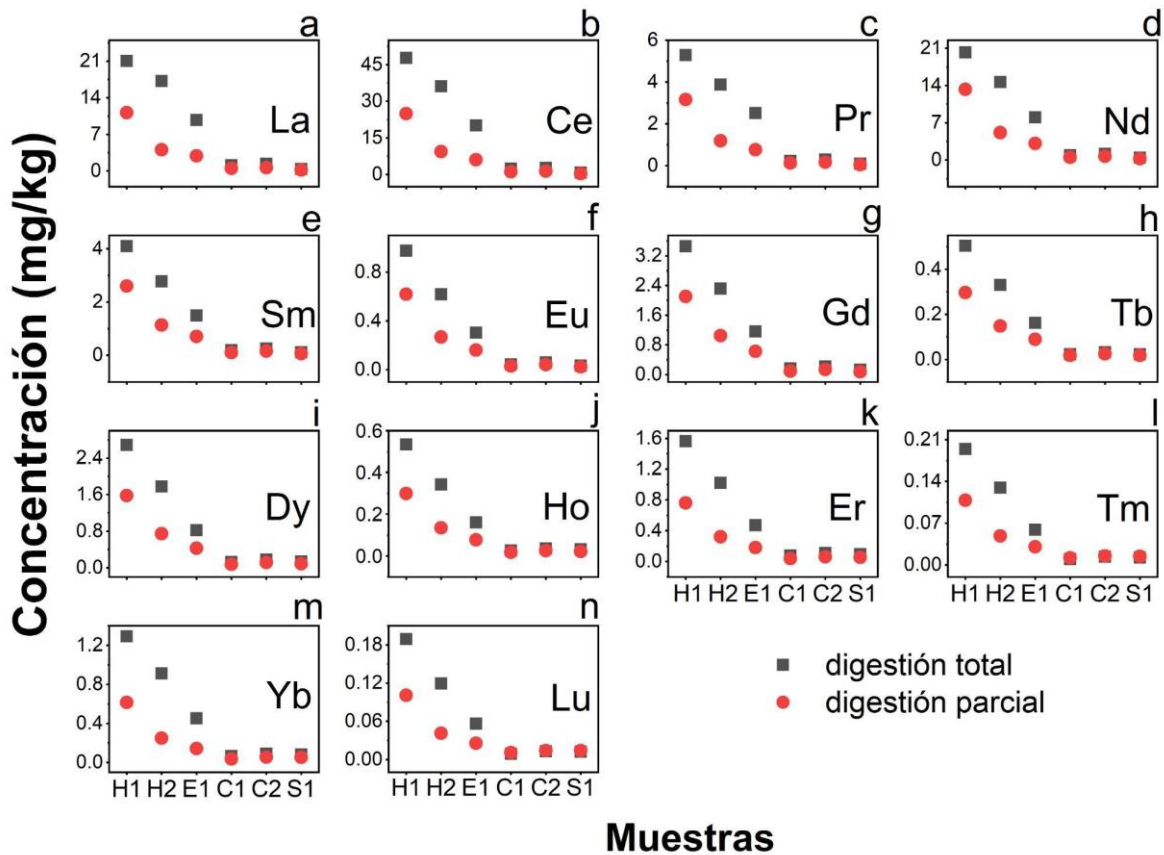
Las anomalías de Ce encontradas en este estudio discreparon levemente con el ambiente redox para los peloides hidrotermales y estuarinos. Las muestras de peloides H1, H2 y E1 mostraron anomalías de Ce entre 1.01 y 1.04 (Tabla 4), mientras que las anomalías de cerio son generalmente inferiores a uno ( $\delta\text{Ce}<1$ ) en ambientes reductores (Hannigan et al., 2010). Sin embargo, se reportan anomalías positivas de Ce ( $1.04<\delta\text{Ce}<1.12$ ) en peloides hidrotermales en otros lugares del mundo (Wang et al., 2014; Wang y Liang, 2015), probablemente debido a la adsorción y/o coprecipitación de Ce en oxihidróxidos de Fe (Bau y Dulski, 1996). Para los peloides costeros y salinos, las anomalías de Ce ( $0.92<\delta\text{Ce}<0.95$ ) estuvieron de acuerdo con el ambiente redox ( $-413<\text{Eh}(\text{mV})<-104$ ). Las muestras de peloides C1, C2 y S1 mostraron  $\delta\text{Ce}<1$  (Tabla 4). También se reportan anomalías negativas en peloides costeros ( $0.70<\delta\text{Ce}<0.98$ ) con ambientes fuertemente reductores (hasta  $-430\text{mV}$ ) (Hannigan et al., 2010; Komar et al., 2014). En estos ambientes, el Ce muestra una anomalía negativa cuando el contenido de carbonatos es alto (Wang et al., 2014), como fue en nuestro caso, por lo que una baja inmovilización del Ce es esperada. Dado que el Ce mostró una relación positiva significativa muy alta ( $r = 1$ ;  $p < 0.01$ ) con otros ETR, a través de este estudio se propone que en ambientes reducidos la concentración de los ETR puede ser baja cuando el contenido de carbonatos es alto. Sin embargo, el enriquecimiento de

ETRP puede ocurrir en ambientes salinos (Shumilin et al., 2002), como se observa para S1 en la Figura 10.

### **3.2.1 Concentraciones parciales de los elementos de las tierras raras.**

La Figura 11 muestra los valores de las concentraciones de los ETR en los peloides estudiados obtenidos utilizando una digestión total y una parcial. Como se puede apreciar en la Figura 11 el comportamiento de los ETR presenta dos tendencias. Los peloides de ambientes hidrotermales y estuarinos H1, H2 y E1 mostraron marcadas diferencias entre ambas digestiones. En contraste, para los peloides C1, C2 y S1 de ambientes costeros y salinos ambas digestiones reportan de forma general los mismos valores de concentración. Lo anterior sugiere que los ETR en los peloides H1, H2 y E1 pueden estar asociados a minerales de silicio. Para los peloides C1, C2 y S1 de ambientes costeros y salinos pueden estar asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn y minerales carbonatados, por lo tanto, un método de digestión parcial es suficiente para la determinación de la concentración total de los ETR. Estas diferencias de comportamiento sugieren que los ETR en los peloides H1, H2 y E1 son retenidos en la matriz de aluminosilicatos y establecen la necesidad de realizar una extracción secuencial para establecer cuáles son los principales sumideros en los que se encuentran unidos los ETR.





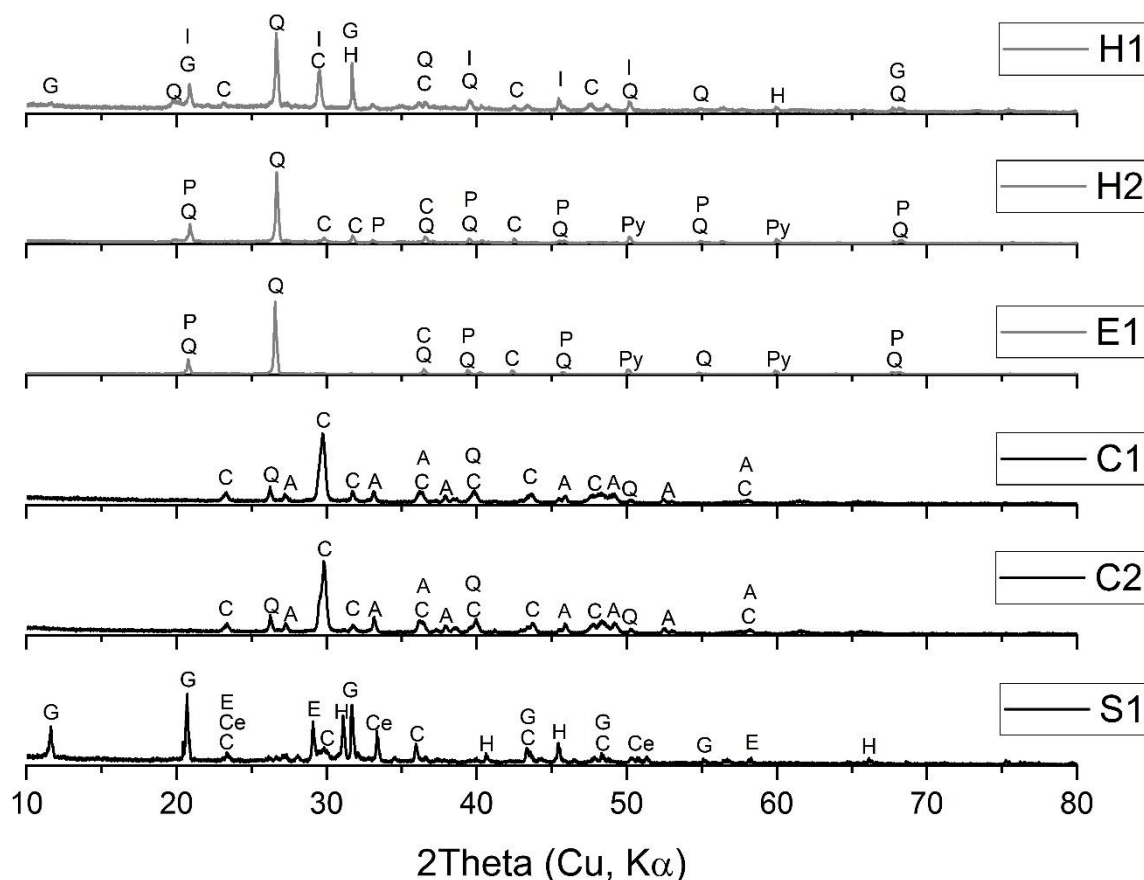
**Figura 11.** Concentraciones totales (cuadros en negro) y parciales (círculos en rojo) de los ETR presentes en las muestras de peloides.

### 3.3 Caracterización mineralógica y morfológica

#### 3.3.1 Composición mineralógica

Los difractogramas de las muestras de peloides se muestran en la Figura 12. La composición mineralógica de los peloides se muestra en la Tabla 5. Los peloides de ambientes de formación hidrotermal (H1 y H2) y estuarino (E1) mostraron los porcentajes más altos de cuarzo (31.6%, 68.8% y 92.4%, respectivamente), filossilicatos (28.9% de illita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles en H1 y 20.4% y 4.8% de paragonita + otras micas en H2 y E1, respectivamente), y pirita (2.6% en H2 y 0.7% en E1). En cambio, los peloides C1, C2 y S1 mostraron altos porcentajes de

calcita (73,5 % en C1 y 74,6 % en C2), aragonita (25.8 % en C1 y 23.3 % en C2) y yeso (58.5 % en S1). El peloide salino S1 mostró la presencia de halita (12.6 %), epsomita (10.7 %) y celestita (1.9 %).



**Figura 12.** Difractogramas de rayos x de los peloides en estudio. Q=cuarzo, I=ilita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles, P=paragonita + otras micas, Py=pirita, H=halita, C=calcita, A=aragonita, G=yeso, E=epsomita y Ce=celestita.

