

Isótopos de Nd-Sr como trazadores del origen de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Rafael León (1*), Francisco Macías (1), Ricardo Millán-Becerro (1), Jonatan Romero-Matos (1), José Miguel Nieto (1)

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: rafael.leon@dct.uhu.es

Palabras Clave: Ensayo de lixiviación, Aguas de mina, Lantánidos. **Keywords:** Leaching test, Mine water, Lanthanides.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de tierras raras (REE) se ha convertido, durante los últimos años, en un objetivo prioritario a nivel mundial, debido a su necesidad en gran cantidad de aplicaciones y al riesgo de suministro crítico que presentan en un mercado fuertemente monopolizado. Una potencial fuente secundaria de REE, entre otros elementos de interés económico, pueden ser los drenajes ácidos de mina (AMD), unos lixiviados ácidos cargados en metal(oid)es generados por la exposición de sulfuros especialmente en áreas mineras donde la gestión de sus residuos ha sido pobre o nula. Las posibilidades de revalorización y la geoquímica de REE en el AMD ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, sin embargo, el origen del enriquecimiento de REE en estas aguas es aún incierto. Recientemente ha sido documentada la existencia de variedad de minerales ricos en REE y evidencias de su disolución preferencial en rocas pertenecientes a la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (León et al., 2023), una región fuertemente afectada por AMD, donde se genera hasta 1 m³/s de estos lixiviados en época seca, con cargas metálicas de hasta 80 t/año de REE (Ayora et al., 2016). Los sistemas isotópicos Rb/Sr y Sm/Nd han sido ampliamente empleados como trazadores geoquímicos en diversos procesos geológicos (Dickin, 2018), por lo que su aplicación podría ser de gran utilidad para complementar el conocimiento sobre la fuente de REE en los AMD de la FPI.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se han tomado muestras de rocas (n = 29) de las diferentes litologías de las zonas mineras de Poderosa y Perrunal, dentro de la FPI. Además, se seleccionaron muestras de AMD (n = 27) representativas de la variabilidad geoquímica de la FPI. Finalmente se desarrollaron experimentos que simulan la lixiviación ácida producida durante la interacción del AMD con las rocas. Estos ensayos consisten en la lixiviación secuencial por pasos realizada bajo agitación con reactivos ultrapuros en una relación líquido-sólido 40:1. En primer lugar se hizo reaccionar la roca con acetato de amonio 1N durante 4 h, simulando el primer contacto del agua ácida con las rocas encajantes, y tras eso se simuló la interacción AMD-roca a largo plazo mediante su lixiviación con ácido sulfúrico 0,05 M. Todas las muestras obtenidas, de roca pulverizada, ensayos de lixiviación y AMD, fueron sometidas a análisis isotópicos de Rb/Sr y Sm/Nd con un espectrómetro Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS en los laboratorios SGIker de la UPV/EHU. Las razones ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr y ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd se calcularon utilizando las concentraciones determinadas de Rb, Sr, Sm y Nd. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i se calculó a partir de las proporciones medidas y la constante de descomposición de ⁸⁷Rb (1,42 x 10⁻¹¹ años⁻¹), mientras que para el cálculo de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_i, se utilizó la constante de descomposición de ¹⁴⁷Sm (6,54 x 10⁻¹² años⁻¹), todo ello, considerando una edad promedio de 350 Ma para las rocas de la FPI. Finalmente, para el cálculo de εNd_i se utilizó la siguiente ecuación:

$$\epsilon Nd_i = \left(\frac{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_i \text{ MUESTRA}}{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_i \text{ CHUR}} \right) * 104;$$

donde ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_i CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) se estimó en 0,51219.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A se puede observar cómo las rocas volcánicas de la FPI muestran una baja variación en los valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i (0,70-0,71), presentando su mayor variabilidad en el rango de valores isotópicos de Nd, desde valores de εNd_i

