

## AUTORES

Carlos A. Toledo Sánchez

Deysy de la Nuez Colón

Angélica Isabel Llanes Castro

Evelio Lisabet Sarracen

Inés Milia González

Emma Reyes Sánchez

Instituto de Geología y Paleontología,  
MINEM, Laboratorio Central  
de Minerales,  
[carlos.ts@igp.minem.cu](mailto:carlos.ts@igp.minem.cu)

RECIBIDO: SEPTIEMBRE, 2017

ACEPTADO: NOVIEMBRE, 2017

5. 26.

## LA INVESTIGACIÓN ANALÍTICA DE MINERALES PORTADORES DE TIERRAS RARAS Y ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO

## RESUMEN

**E**l trabajo muestra el resultado de los estudios de Minerales Portadores de Tierras Raras y de Minerales del Grupo del Platino, realizados con el objetivo de sistematizar el empleo de técnicas de microanálisis en la investigación de minerales. Se describen los resultados de la caracterización, tanto morfológica como de composición química y estructural de estos dos tipos de minerales. Dentro de los Minerales portadores de Tierras Raras, se determinaron básicamente la monacita, la cerianita, la bastnaesita y la xenotima; mientras que entre los Minerales del Grupo del Platino se describen partículas e inclusiones de rutenio, osmio e iridio. Las muestras corresponden a diferentes lugares del país y los espectros obtenidos pasaron a formar parte de las bases de datos analíticas, encaminadas a apoyar la identificación de minerales en el Instituto de Geología y Paleontología/ Servicio Geológico. Las técnicas empleadas fueron la Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador de Rayos X Acoplado y la Micro - Espectrometría Ramán.

*Palabras clave: tierras raras, platinoideas, microscopía electrónica, espectrometría Ramán*

This work shows the results of the REE -bearing mineral ore as well as the PGM (Platinum Group Minerals) studies carried out in order to systematize the use of microanalysis techniques for mineral research.

Outcomes from the morphological and chemical characterization and the structural composition of both types of minerals are described. The main REE-bearing minerals identified were: monazite, cerianite, bastnaesite, and xenotime; while among the Platinum Group Mineral the particles and inclusions of ruthenium, osmium and iridium were described. The samples were picked out from different locations in the country and the obtained spectra became part of the analytical database, designed to support the identification of minerals in the Institute of Geology and Paleontology/Geological Survey of Cuba. The techniques used were SEM (scanning electron microscopy) with X-ray micro-analyzer [or EPMA – electron probe micro-analyzer] coupled and Micro-Raman Spectroscopy.

*Keywords: REE (rare earth elements), platinumoids, scanning electron microscopy, Raman spectrometry.*

## ABSTRACT

La investigación de los Minerales Portadores de Tierras Raras (MPTR), así como de los Minerales del Grupo del Platino (MGP), tiene como dificultad, excepto en situaciones especiales, el que estos minerales aparecen en forma de partículas, relativamente pequeñas y escasas. La presencia de los elementos característicos de estos minerales en las muestras, puede determinarse mediante técnicas de análisis elemental masivo, como la Fluorescencia de Rayos X, la Absorción Atómica y las variantes de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP, por sus siglas en inglés).

Estas técnicas presentan limitaciones por no ofrecer información acerca del tipo de mineral que porta los elementos de interés, las fases minerales que los circundan o incluyen, las dimensiones de las partículas portadoras, su morfología y pureza, aspectos necesarios a tener en cuenta en la etapa inicial de la investigación, independientemente que las técnicas masivas sean imprescindibles para cuantificar su cantidad total, tanto en una muestra como para todo el depósito mineral. Por otra parte, la Difracción de Rayos X, que brinda información más específica respecto a las fases minerales presentes, carece de la sensibilidad requerida para trabajar minerales que, como los que nos ocupan, aparecen a niveles de partes por millón (ppm) e incluso de partes por billón (ppb).