La composición mineralógica de los peloides se muestra en la Tabla 5. Los peloides de ambientes de formación hidrotermal (H1 y H2) y estuarino (E1) mostraron los porcentajes más altos de cuarzo (31.6%, 68.8% y 92.4%, respectivamente), filosilicatos (28.9% de ilita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles en H1 y 20.4% y 4.8% de paragonita + otras micas en H2 y E1, respectivamente), y pirita (2.6% en H2 y 0.7% en E1). En cambio, los peloides C1, C2 y S1 mostraron

altos porcentajes de calcita (73,5 % en C1 y 74,6 % en C2), aragonita (25.8 % en C1 y 23.3 % en C2) y yeso (58.5 % en S1). El peloide salino S1 mostró la presencia de halita (12.6 %), epsomita (10.7 %) y celestita (1.9 %). La mineralogía encontrada en los peloides costero (C1 y C2) y salino (S1) estuvo de acuerdo con las altas concentraciones de CaO y MgO (Figura 8f y 8g). La presencia de halita en los peloides H1 (9.5%) y S1 (12.6%) (Tabla 5) explicó la alta CE encontrada en estos peloides (Figura 6c). Los peloides que presentaron filosilicatos en su composición mineralógica (H1, H2 y E1) fueron los peloides que presentaron las mayores concentraciones de ETR (Figura 9). Las concentraciones de ETR son generalmente más altas en sedimentos ricos en filosilicatos que contienen caolinita, esmectitas y micas (Och et al., 2014; Y. H. M. Li et al., 2017).

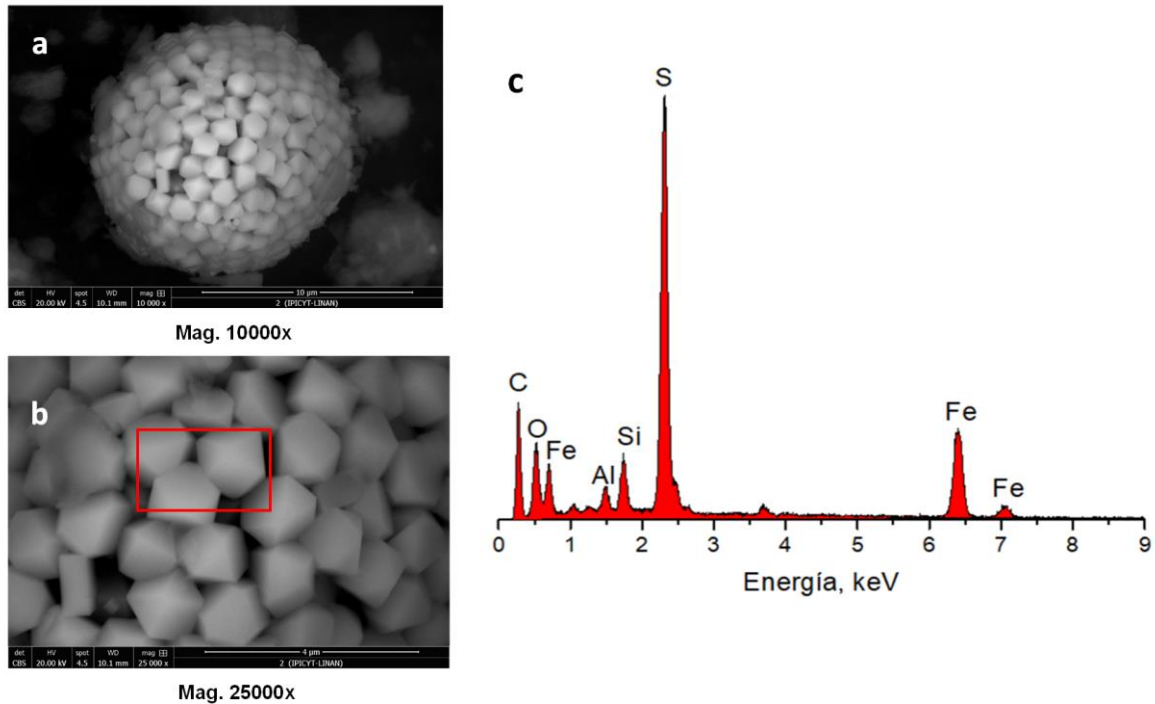
Las concentraciones de illita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles encontradas en los peloides hidrotermales coincidieron con los peloides hidrotermales de España que mostraron concentraciones de illita del 10 al 30% (Carretero et al., 2010). En contraste, los minerales carbonatados no son los sumideros de las ETR en los peloides cubanos bajo estudio. Los peloides que presentaron altos porcentajes de minerales carbonatados (C1, C2 y S1) también fueron los peloides que mostraron las concentraciones más bajas de ETR (Figura 9). De acuerdo con la literatura, las concentraciones de ETR disminuyen en peloides con altas concentraciones de calcita (Caccia y Millero, 2007; Du et al., 2021). La concentración de minerales carbonatados en los peloides costeros de este estudio estuvo de acuerdo con los peloides costeros de la bahía de Florida que mostraron carbonatos de calcio de 65,9% a 92,5% (Caccia y Millero, 2007).

**Tabla 5.** Composición mineralógica y análisis semicuantitativo de los peloides.

Fase Mineral	Fórmula Química	H1	H2	E1	C1	C2	S1
cuarzo	SiO <sub>2</sub>	31.6	68.8	92.4	0.7	2.1	---
ilita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles	Al <sub>2</sub> H <sub>2</sub> KO <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>	28.9	---	---	---	---	---
paragonita + otras micas	NaAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	---	20.4	4.8	---	---	---
pirita	FeS <sub>2</sub>	---	2.6	0.7	---	---	---
halita	NaCl	9.5	---	---	---	---	12.6
calcita	CaCO <sub>3</sub>	28.7	8.2	2.1	73.5	74.6	16.2
aragonita	CaCO <sub>3</sub>	---	---	---	25.8	23.3	---
yeso	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.4	---	---	---	---	58.5
epsomita	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	10.7
celestita	SrSO <sub>4</sub>	---	---	---	---	---	1.9
Total		100	100	100	100	100	100

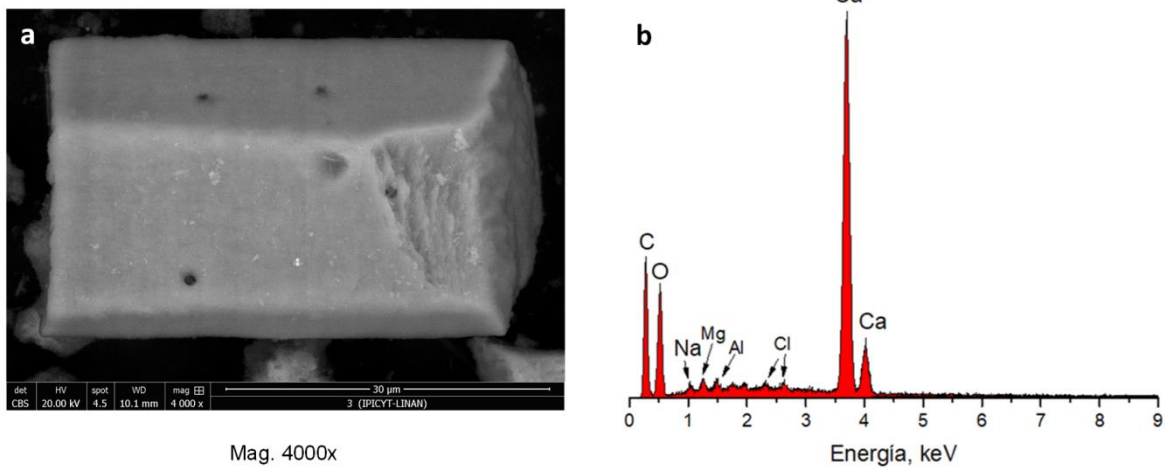
### 3.3.2 Morfología

La MEB permitió la observación de la morfología de algunas fases minerales encontradas por DRX. En la Figura 13 se muestra un framboide de pirita característico de los peloides H1, H2, y E1, típico en los ambientes de formación hidrotermales y estuarinos. Este resultado concuerda con lo reportado por Suarez et al., (2015).



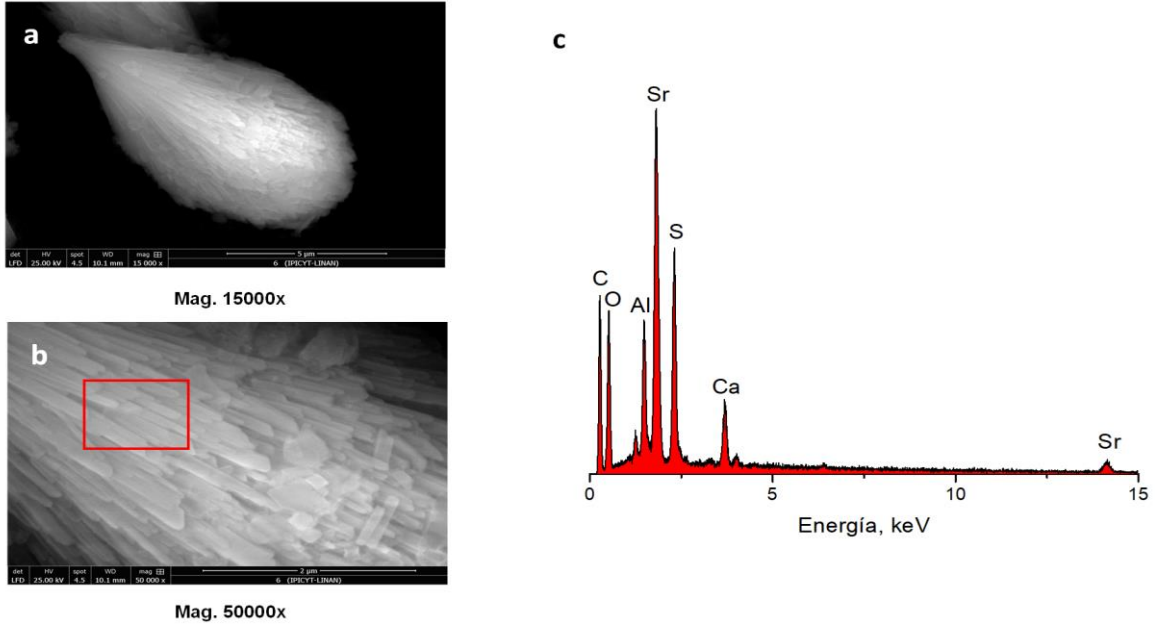
**Figura 13.** La fotomicrografía a) muestra un framboide de pirita (sulfuro de hierro II). b) estructuras bipiramidales de base cuadrada de las estructuras que componen el framboide a 25000x. El espectro EDS c) muestra el predominio de las señales del azufre y hierro acompañados de señales menores de carbono, oxígeno, silicio y aluminio, concordando con la pirita encontrada por DRX. El rectángulo rojo indica el área donde se tomó el EDS.