cercanos a +5 (principalmente en rocas máficas) hasta valores negativos cercanos a -4 (rocas félsicas e intermedias). Mientras, las pizarras de la FPI presentan su mayor variación en los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ (0,70-0,73), aunque también tienen una variación considerable en los valores de Nd (ϵNd_i entre -3 y -11). Las muestras de roca y de los ensayos de lixiviación de este estudio tienen una tendencia similar, con rocas volcánicas y sus lixiviados presentando valores predominantemente bajos en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$, y con valores altos de ϵNd_i . Sin embargo, a diferencia de la tendencia general, algunas de las muestras félsicas se desvían hacia valores ligeramente altos de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$. Por su parte, las pizarras y sus lixiviados también siguen la tendencia general, con valores bajos de ϵNd_i , y algo más altos que los valores de las rocas volcánicas en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$, aunque sin muestras hacia valores entre 0,72-0,73. En cuanto a las muestras de AMD, sus valores isotópicos parecen estar relacionados con los valores de rocas y lixiviados (tanto pizarras como rocas volcánicas). Por otro lado, si analizamos la evolución en el tiempo de los valores isotópicos de ϵNd (Fig. 1B), se puede observar cómo los valores de las rocas volcánicas félsicas e intermedias, así como sus lixiviados, se encuadran en el campo de evolución de la corteza avalónica (Murphy et al., 1996), mientras que las pizarras caen cerca del campo de evolución de corteza de 1,0-1,2 Ga (Samson et al., 2000). Los lixiviados y muestras de roca volcánica máfica, parece salir de la tendencia de corteza avalónica, acercándose al campo del manto empobrecido (DePaolo, 1981). Finalmente, los AMD son consistentes con las tendencias de evolución de estas dos cortezas, asemejándose a la tendencia que presentan las muestras de ensayos de lixiviación y rocas de la FPI (especialmente rocas volcánicas félsicas-intermedias y pizarras).

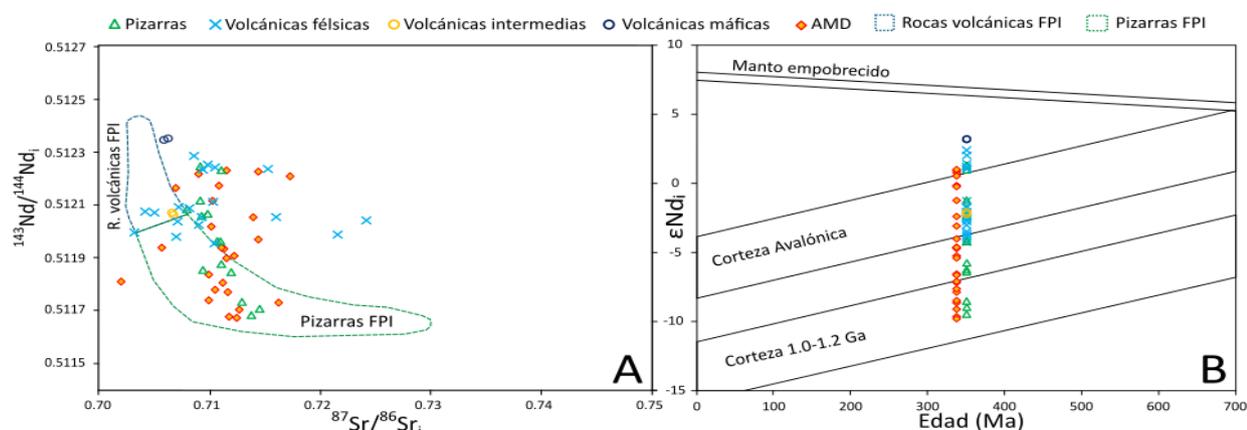


Fig 1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ frente a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$ y ϵNd_i (A), y diagrama de ϵNd_i frente a la edad de las rocas (B), en muestras de rocas, lixiviados y AMD.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ofrecen datos isotópicos de Rb/Sr y Sm/Nd de muestras de rocas de las minas Poderosa y Perrunal, así como muestras de ensayos de lixiviación ácida sobre las mismas y muestras de AMD de la FPI, con el objetivo de esclarecer la fuente o fuentes de REE a los AMD. Los AMD presentan rangos isotópicos coincidentes con la tendencia de las rocas de la FPI y sus lixiviados, con un grupo de AMD con afinidad a las pizarras y otro grupo similar a las rocas volcánicas (félsicas e intermedias), lo que parece sugerir una tendencia bimodal en el origen de las REE a los AMD, coincidiendo con las conclusiones de estudios previos.

REFERENCIAS

- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., ... 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. DOI: 10.1021/acs.est.6b02084.
- DePaolo, D. J. (1981): Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, **291**, 193-196. DOI: 10.1038/291193a0.
- Dickin, A. P. (2018): Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press. Cambridge, 492 p.
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M. (2023). Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Ore Geol. Rev.*, **154**, 105336. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2023.105336.
- Murphy, J. B., Keppie, J. D., Cude, M. P., Dostal, J., Waldron, J. W. (1996): Geochemical and isotopic characteristics of Early Silurian clastic sequences in Antigonish Highlands, Nova Scotia, Canada: constraints on the accretion of Avalonia in the Appalachian-Caledonide Orogen. *Can. J. Earth. Sci.*, **33**, 379-388. DOI: 10.1139/e96-028
- Samson, S. D., Barr, S. M., y White, C. E. (2000): Nd isotopic characteristics of terranes within the Avalon Zone, southern New Brunswick. *Can. J. Earth. Sci.*, **37**, 1039-1052. DOI: 10.1139/e00-015.