Con la finalidad de complementar la información que brindan las técnicas masivas, se viene utilizando la Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador de Rayos X (MEB-MARX), así como el Microanálisis Raman ( $\mu$ -RAMAN). Estas técnicas microanalíticas tienen entre sus ventajas, el no ser destructivas (la Absorción Atómica y el ICP implican la destrucción de las muestras), brindando información específica sobre los tipos de minerales, sus dimensiones, grado de liberación en que se encuentran, minerales circundantes y grado de pureza respecto a su composición elemental, por otra parte estas técnicas también brindan información respecto al hábito cristalino o aspecto ma-

croscópico de los MPTR y de los MGP.

Antes de pasar a describir algunos resultados, es conveniente considerar opiniones de diferentes autores sobre estos temas. Respecto a las Tierras Raras (TR), su nombre sin dudas no resulta apropiado, ya que no se trata realmente de tierras y algunos de los minerales que las forman tampoco son tan raros (Alden, 2013).

Los MPTR son agrupados de forma variable, según diferentes autores (e.g. Walters & Lusty, 2010), siendo un criterio bastante generalizado el que los define como aquellos minerales con alto contenido de un grupo de 17 elementos, 15 de ellos reconocidos como Tierras Raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), a los que se les adiciona el escandio (Sc) y el itrio (Y) por tener un comportamiento similar.

Se trata de un conjunto de elementos químicos que han ido ganando en importancia estratégica, particularmente los más pesados, por sus posibilidades en las industrias de alta tecnología y militar. Se acostumbra a presentar las reservas de TR en forma de óxidos (TREO o Total Rare Earth Oxides), siendo China el país con mayores reservas, seguido por la Comunidad Económica Europea, Estados Unidos y Australia (Walters & Lusty, 2010). En lo que respecta al escandio (Sc), se le viene prestando gran atención a su presencia en lateritas (Cocker, 2012; Aigisperger et al., 2013), lo que resulta de gran interés para el país, por su abundancia en Cuba y por ser estas portadoras de Fe-Ni-Co, principal riqueza mineral del país.

Respecto a los MGP, tradicionalmente han tenido un elevado valor por su empleo en joyería, pero también se utilizan en diferentes tecnologías avanzadas, incluida la metalurgia, la electrónica y en diferentes usos militares (Zaccarini, 2011). Estos minerales a veces son subdivididos en dos grupos, el del osmio, que comprende además el rutenio y el iridio, y el del paladio, al que se le unen el rodio y el platino.

## INTRODUCCIÓN

La MEB-MARX permite revelar rápidamente la presencia en la roca o en el concentrado de MGP y MPTR, debido a que son minerales con un número atómico promedio muy elevado (xenotima,  $Z=24,3$ ; circón,  $Z=24,8$ ; monacita,  $Z=38,7$  para los MPTR; mientras que el  $Z$  es todavía superior para los MGP) en comparación con la mayoría de los formadores de rocas que presentan un número atómico promedio más bajo (albita,  $Z=10,7$ ; cuarzo,  $Z=10,8$  y calcita,  $Z=12,4$ ). Esto origina que la imagen de microscopía electrónica en rocas o concentrados donde hay presencia de MGP o de MPTR presente un elevando contraste, apareciendo los minerales de interés con un alto brillo (Figura 1).

Una vez revelada la presencia de minerales pesados en la muestra que se investiga, estos son analizados químicamente mediante el MARX, siendo posible determinar su composición cualitativa y cuantitativa. La Figura 2 muestra un MPTR en una muestra proveniente de un depósito mineral de Camagüey, donde se aprecian elementos pesados como el samario, el gadolinio y el disprosio, además de otros elementos de interés como el torio y uranio.