En la Figura 14 se muestra la morfología de la calcita representativa de los peloides C1, C2 y S1 que es muy abundante en los peloides de ambientes geológicos costeros y salinos.



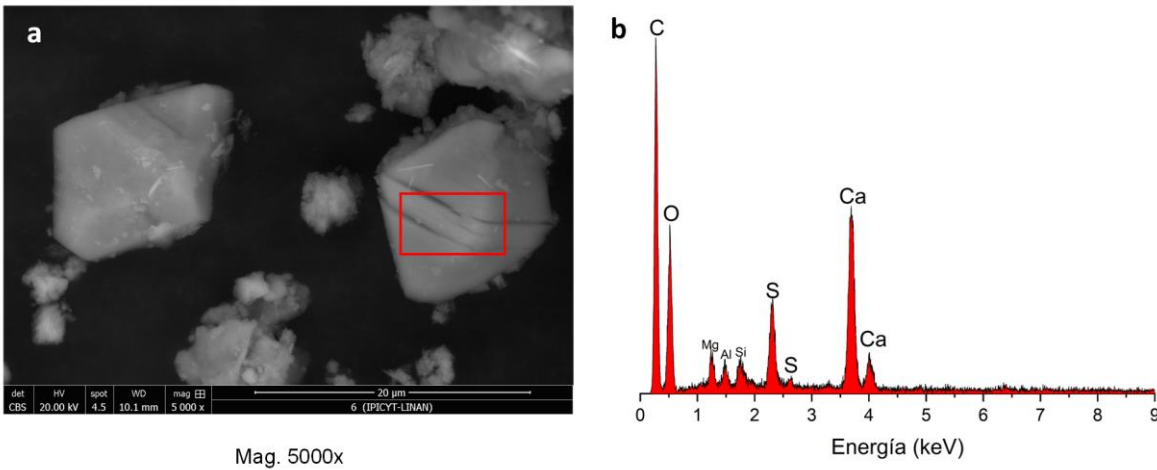
**Figura 14.** La fotomicrografía a) muestra un cristal de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) representativo, este mineral es encontrado en los peloides C1, C2 y S1. El espectro EDS b) muestra el predominio de las señales del Ca, C, y O acompañados de señales muy bajas de elementos acompañantes, concordando con los minerales carbonatados (calcita y aragonita) encontrados en los peloides.

En la Figura 15a se muestran cristales de celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) procedentes del peloide S1, siendo este uno de los minerales evaporíticos característicos de este peloide. El espectro obtenido por EDS reveló los elementos involucrados en el rectángulo rojo de la micrografía (Figura 15b).



**Figura 15.** La fotomicrografía a) muestra cristales de celestita ( $\text{SrSO}_4$ ). La microfotografía b) es una magnificación de los cristales de celestita. El espectro EDS c) muestra el predominio de las señales del estroncio y azufre acompañados de señales menores de carbono, oxígeno, aluminio y calcio, concordando con la celestita encontrada por DRX. El rectángulo rojo indica el área donde se tomó el EDS.

En la Figura 16 se muestran cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) encontrados mayoritariamente en el peloide S1.



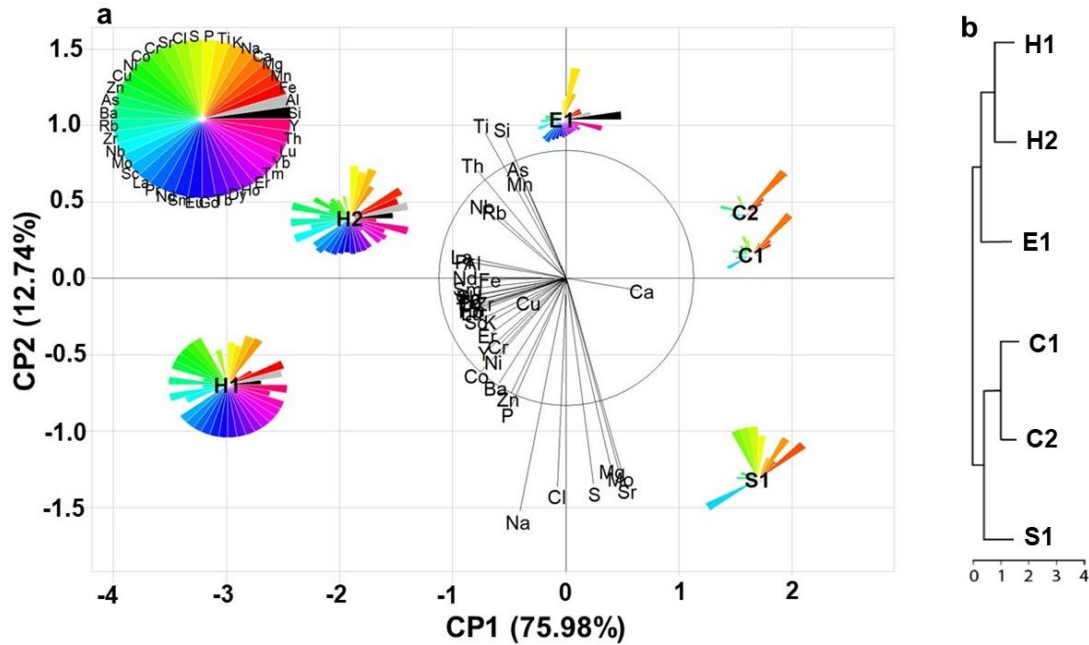
**Figura 16.** La fotomicrografía muestra cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) acompañados de otras fases minerales minoritarias a) El espectro EDS b) muestra el predominio de las señales del calcio, azufre y oxígeno, acompañados de señales menores de magnesio, aluminio y silicio, concordando con el yeso encontrado por DRX carbono sobre la cual se fijaron las muestras. El rectángulo rojo indica el área donde se tomó el EDS.

El análisis por MEB permitió la observación de la morfología de algunas fases minerales concordando con lo reportado por el análisis mineralógico.

### **3.4. Análisis de componentes principales y jerárquico**

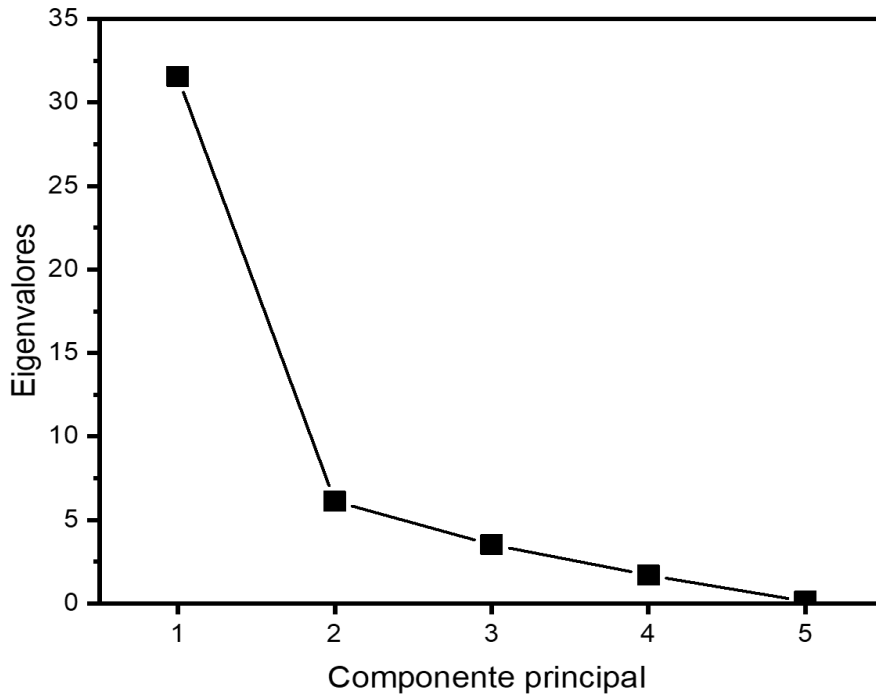
Para reducir la dimensionalidad de la data se realizó un ACP utilizando las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios y los ETR (Figura 17). El componente principal 1 (CP1) (75,98%) combinó a los elementos Ca, Sr, Mo, Mg y S, mientras que el componente principal 2 (CP2) (12,74%) combinó principalmente a los elementos Ti, Si, Th, As y Mn (Figura 17a). El ACP reveló una clara separación de los peloides de izquierda a derecha, comenzando con los peloides hidrotermales (H1 y H2) y el estuarinos (E1), seguidos por los peloides costeros (C1 y C2) y salino (S1). Esta separación fue respaldada por el análisis de agrupamiento jerárquico que agrupó los peloides en dos grandes grupos (Figura 17b). El primer grupo comprendió a los peloides H1, H2 y E1 de ambientes hidrotermal y estuarino, mientras que el segundo grupo comprendió a los peloides C1, C2 y S1, derivados de ambientes costeros y salinos. Como se muestra en la Figura 17, los peloides aquí estudiados se agruparon según sus ambientes debido a sus similitudes químicas.





**Figura 17.** a) ACP que combina a los elementos Ca, Sr, Mo, Mg y S en PC1 y Ti, Si, Th, As, Mn, Rb, La, Pr, Ce, Al y Nd en PC2. Las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y ETR se mostraron en gráficos de flores y pétalos para cada muestra de peloides. La longitud de los pétalos representa las concentraciones normalizadas de cada elemento. b) Dendrograma agrupando los peloides según sus ambientes de formación: hidrotermal (H1 y H2) y estuarino (E1) en el grupo 1 y costero (C1 y C2) y salino (S1) en el grupo 2.

Para la selección de los componentes principales nos basamos en el criterio del gráfico de sedimentación (Figura 18) donde se pudo apreciar el punto de inflexión de la curva en el segundo componente principal, con estos dos componentes principales seleccionados aquí, logramos explicar el 88.72% de la varianza total del sistema.



**Figura 18.** Gráfico de sedimentación.

La Tabla 6 sugiere que el CP1 está relacionado con los sumideros de los ETR (filosilicatos y oxihidróxidos de hierro), debido a los altos valores que presentan los elementos Si, Al, Fe, Mn, K, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn y los ETR para este componente. Por otra parte, el CP2 está relacionado con los elementos químicos que conforman los minerales evaporíticos (calcita, halita, yeso, epsomita y celestita) por los altos valores de los coeficientes para los elementos Mg, Na, P, S, Cl y Mo.

**Tabla 6.** Eigenvectores y eigenvalores

	Coeficientes del PC1 <b>Eigenvalor: 5.53</b>	Coeficientes del PC2 <b>Eigenvalor: 2.47</b>
<b>Si</b>	0.1169	-0.1703
<b>Al</b>	0.1755	-0.0128
<b>Fe</b>	0.1796	-0.0028
<b>Mn</b>	0.1213	-0.1635
<b>Mg</b>	-0.1021	0.3251
<b>Ca</b>	-0.1265	-0.0181
<b>Na</b>	0.0975	0.3365
<b>K</b>	0.1667	0.0816
<b>Ti</b>	0.1411	-0.1627
<b>P</b>	0.1186	0.2197
<b>S</b>	-0.0592	0.3483
<b>Cl</b>	0.0261	0.3977
<b>Sr</b>	-0.1173	0.3042
<b>V</b>	0.1765	0.0537
<b>Cr</b>	0.1559	0.0755
<b>Co</b>	0.1683	0.1077
<b>Ni</b>	0.1569	0.0953
<b>Cu</b>	0.1753	0.0681
<b>Zn</b>	0.1480	0.1921
<b>As</b>	0.1080	-0.1625
<b>Ba</b>	0.1607	0.1654
<b>Rb</b>	0.1391	-0.0638
<b>Zr</b>	0.1670	0.0101
<b>Nb</b>	0.1662	-0.0946
<b>Mo</b>	-0.1089	0.3042
<b>La</b>	0.1799	-0.0299
<b>Ce</b>	0.1803	-0.0170
<b>Pr</b>	0.1791	-0.0265
<b>Nd</b>	0.1802	-0.0093
<b>Sm</b>	0.1799	0.0024
<b>Eu</b>	0.1789	0.0212
<b>Gd</b>	0.1797	0.0108
<b>Tb</b>	0.1796	0.0189
<b>Dy</b>	0.1794	0.0255
<b>Ho</b>	0.1789	0.0275
<b>Er</b>	0.1793	0.0262
<b>Tm</b>	0.1799	0.0227
<b>Yb</b>	0.1802	0.0181
<b>Lu</b>	0.1789	0.0266
<b>Th</b>	0.1591	-0.1194
<b>U</b>	0.0631	0.1209
<b>Y</b>	0.1638	0.0763

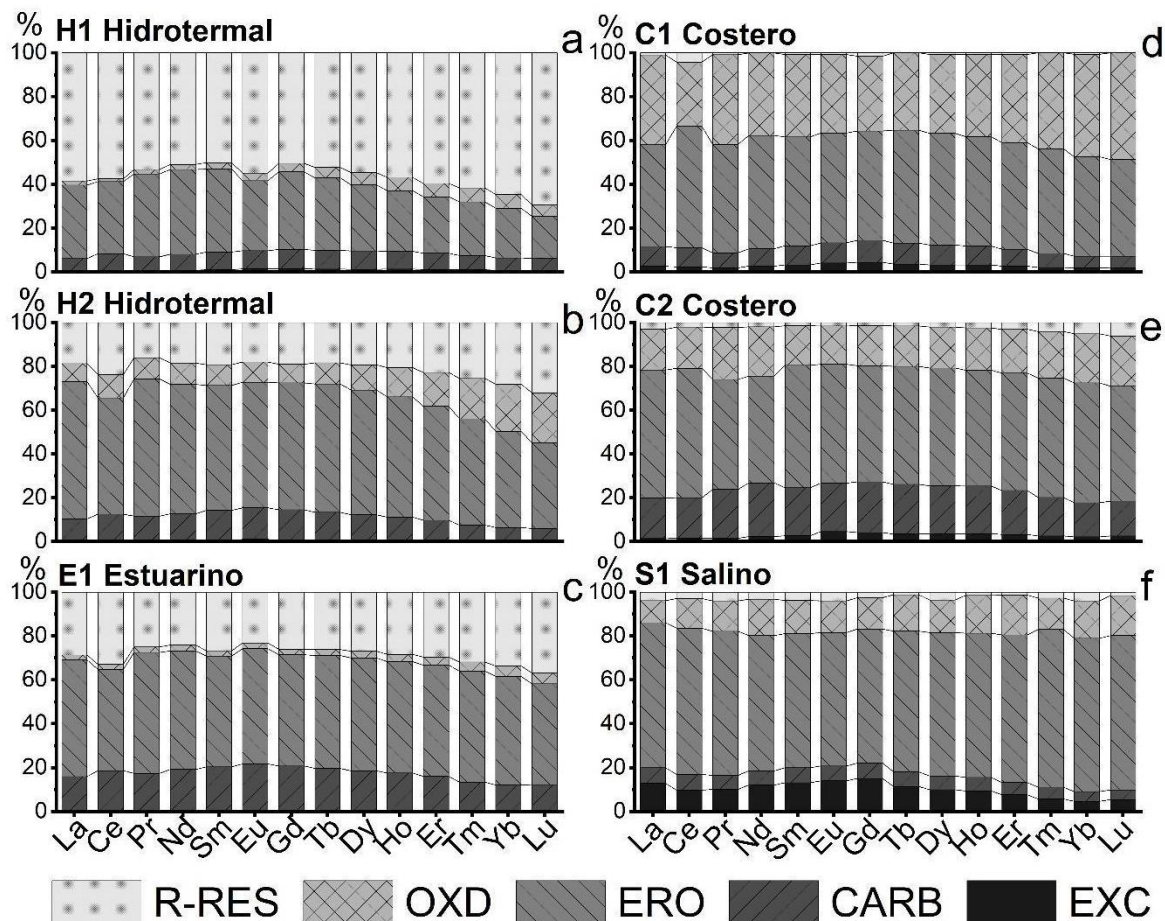
### **3.5. Especiación operacional de los elementos de las tierras raras**

La Figura 19 muestra la especiación química operacional para los ETR en las fracciones intercambiable (EXC), carbonatada (CARB), reducible (ERO), oxidable (OXD) y residual (R-RES). En general, los peloides H1, H2 y E1 derivados de ambientes geológicos hidrotermales y estuarinos mostraron a los ETR asociados con las fracciones R-RES (hasta 69%) y ERO (hasta 63%). En contraste, los peloides C1, C2 y E1 derivados de ambientes de formación de costeros y salinos mostraron los ETR asociados principalmente a las fracciones EXC (hasta 10%), OXD (hasta 49%) y ERO (hasta 72%). Todas las muestras de peloides mostraron hasta un 20 % de ETR asociados con la fracción CARB. Las concentraciones de ETR disminuyeron en el siguiente orden para las diferentes fracciones: ERO (hasta 72%) > R-RES (hasta 69%) > OXD (hasta 35%) > CARB (hasta 20%) > EXC (hasta 10%).

El contenido de ETR en la fracción R-RES varió entre las muestras de peloides H1, H2 y E1. Nuestro análisis reveló que el peloide H1 contenía valores de concentración de los ETR más altos en la fracción R-RES (69 %) que los peloides H2 y E1 (hasta un 35 %). Esta discrepancia puede atribuirse a las diferentes composiciones mineralógicas. El peloide H1 estaba compuesto principalmente de illita + otras arcillas tipo 2:1 expandibles, mientras que los peloides H2 y E1 contenían predominantemente paragonita + otras micas, que son arcillas de silicato no expandibles de tipo 2:1. Las arcillas de silicato expandibles pueden intercalar y retener cationes entre sus capas, lo que conduce a un mayor potencial de intercambio iónico (Kumari y Mohan, 2021). Esta característica está impulsada por

la flexibilidad estructural de estas arcillas, que permite que se expanda el espacio entre capas y, por lo tanto, acomode e intercambie más iones. Por otro lado, las arcillas de silicato que no se expanden, como las micas, tienen una estructura rígida con un espacio entre capas limitado y, como tal, exhiben una menor capacidad de intercambio iónico (Kumari y Mohan, 2021). Dadas estas características, se puede explicar la mayor concentración de ETR en la fracción R-RES del peloide H1. La presencia de arcillas de tipo 2:1 expandibles en el peloide H1 podría proporcionar más sitios para el intercambio y mayor retención de los ETR debido a su naturaleza expandible, lo que resulta en una mayor concentración de ETR en la fracción R-RES en el peloide H1 (Figura 19a). Por el contrario, la menor concentración de ETR en la fracción R-RES en los peloides H2 y E1, que contenían micas, se puede atribuir a la menor capacidad de intercambio iónico de estas arcillas no expandibles. Por lo tanto, la composición mineralógica de los peloides, específicamente la presencia de arcillas de silicato expandible *versus* no expandibles (Tabla 5), desempeñó un papel importante en la determinación de la concentración de los ETR en la fase R-RES en este estudio.

La especiación química operacional de los ETR permitió diferenciar y confirmar dos grandes grupos, el primero con distribución principal en las fracciones ERO y R-RES formadas por los peloides H1, H2 y E1 y el segundo grupo formado por C1, C2 y S1 con un patrón de distribución en las fracciones, ERO, y una pequeña porción en las fracciones EXC, CARB, y MO.



**Figura 19.** Concentraciones de los ETR en las fracciones operacionalmente definidas como intercambiable (EXC), carbonatada (CARB), reducible (ERO), oxidable (OXD) y residual (R-RES) de las muestras de peloides a) H1 hidrotermal, b) H2 hidrotermal, c) E1 estuarino, d) C1 costero, e) C2 costero y f) S1 salino.

En la fracción intercambiable los ETR pueden encontrarse producto de reacciones de intercambio iónico y adsorción sobre carbonatos presentes en los peloides. Las reacciones químicas que ocurren entre los peloides y el agua de maduración, en especial en el agua de mar, incluyen reacciones de adsorción/desorción, intercambio iónico, formación de complejos por la materia orgánica y disolución/precipitación (Abbott et al., 2019). Los peloides H1, H2 y E1 de ambientes de formación hidrotermales y estuarino no presentan ETR unidos a la fracción intercambiable. En los peloides C1, C2 y S1 de ambientes geológicos

costeros y salinos, los procesos de intercambio iónico que tienen lugar en el pelóide influyen en la concentración de los ETR que se encuentran en la fase intercambiable, siendo estos pelóides los que presentaron un pequeño porcentaje de ETR en esta fase hasta un 10%. Este resultado está estrechamente relacionado con lo reportado por Komar et al., (2014) en pelóides procedentes de la bahía de Makirina Croacia, donde obtuvieron valores sobre el 12% de ETR en la fracción intercambiable. Los cambios en la composición iónica, y el pH del ambiente de formación podrían causar la removilización de los ETR presentes en esta fracción (Filgueiras et al., 2002). Los ETR que se liberan de la fracción intercambiable probablemente se adsorben electrostáticamente en los minerales arcillosos y debido a su elevada área de superficie específica y la carga negativa permanente.

Los ETR se encontraron en la fracción carbonatada en una baja proporción hasta un 20% (Figura 19), en comparación con las fases reducible y residual (Figura 19a-f). Todos los pelóides presentaron los ETR unidos a la fracción carbonatada. Lo anterior, es explicable por la afinidad del Eu hacia los carbonatos debido a la similitud del radio iónico de  $\text{Eu}^{2+}$  con el del  $\text{Sr}^{2+}$  (Greenwood, 1997) que puede provocar sustituciones isomórficas del  $\text{Eu}^{2+}$  con el  $\text{Sr}^{2+}$  e incluso con el  $\text{Ca}^{2+}$  en minerales carbonatados (Brookins, 1989). Un resultado similar fue encontrado por Leleyter y Probst, (1999) en el sedimento del río Sebou y Komar en 2014 encontró un resultado similar en los pelóides de Makirina (Komar et al., 2014), donde ambos investigadores reportan que el porcentaje de ETR en la fracción carbonatada fue del 15% y 21%, respectivamente.