Respecto a las fases minerales que portan los elementos característicos, por lo general el MARX suministra información suficiente

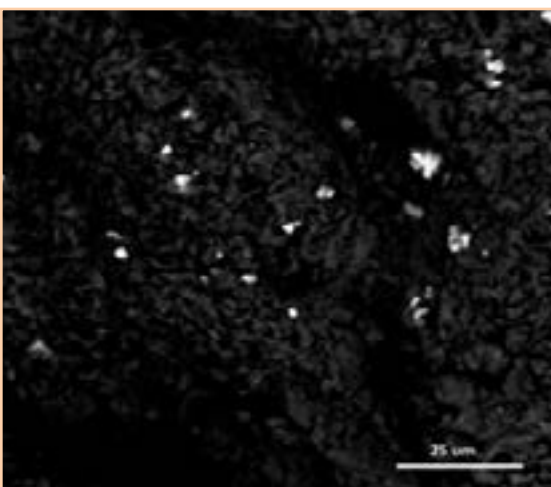
para deducir las mismas, no obstante, en casos especiales el  $\mu$ -RAMAN brinda un complemento importante, ya que permite identificar la fase mineral de forma categórica, por tratarse como la Difracción de Rayos X de una técnica de carácter estructural, pero que a diferencia de esta brinda información sobre un volumen de muestra de sólo algunas micras cúbicas, lo que le confiere una alta especificidad.

Consolidar procedimientos encaminados a detectar los MGP y los MPTR mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador de Rayos X acoplado, en rocas y minerales provenientes de diferentes zonas del país y que están asociados a proyectos en diferentes etapas de ejecución, en que participa el Instituto de Geología y Paleontología (IGP), así como la caracterización de los mismos.

- Introducir de forma sistemática en el país el estudio de minerales mediante Microanálisis RAMAN, lo que permite complementar el análisis espectrométricos de Rayos X, con una técnica estructural específica para la identificación de fases minerales en forma de partículas que pueden ser micrométricas.

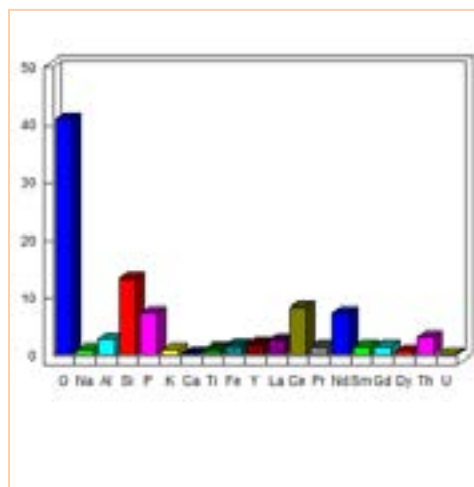
## INTRODUCCIÓN

## OBJETIVOS



## 01. FIGURA

Conjunto de MPTR (brillantes) en una muestra de roca formada por silicatos provenientes de Santiago de Cuba.

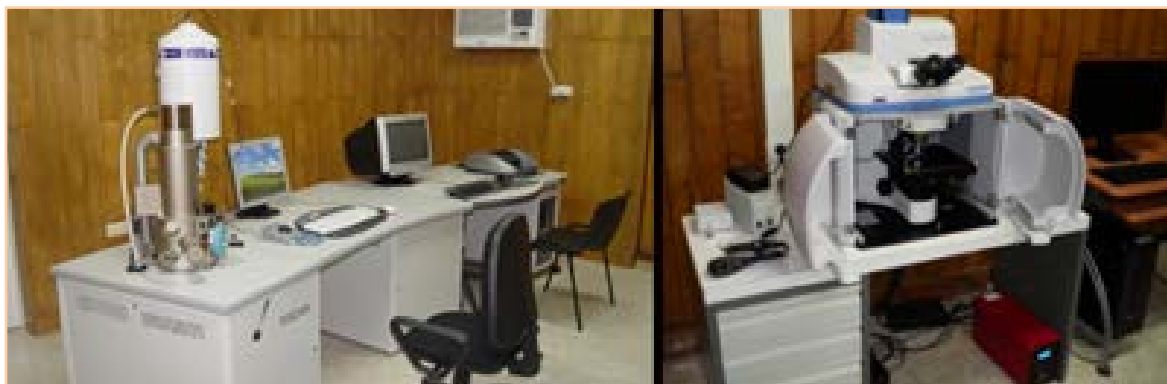


## 02. FIGURA

Análisis cuantitativo de un MPTR de la provincia de Camagüey, además de la presencia de ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio y disprosio, así como otros elementos de interés como el torio y el uranio.