La fracción oxidable corresponde a los elementos de las tierras raras unidos a la materia orgánica y a los sulfuros. Se conoce que los ETR asociados con fases oxidables permanecen en los sedimentos durante períodos más prolongados, pero pueden movilizarse mediante procesos de descomposición de la materia orgánica (Filgueiras et al., 2002). En los peloides de origen costeros y salinos C1, C2 y E1 encontramos altos contenidos de carbono orgánico (Figura 8n). Se ha reportado que los elementos de las tierras raras pueden ser formar complejos con la materia orgánica, lo que indica esta distribución en los peloides (Tyler, 2004; Nie et al., 2014). Los elementos de las tierras raras pueden asociarse con sustancias húmicas a un pH *quasi neutro* (Pourret et al., 2007; Morgan et al., 2012), en los peloides de ambientes geológicos costeros y salinos, los valores de pH variaron entre 6.79 a 7.87 (Fig 7 a-b). Komar en 2014 encontró que en los peloides de Makirina contenían elevadas concentraciones de carbono orgánico (8%), en este caso los ETR se asocian fundamentalmente a la fase oxidable hasta un 75%, siendo en este caso el sumidero principal de los ETR (Komar et al., 2014).

En la fracción reducible encontramos a los ETR unidos a los oxihidróxidos de hierro y manganeso. Los mismos, se encuentran fuertemente asociados con la concentración de ETR en todos los peloides bajo estudio. El enriquecimiento de los ETR en la fase reducible apunta claramente a la incorporación de estos metales a medida que se produjo la formación del peloide y con el proceso de maduración. Varios estudios han propuesto la incorporación de los ETR en los oxihidróxidos de hierro en sedimentos superficiales (Baar et al., 1985; Elderfield y Sholkovitz, 1987; Caccia y Millero, 2007). El proceso de incorporación de los ETR puede estar



controlado por el área superficial de los oxihidróxidos de hierro y por reacciones de sustitución de un protón con la correspondiente entrada del ETR que está en las aguas de maduración formando un acuocomplejo (Liu et al., 2012).

Los ETR presentes en la fracción residual se adsorben en los filosilicatos que presentan carga permanente con bordes y se consideran estables y no susceptibles de removilización en condiciones ambientales normales (Filgueiras et al., 2002; Forghani et al., 2012). El proceso de adsorción, adsorción específica y el intercambio iónico, intervienen fuertemente en el proceso de retención de los ETR, en los filosilicatos. En los peloides H1, H2 y E1, un elevado porcentaje (hasta un 69%) de los ETR se encontraron unidos a la fracción R-RES, este resultado fue consistente con lo reportado por Zhao y Yan (1995), quienes propusieron que los minerales arcillosos pueden actuar como principal reservorio de los ETR dependiendo de la mineralogía y la fase líquida (Zhao et al., 1995). Zhang en 2014 encontró que los ETR se encontraban asociados en más de un 50% a la fracción residual en sedimentos de la bahía Bohai China (Zhang et al., 2014).

### **3.6. Correlaciones de los ETR**

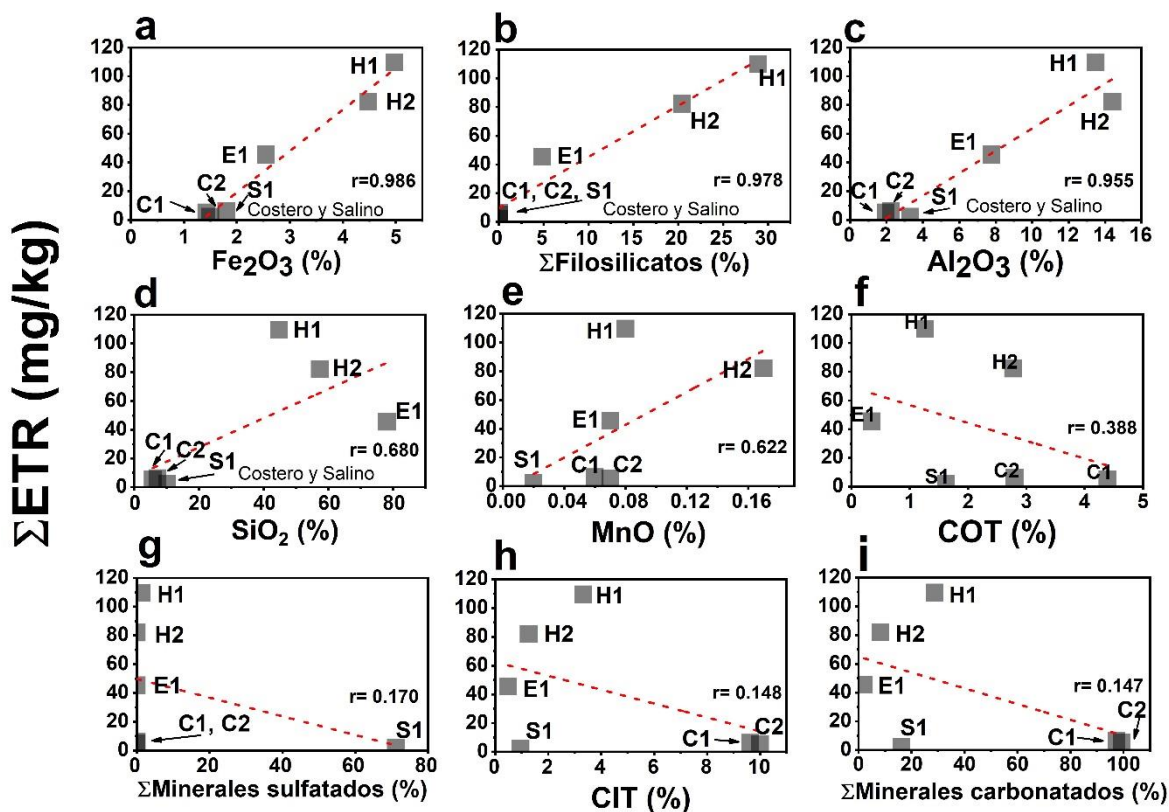
Las relaciones entre la concentración de la  $\Sigma$ ETR y el hierro, los filosilicatos, el aluminio, el silicio, el manganeso, el carbono orgánico total, los minerales de sulfato, el carbono inorgánico total y los minerales de carbonato se muestran en la Figura 20. La concentración de la  $\Sigma$ ETR mostró una muy alta positiva y significativa ( $p$ -value<0.05) correlación lineal con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r=0.986$ ), filosilicatos ( $r=0.978$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r=0.955$ ) (Figura 20a-c) y relaciones lineales positivas altas con  $\text{SiO}_2$  ( $r=0.680$ ) y

MnO ( $r=0.622$ ) (Figura 20d y e). En contraste, la concentración de la  $\Sigma$ ETR mostró una relación negativa lineal débil con el carbono orgánico total ( $r=0.388$ ) (Figura 20f) y relaciones lineales negativas muy débiles con los minerales de sulfato ( $r=0.17$ ), TIC ( $r=0.148$ ) y minerales carbonatados ( $r=0.147$ ) (Figura 20g-i).

En este estudio, los filosilicatos fueron los sumideros de ETR en los peloides. La concentración de  $\Sigma$ ETR mostró una relación muy alta y positiva con el porcentaje de filosilicatos ( $r= 0.978$ ; p-valor  $<0.05$ ) y  $Al_2O_3$  ( $r= 0.955$ ; p-valor  $<0.05$ ) (Figura 20b y c), que fue apoyado por una alta recuperación de ETR en la fracción R-RES (hasta 60%) (Figura 19). Los filosilicatos adsorben fuertemente los ETR (Yang et al., 2002; Abbott et al., 2019; Du et al., 2021). Sin embargo, los ETR en la fracción R-RES no solo pueden adsorberse en los filosilicatos. En ambientes costeros influenciados por el agua de mar, los ETR también pueden adsorberse en nanopartículas de fosfato que pueden terminar en las fracciones reducibles y residuales (Rasmussen et al., 1998; Berti et al., 2022). Además, los oxihidróxidos de Fe-Mn son otro sumidero de los ETR en los peloides. La  $\Sigma$ ETR mostró una alta relación con  $Fe_2O_3$  ( $r=0.986$ ; valor de  $p <0.05$ ) (Figura 20a) y la recuperación de ETR de la fracción ERO reducible fue alta (hasta un 60%) (Figura 19). Se sabe que los oxihidróxidos de hierro y manganeso exhiben una alta afinidad por los ETR (Wang et al., 2014). Aunque el 30% de los ETR se encontró en la fracción OXD asociada con materia orgánica (Figura 19d-f), no se encontró una correlación entre la concentración de  $\Sigma$ ETR y TOC (Figura 20f), descartando al carbono orgánico como uno de los sumideros principales de los ETR en estas muestras.

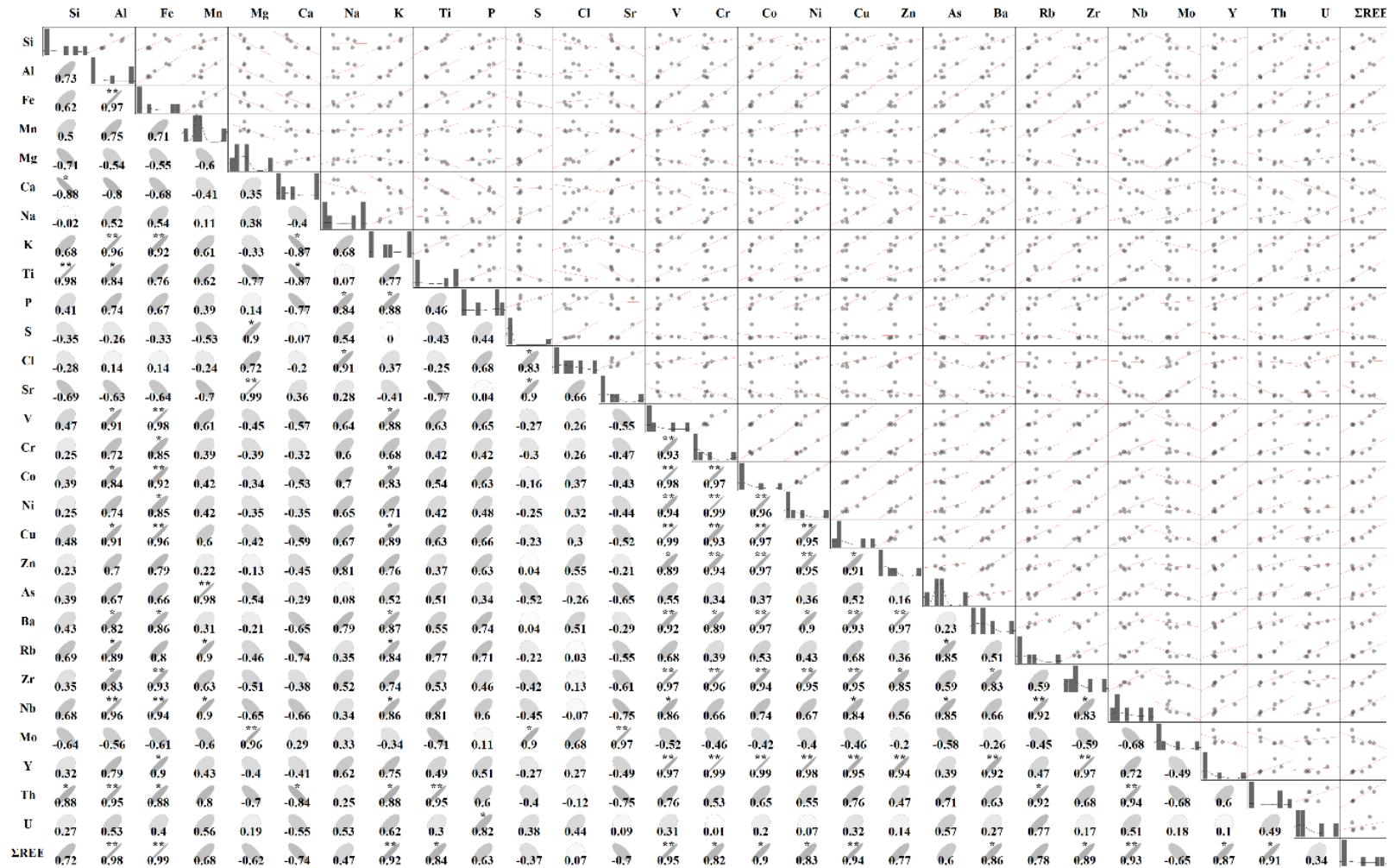
Como se mencionó anteriormente, los minerales sulfatados y carbonatados no fueron un sumidero significativo de los ETR en los peloides de este trabajo. La concentración de  $\Sigma$ ETR mostró una correlación negativa con los minerales sulfatados y carbonatados ( $r=0.170$  y  $r=0.147$ , respectivamente) (Figura 20g e i) y la recuperación de los ETR de la fracción CARB (hasta 20%) fue baja (Figura 19a-c). Si bien se encontró una correlación negativa muy débil entre los ETR y los minerales sulfatados ( $r=0,17$ ), es importante tener en cuenta que todas las muestras de este estudio, excepto una, tenían concentraciones de sulfato cercanas a cero. Por lo tanto, las conclusiones extraídas de esta relación deben hacerse con cautela. Los minerales sulfatados no son un sumidero importante de ETR (Ayora et al., 2016).

Se conoce que los minerales de carbonato diluyen la concentración los ETR en la fase sólida de los sedimentos (efecto de dilución de la calcita) (Du et al., 2021). La dilución de los ETR por calcita se reportó en sedimentos de la Bahía de la Florida (USA) y en lagos de China (Caccia y Millero, 2007; Du et al., 2021). Aunque se conoce que los ETR suelen tener una alta afinidad por los minerales carbonatados (Elderfield et al., 1990), esto no se observó en los peloides hidrotermales, estuarinos, costeros y salinos de Cuba estudiados en este trabajo.



**Figura 20.** Sumatoria de la concentración total de los ETR en función de: a) óxido de hierro, b) porcentajes de filosilicatos, c) óxido de aluminio, d) dióxido de silicio, e) óxido de manganeso, f) carbono orgánico total, g) porcentaje de minerales sulfatados, h) carbono inorgánico total e i) porcentaje de minerales carbonatados. La línea roja indica el ajuste lineal de los datos experimentales.

La Figura 21 muestra la matriz de correlación de Spearman obtenida a partir de las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios y los ETR. Se puede apreciar las correlaciones estadísticamente significativas ( $p$ -valor  $<0.05$  y  $<0.01$ ) entre los ETR y el Al, Fe, K, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ba, Zr, Nb, Y y Th, que pueden ayudar a comprender futuros estudios sobre la movilidad de los ETR y sus implicaciones ambientales.



**Figura 21.** Matriz de correlaciones de Spearman entre pares de variables concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y elementos de las tierras, correspondientes a las seis muestras de peloides cubanos H1, H2, E1, C1, C2, y S1. La porción triangular superior y la diagonal representan gráficos de dispersión entre pares de variables y la distribución muestral de los valores de cada variable, respectivamente. Las elipses estrechas y oscuras en la porción triangular inferior representan valores de correlación cercanos a 1 o -1, mientras que se han representado como elipses anchas y claras los valores cercanos a cero. Los asteriscos informan el grado de significación asociado a la prueba de correlación: (\*):  $p < 0.05$ , (\*\*):  $p < 0.01$ .

## 4. Conclusiones

Los principales sumideros de los ETR en las muestras de peloides cubanos de ambientes geológicos hidrotermal, estuarino, costero y salino son las fases minerales de filosilicato y oxihidróxidos de Fe-Mn. Además, la concentración de los ETR es mayor en los peloides de ambientes geológicos hidrotermales y estuarino que contienen filosilicatos y oxihidróxidos de Fe-Mn que en los peloides costeros y salinos ricos en calcita, aragonita y minerales evaporíticos.

La concentración de los ETR es mayor en los peloides de ambientes hidrotermal y estuarino (H1, H2 y E1) que, en los peloides de ambientes de formación costero y estuarino.

Los peloides H1, H2, E1, C1 y C2 presentaron un enriquecimiento en los ETRL, mostrando la herencia de la corteza continental superior. Sin embargo, el peloide S1 presentó un enriquecimiento en los ETRP, mostrando un comportamiento típico de aguas hipersalinas.

Se logró la agrupación de los peloides en base a su similitud de composición química (elementos mayoritarios, minoritarios y de las tierras raras). Teniendo un grupo formado por los peloides H1, H2 y E1 de ambientes geológicos hidrotermal y estuarino y otro grupo formado por peloides de ambientes costeros y salinos (C1, C2 y S1).

Los resultados de este estudio permiten comprender los sumideros de los ETR en muestras de peloides cubanos de acuerdo con las características mineralógicas que presentan.

## 5. Bibliografía

- Abbott, A.N., Löhr, S., Trethewey, M., 2019. Are clay minerals the primary control on the oceanic rare earth element budget? *Front. Mar. Sci.* 6. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00504>
- Agustawijaya, D.S., Karyadi, K., Krisnayanti, B.D., Sutanto, S., 2017. Rare earth element contents of the Lusi mud: An attempt to identify the environmental origin of the hot mudflow in East Java – Indonesia. *Open Geosci.* 9, 689–706. <https://doi.org/10.1515/geo-2017-0052>
- Algeo, T.J., Li, C., 2020. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 287, 8–26. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.055>
- Alipour, S., Onlaghi, K.M., 2018. Mineralogy and geochemistry of major, trace and rare earth elements in sediments of the hypersaline Urmia Salt Lake, Iran. *Acta Geol. Sin. - Engl. Ed.* 92, 1384–1395. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13633>
- Alshameri, A., He, H., Xin, C., Zhu, J., Xinghu, W., Zhu, R., Wang, H., 2019. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy* 185, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>
- Armijo, F., Maraver, F., Carretero, M.I., Pozo, M., Ramos, M., Fernandez-Torán, M.A., Corvillo, I., 2015. The water effect on instrumental hardness and adhesiveness of clay mixtures for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.* 114, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.019>
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.* 19, 899–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.005>
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.-M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo-Michel, H., 2016. Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8255–8262. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02084>
- Baar, H.J.W.D., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1943–1959. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90089-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4)
- Babu, S.S., Ramana, R.V., Rao, V.P., Mohan, M.R., Sawant, S., Satyasree, N., Krishna, A.K., 2021. Rare earth elements of sediments in rivers and estuaries of the East Coast of India. *Curr. Sci.* 120, 519–537. <https://doi.org/10.18520/cs/v120/i3/519-537>
- Barrios-Cossio, J., Suarez, M., González-Hernández, P., Rodríguez, C., Martínez-Villegas, N., Rizo, O.D., Badawy, W., Frontasyeva, M., 2018. Assessment of some trace chemical elements in Cajío Beach peloid using nuclear analytical techniques. *KnE Eng.* 3, 89. <https://doi.org/10.18502/keg.v3i3.1609>

- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* 79, 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2019. Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin Tafna River, Algeria. *Appl. Geochem.* 106, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.005>
- Berti, D., Slowey, N.C., Yancey, T.E., Deng, Y., 2022. Rare earth nanominerals in bentonite deposits of the Eocene Texas coastal plains. *Appl. Clay Sci.* 216, 106373. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106373>
- Boothman, W.S., Coiro, L., Moran, S.B., 2022. Molybdenum accumulation in sediments: A quantitative indicator of hypoxic water conditions in Narragansett Bay, RI. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 267, 107778. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2022.107778>
- Borst, A.M., Smith, M.P., Finch, A.A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N.J., Goodenough, K.M., Xu, C., Kynický, J., Geraki, K., 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nat. Commun.* 11, 4386. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>
- Brookins, D., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements, in: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy.* Mineralogical Society of America, p. 2348.
- Caccia, V.G., Millero, F.J., 2007. Distribution of yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Mar. Chem.* 104, 171–185. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.11.001>
- Carretero, M., Pozo, M., Martin-Rubi, J., Pozo, E., Maraver, F., 2010. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Appl. CLAY Sci.* 48, 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.016>
- Chang W, C.J., Allaire J, Sievert CSchloerke B, 2022. shiny: Web Application Framework for R.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 182, 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2)
- Costa, L., Mirlean, N., Johannesson, K.H., 2021. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by fertilizer industries in Southern Brazil, Patos Lagoon Estuary. *Appl. Geochem.* 129, 104965. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104965>
- Deng, Y., Guo, Q., Liu, Congqiang, He, G., Cao, J., Liao, J., Liu, Chenhui, Wang, H., Zhou, J., Liu, Y., Wang, F., Zhao, B., Wei, R., Zhu, J., Qiu, H., 2022. Early diagenetic control on the enrichment and fractionation of rare earth elements in deep-sea sediments. *Sci. Adv.* 8, eabn5466. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abn5466>
- Deng, Y., Ren, J., Guo, Q., Cao, J., Wang, H., Liu, C., 2017. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Sci. Rep.* 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1>



- Domènech, X., Peral, J., 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Ed. Reverté, Barcelona.
- Du, D., Chen, L., Bai, Y., Hu, H., 2021. Variations in rare earth elements with environmental factors in lake surface sediments from 17 lakes in western China. *J. Mt. Sci.* 18, 1811–1822. <https://doi.org/10.1007/s11629-020-6040-4>
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 280–288. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90202-0)
- 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, 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- El-Taher, A., Badawy, W.M., Khater, A.E.M., Madkour, H.A., 2019. Distribution patterns of natural radionuclides and rare earth elements in marine sediments from the Red Sea, Egypt. *Appl. Radiat. Isot.* 151, 171–181. <https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2019.06.001>
- Elzinga, E.J., Reeder, R.J., Withers, S.H., Peale, R.E., Mason, R.A., Beck, K.M., Hess, W.P., 2002. EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2875–2885. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00888-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00888-8)
- Everitt, B., Landau, S., Leese, M., Stahl, D., 2011. Cluster Analysis, 5th ed. ed. John Wiley & Sons Inc.
- Fagundo, J.R., Suárez, M., Sánchez, L., González, P., 2007. Geoquímica del Sistema Hidrotermal San Diego de los Baños-Bermejales (Pinar del Río, Cuba), in. *Contrib. Al Desarro. Hidrogeoquímica*.
- Fedorov, Y., Gar'kusha, D., Trubnik, R., Latushko, N., Ruban, D., 2019. Coastal Peloids as Geological Heritage: Evidence from the Taman Peninsula (Southwestern Russia). *WATER* 11. <https://doi.org/10.3390/w11061119>
- Fernández-González, M., Martín-García, J., Delgado, G., Párraga, J., Delgado, R., 2013. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Appl. CLAY Sci.* 80–81, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.011>
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>
- Forghani, G., Moore, F., Lee, S., Qishlaqi, A., 2009. Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran. *Environ. Earth Sci.* 59, 173–184. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0014-8>
- Forghani, G., Moore, F., Qishlaqi, A., 2012. The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran. *Soil Sediment Contam. Int. J.* 21, 872–888. <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.697935>
- Freslon, N., Bayon, G., Toucanne, S., Bermell, S., Bollinger, C., Chéron, S., Etoubleau, J., Germain, Y., Khripounoff, A., Ponzevera, E., 2014. Rare earth

- elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.016>
- Gámiz, E., Martín-García, J., Fernández-González, M., Delgado, G., Delgado, R., 2009. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. *Appl. CLAY Sci.* 46, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.016>
- Gao, S., Rudnick, R.L., Xu, W.-L., Yuan, H.-L., Liu, Y.-S., Walker, R.J., Puchtel, I.S., Liu, X., Huang, H., Wang, X.-R., Yang, J., 2008. Recycling deep cratonic lithosphere and generation of intraplate magmatism in the North China Craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.008>
- Glavaš, N., Mourelle, M.L., Gómez, C.P., Legido, J.L., Šmuc, N.R., Dolenc, M., Kovač, N., 2017. The mineralogical, geochemical, and thermophysical characterization of healing saline mud for use in pelotherapy. *Appl. Clay Sci.* 135, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.013>
- Gómes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R., 2013. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Appl. Clay Sci.* 75–76, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.008>
- Gómes, C.S.F., Silva, J.B.P., Gomes, J.H.C., 2015. Natural peloids versus designed and engineered peloids. *Boletín Soc. Esp. Hidrol. Medica* 30, 15–36. <https://doi.org/10.23853/bsehm.2017.0377>
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.F.T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A., 2009. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* 42, 726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
- Greenwood, N.N., 1997. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>
- Gutiérrez, M.D., González, P., Fagundo, J.R., 2017. *Catálogo de las Aguas Minerales y Peloides de Cuba*. Servicio Geológico de Cuba.
- Hannigan, R., Dorval, E., Jones, C., 2010. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. *Chem. Geol.* 272, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.009>
- Hao, W., Mänd, K., Swaren, L., Myers, K.D., Lalonde, S., Wilmeth, D.T., Van Zuilen, M., Wilson, S., Alessi, D.S., Konhauser, K.O., 2021. Trace Elemental Partitioning on Clays Derived From Hydrothermal Muds of the El Tatio Geyser Field, Chile. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 126, e2020JB021422. <https://doi.org/10.1029/2020JB021422>
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., Sargođlan, Ş., Koral, M., 2010. Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Appl. Clay Sci.* 48, 531–537. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.005>
- Khalil, N., Charef, A., Khiari, N., Gomez Pérez, C.P., Andolsi, M., Hjiri, B., 2018. Influence of thermal and marine water and time of interaction processes on the Cu, Zn, Mn, Pb, Cd and Ni adsorption and mobility of silty-clay peloid. *Appl. Clay Sci.* 162, 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.026>
- Kim, M.G., Hyeong, K., Yoo, C.M., 2022. Distribution of Rare Earth Elements and Yttrium in Sediments From the Clarion-Clipperton Fracture Zone,

- Northeastern Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosystems* 23. <https://doi.org/10.1029/2022GC010454>
- Komar, D., Šmuc, N.R., Belak, Ž.L., Matešić, S.S., Lojen, S., Kniewald, G., Vrhovnik, P., Dolenc, T., Dolenc, M., 2014. Geochemical characteristics and distribution of rare earth elements in Makirina Bay sediments (Dalmatia, Republic of Croatia) 128, 127–137.
- Kumari, N., Mohan, C., 2021. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties, in: Morari Do Nascimento, G. (Ed.), *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A New Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements in River Sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 109–128. <https://doi.org/10.1080/03067319908032656>
- Li, J., Sun, C., Zheng, L., Yin, X., Chen, J., Jiang, F., 2017. Geochemical characteristics of rare earth elements in the surface sediments from the Spratly Islands of China. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 1103–1109. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.016>
- Li, Y.H.M., Zhao, W.W., Zhou, M.-F., 2017. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *J. Asian Earth Sci.* 148, 65–95. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.08.004>
- Liu, H., Guo, H., Pourret, O., Wang, Z., Sun, Z., Zhang, W., Liu, M., 2021. Distribution of rare earth elements in sediments of the North China Plain: A probe of sedimentation process. *Appl. Geochem.* 134, 105089. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2021.105089>
- Liu, S., Liu, Y., Yang, G., Qiao, S., Li, C., Zhu, Z., Shi, X., 2012. Distribution of major and trace elements in surface sediments of Hangzhou Bay in China. *Acta Oceanol. Sin.* 31, 89–100. <https://doi.org/10.1007/s13131-012-0223-y>
- Maraver, F., Armijo, F., Fernandez-Toran, M., Armijo, O., Ejeda, J., Vazquez, I., Corvillo, I., Torres-Piles, S., 2021. Peloids as Thermotherapeutic Agents. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041965>
- Martínez-Villegas, N., Muñoz, M.S., González-Hernández, P., Rodríguez, C.M., Cossio, J.B., Díaz, R.H., Castillo, J.R.F., Rudnikas, A.G., López, C.D., Pérez-Gramatges, A., Rizo, O.D., 2020. Inorganic and organic characterization of Santa Lucía salt mine peloid for quality evaluations. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 15944–15958. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04790-2>
- Mefteh, S., Medhioub, M., 2021. Composition, quality, and certification of some Tunisian thermal muds used in pelotherapy. *Arab. J. Geosci.* 14, 2140. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08532-y>
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 2013. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system Buffered with sodium bicarbonate, in: *Clays and Clay Minerals, Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals*. Elsevier, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Mil-Homens, M., Vale, C., Raimundo, J., Pereira, P., Brito, P., Caetano, M., 2014. Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine

- sediments: The case of 15 estuaries in Portugal. *Mar. Pollut. Bull.* 84. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.026>
- Morgan, B., Rate, A.W., Burton, E.D., Smirk, M.N., 2012. Enrichment and fractionation of rare earth elements in FeS- and organic-rich estuarine sediments receiving acid sulfate soil drainage. *Chem. Geol.* 308–309, 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.012>
- Mourelle, M., Gomez, C., Legido, J., 2021. Microalgal Peloids for Cosmetic and Wellness Uses. *Mar. DRUGS* 19. <https://doi.org/10.3390/md19120666>
- Murakami, H., Ishihara, S., 2008. REE Mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China. *Resour. Geol.* 58, 373–401. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00071.x>
- Nie, Y., Liu, X., Emslie, S.D., 2014. Distribution and sources of rare earth elements in ornithogenic sediments from the Ross Sea region, Antarctica. *Microchem. J.* 114, 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.01.010>
- Och, L.M., Müller, B., Wichser, A., Ulrich, A., Vologina, E.G., Sturm, M., 2014. Rare earth elements in the sediments of Lake Baikal. *Chem. Geol.* 376, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.018>
- Okoro, H.K., Ige, J.O., Iyiola, O.A., Ngila, J.C., 2017. Fractionation profile, mobility patterns and correlations of heavy metals in estuary sediments from olonkoro river, in tede catchment of western region, Nigeria. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 8, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.04.003>
- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., Alo, B.I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ. Monit. Assess.* 172, 319–327. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1336-4>
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L., 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environ. Pollut.* 132, 189–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.002>
- Paradis, E., Schliep, K., 2019. ape 5.0: an environment for modern phylogenetics and evolutionary analyses in R. *Bioinformatics* 35, 526–528. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/bty633>
- Patil, I., 2021. Visualizations with statistical details: The “ggstatsplot” approach. *J. Open Source Softw.* 6, 3167. <https://doi.org/10.21105/joss.03167>
- Peláez, R., Olivares, M. del C., Nunes, R., Valdivia, M., 1990. Informe sobre la búsqueda detallada y exploración orientativa de las aguas minero-medicinales San Diego Bermejales. *Minist. Ind. Básica Cent. Nac. Fondo Geológico Habana Cuba.*
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* 243, 128–141. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.018>
- Pozo, M., Carretero, M., Maraver, F., Pozo, E., Gomez, I., Armijo, F., Rubi, J., 2013. Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Appl. CLAY Sci.* 83–84, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.034>

- Putz, H., Brandenburg, K., 2003. Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2006. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength. *Mar. Chem.* 99, 128–150. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.05.011>
- R Core Team, 2014. R: A Language and environment for statistical computing.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J.F., 2008. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water. Air. Soil Pollut.* 189, 291–333. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>
- Rasmussen, B., Buick, R., Taylor, W.R., 1998. Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 164, 135–149. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00199-X)
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61.
- Rebelo, M., Viseras, C., Lopez-Galindo, A., Rocha, F., da Silva, E., 2011. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Appl. CLAY Sci.* 52, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.018>
- Rizo, O., Munoz, M., Hernandez, P., Rudnikas, A., Rodriguez, K., Rodriguez, C., Castillo, J., Martinez-Villegas, N., Zerquera, J., 2018. Radioactivity levels in peloids used in main Cuban spas. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 316, 95–99. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5752-1>
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* 192, 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-l](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-l)
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 102, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.057>
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., Ure, A.M., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2002. Sequential extraction procedures for sediment analysis, in: Quevauviller, Philippe (Ed.), *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*. The Royal Society of Chemistry, pp. 10–27. <https://doi.org/10.1039/9781847551412-00010>
- Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., Shah, M.H., 2018. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *J. Geochem. Explor.* 184, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.002>
- Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Aguzzi, C., López-Galindo, A., Machado, J., Viseras, C., 2015. Physicochemical and in vitro cation release relevance of therapeutic muds “maturation.” *Appl. Clay Sci.* 116–117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.007>

- San-Martín, J., 1994. Peloides en general. Características físicas, efectos biológicos e indicaciones terapéuticas. Curas Balnearias y Climáticas, Talasoterapia y Helioterapia., 1st ed. Universidad Complutense, Madrid.
- Sarkar, D., 2008. Lattice: Multivariate Data Visualization with R. Springer New York.
- Shumilin, E., Carriquiry, J., Camacho-Ibar, V., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sanchez, A., Aguiñiga-García, S., Sapozhnikov, Y., 2002. Spatial and vertical distribution of elements in sediments of the Colorado River and Upper Gulf of California. *Mar. Chem.* 79, 113–131.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00059-2)
- Sieper, H.-P., Kupka, H.-J., Williams, T., Rossmann, A., Rummel, S., Tanz, N., Schmidt, H.-L., 2006. A measuring system for the fast simultaneous isotope ratio and elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur in food commodities and other biological material. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 2521–2527. <https://doi.org/10.1002/rcm.2619>
- Silva, P.S.C. da, Torrecilha, J.K., Gouvea, P.F. de M., Máduar, M.F., Oliveira, S.M.B. de, Scapin, M.A., 2015. Chemical and radiological characterization of Peruibe Black Mud. *Appl. Clay Sci.* 118, 221–230.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.016>
- Sojka, M., Choiński, A., Ptak, M., Siepak, M., 2021. Causes of variations of trace and rare earth elements concentration in lakes bottom sediments in the Bory Tucholskie National Park, Poland. *Sci. Rep.* 11, 244.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-80137-z>
- Soliman, N.F., El Zokm, G.M., Okbah, M.A., 2018. Risk assessment and chemical fractionation of selected elements in surface sediments from Lake Qarun, Egypt using modified BCR technique. *Chemosphere* 191, 262–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.049>
- Suarez, M., Martínez-Villegas, N., González-Hernández, P., Melián, C., Cossio, J.B., Díaz, R., Castillo, J., Rizo, O.D., López, C., Pérez-Gramatges, A., 2018. Identification of organic compounds in Cajío Peloid (Cuba). *Rev. Int. Contam. Ambient.* 34, 121–127.
- Suarez, M., Rodríguez, C.M., Rudnikas, A.G., Rizo, O.D., Martínez-Santos, M., Ruiz-Romera, E., Castillo, J.R.F., Pérez-Gramatges, A., Martínez-Villegas, N.V., Padilla, D.B., Díaz, R.H., González-Hernández, P., 2015. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses. *Appl. Clay Sci.* 104, 36–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.029>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific Pub., Palo Alto, CA.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.  
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Torrecilha, J.K., Carvalho, L.P., Gouvea, P.F.M., Silva, P.S.C.D., 2015. Rare earth elements behavior in Peruibe Black Mud, in: International Nuclear Atlantic Conference.

- Tserenpil, Sh., Dolmaa, G., Voronkov, M.G., 2010. Organic matters in healing muds from Mongolia. *Appl. Clay Sci.* 49, 55–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.002>
- Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems-A review.
- Valdivieso-Ojeda, J.A., Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., 2014. High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* 363, 341–354.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.021>
- Wang, L., Liang, T., 2015. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Sci. Rep.* 5.  
<https://doi.org/10.1038/srep12483>
- Wang, S., Zhang, N., Chen, H., Li, L., Yan, W., 2014. The surface sediment types and their rare earth element characteristics from the continental shelf of the northern south China sea. *Cont. Shelf Res.* 88, 185–202.  
<https://doi.org/10.1016/J.CSR.2014.08.005>
- Wang, Z., Wang, Y., Chen, L., Yan, C., Yan, Y., Chi, Q., 2015. Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. *Mar. Pollut. Bull.* 99, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.064>
- Wickham, H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*, 2nd ed. Springer International Publishing.
- Wilcox., R., 2012. *Introduction to Robust Estimation and Hypothesis Testing*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67044-1>
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., Clegg, J.A., 2013. Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* 109, 197–221. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.042>
- Wu, Z., Chen, Y., Wang, Y., Xu, Y., Lin, Z., Liang, X., Cheng, H., 2023. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. *Ore Geol. Rev.* 157, 105446. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105446>
- Xiao, Y., Huang, L., Long, Z., Feng, Z., Wang, L., 2016. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. *J. Rare Earths* 34, 543–548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
- Xu, Y., Song, J., Duan, L., Li, X., Yuan, H., Li, N., Zhang, P., Zhang, Y., Xu, S., Zhang, M., Wu, X., Yin, X., 2012. Fraction characteristics of rare earth elements in the surface sediment of Bohai Bay, North China. *Environ. Monit. Assess.* 184, 7275–7292. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2496-6>
- Yang, M., Liang, X., Ma, L., Huang, J., He, H., Zhu, J., 2019. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chem. Geol.* 525, 210–217.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201, 407–419.  
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00715-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00715-X)

- Yasukawa, K., Liu, H., Fujinaga, K., Machida, S., Haraguchi, S., Ishii, T., Nakamura, K., Kato, Y., 2014. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean. *J. Asian Earth Sci.* 93, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.07.005>
- Zhang, Y., Gao, X., Chen, C.-T.A., 2014. Rare earth elements in intertidal sediments of Bohai Bay, China: Concentration, fractionation and the influence of sediment texture. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 105, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.006>
- Zhao, Y., Wei, W., Li, S., Yang, T., Zhang, R., Somerville, I., Santosh, M., Wei, H., Wu, J., Yang, J., Chen, W., Tang, Z., 2021. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 574, 110443. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110443>
- Zhao, Y.-Y., Jiang, R.-H., Yan, M.-C., 1995. Abundance of chemical elements in continental shelf sediment of China. *Geo-Mar. Lett.* 15, 71–76. <https://doi.org/10.1007/BF01275409>
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C., 2010. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *Int. J. Anal. Chem.* 2010, 387803. <https://doi.org/10.1155/2010/387803>



# Anexo 1 Artículo científico publicado

Applied Clay Science 242 (2023) 107038



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)



Research Paper

## The sinks of rare earth elements in peloids from hydrothermal, estuarine, coastal, and saline formation environments from Cuba



Juan Jesús Piña-Leyte-Vidal<sup>a,b</sup>, Patricia González-Hernández<sup>b</sup>, Margaret Suárez-Muñoz<sup>c</sup>, Javier Aguilar-Carrillo<sup>d</sup>, Luis Felipe Cházaro-Ruíz<sup>e</sup>, Héctor Hernández-Mendoza<sup>f,g</sup>, Oscar Díaz Rizo<sup>c</sup>, Cristina Díaz López<sup>b</sup>, Clara Melián-Rodríguez<sup>c</sup>, Nadia Martínez-Villegas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> División de Geociencias Aplicadas, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Química, Universidad de La Habana, Zapata S/N, Vedado, La Habana 10400, Cuba

<sup>c</sup> Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Universidad de La Habana, Ave. Salvador Allende No. 1110, Plaza de la Revolución, La Habana 10400, Cuba

<sup>d</sup> Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550, Lomas 2a Sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78210, Mexico

<sup>e</sup> División de Ciencias Ambientales, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, Mexico

<sup>f</sup> Laboratorio del Agua y Monitoreo Ambiental, Universidad del Centro de México, Capitán Caldera 75, Tequisquiapan, San Luis Potosí, S.L.P., 78250, Mexico

<sup>g</sup> Instituto de Investigación de Zonas Desérticas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Altair 200, del Llano, San Luis Potosí, S.L.P., 78377, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Cuban peloids  
Sediments  
Lanthanides  
Host phases  
Sequential extractions

### ABSTRACT

This study investigated the main inorganic sinks of rare earth elements (REEs) in six peloid samples from four geological environments (hydrothermal, estuarine, coastal, and saline). We collected samples from each environment and determined pH, electrical conductivity, redox potential, temperature, elemental concentrations (major, minor, and REEs), mineralogy, and REE speciation. Additionally, principal component, hierarchical cluster, and multivariate analyses were used to investigate any relationship between REEs and phyllosilicates, iron, manganese, aluminum, and inorganic and organic carbon. Results showed that peloids from hydrothermal and estuarine environments presented the highest concentrations of minor elements and REEs (up to 109.78 mg/kg) with mineralogy dominated by quartz (31.6 to 92.4%) and phyllosilicates (49.3%). In contrast, coastal and saline peloids presented low concentrations of minor elements and REEs (up to 6.47 mg/kg) with mineralogy dominated by calcite (up to 74.6%), aragonite (up to 25.8%), and evaporitic minerals. Positive relationships were found between REE concentrations and the percentages of phyllosilicates ( $r = 0.978$ ) and iron concentration ( $r = 0.986$ ), which were supported by the operational speciation that showed that REEs were mainly associated with the residual and reducible fractions in hydrothermal and estuarine peloids. In coastal and saline peloids, the lower concentrations of REEs were attributed to their distribution on the reducible and oxidizable fractions, from which they can mobilize. The results from this study revealed the inorganic sinks of REEs in peloids from hydrothermal, estuarine, coastal, and saline environments.

### 1. Introduction

In sediments, rare earth elements (REEs) are found associated with host phases such as Fe–Mn (hydr)oxides (Abbott et al., 2019; Du et al., 2021; Liu et al., 2021), organic matter (Freslon et al., 2014), and phyllosilicates (Zhang et al., 2014; Abbott et al., 2019). Additionally, REE concentrations in sediments are a function of sediment mineralogy, geochemistry, temperature, redox conditions, parent rocks, and the environment (Wilson et al., 2013; Li et al., 2017). Typical sedimentary environments include hydrothermal, fluvial, lacustrine, estuarine,

coastal, and saline geological settings.

The concentrations of REEs are higher in sediments of hydrothermal origin (from 105 to 329 mg/kg) than in sediments of fluvial (from 93 to 200 mg/kg), lacustrine (from 7.73 to 172.4 mg/kg), estuarine (from 25.2 to 124 mg/kg), coastal (from 3.2 to 90 mg/kg), and saline (from 2.3 to 67 mg/kg) environments (Hannigan et al., 2010; Alipour and Onlaghi, 2018; Abbott et al., 2019; Benabdelkader et al., 2019; El-Taher et al., 2019; Costa et al., 2021; Du et al., 2021). Furthermore, REE concentrations are generally higher in sediments rich in phyllosilicates containing kaolinite, smectites, and micas (Murakami and Ishihara,

\* Corresponding author.

E-mail address: [nadia.martinez@ipicyt.edu.mx](mailto:nadia.martinez@ipicyt.edu.mx) (N. Martínez-Villegas).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107038>

Received 13 January 2023; Received in revised form 20 May 2023; Accepted 9 June 2023  
0169-1317/© 2023 Published by Elsevier B.V.