### FIGURA 03.

A la izquierda se muestra el MEB-MARX empleado, a la derecha aparece  $\mu$ -RAMAN



Los trabajos de Microscopía Electrónica de Barrido, con Microanálisis de Rayos X, se realizaron con un microscopio TESCAN modelo 5130 SB, con detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Se trabajó por lo general a distancia de trabajo de 23 mm, con voltaje de aceleración de 20 kV y sin inclinación de las muestras. En casos especiales en que la carga eléctrica resultó intensa, las muestras fueron recubiertas con Au/Pd, mediante un sistema Ion Sputtering marca POLARON, modelo SC 7620. Los microanálisis de Rayos X se realizaron con un espectrómetro marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo INCA 350, de sistema dispersivo de energías con detector de Si (Li), se empleó tiempo de procesamiento 5, con tiempo de recolecta real de 60s.

Para los análisis de  $\mu$ -RAMAN, se utilizó un equipo de la marca Horiba, Jobin Yvon, modelo XploRA. Se trabajó con LASER de 532 nm y objetivos de 50x y 100x, con pinhole de 100  $\mu$ m y red de 1800 líneas. El volumen de muestra a analizar se reguló de 3 a 5  $\mu$ m<sup>3</sup> aproximadamente, con tiempo de recolecta de 7 s y 5 acumulaciones. La Figura 3 muestra los equipos que se utilizaron, el Microscopio Electrónico y el  $\mu$ -RAMAN.

Las muestras trabajadas consistieron tanto en rocas como en triturados y concentrados principalmente provenientes de las provincias de Pinar del Río, La Habana, Matanzas, Villa Clara, Camagüey, Santiago de Cuba e Isla de la Juventud. Para colocar las muestras se utilizaron portas tipo Pin, tanto de 10 mm

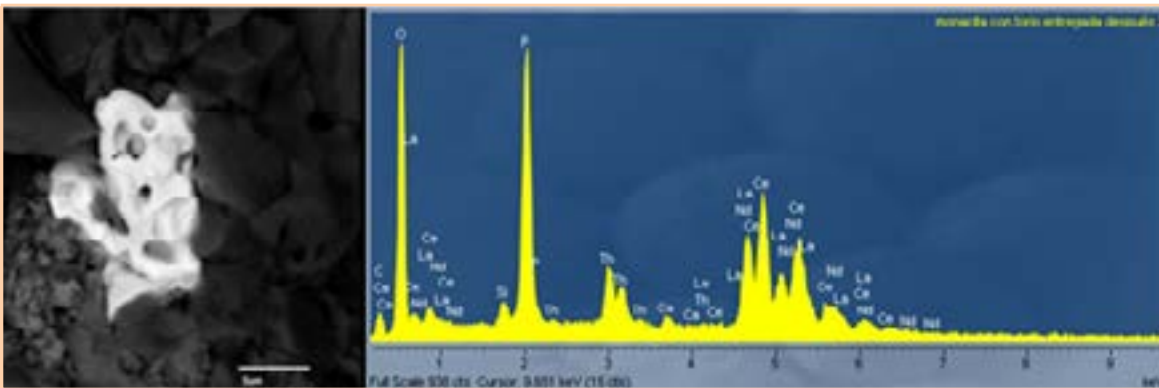
como de 25 mm de diámetro. Como material de fijación se utilizó cinta de doble capa de adhesivo conductor de la corriente eléctrica y, en algunos casos, plastilina también conductora. En ambos casos se utilizaron materiales libres de impurezas capaces de interferir en los análisis.

Fueron objeto de estudio varios tipos de MPTR, así como partículas minerales portadoras de rutenio, iridio y osmio. Los principales resultados obtenidos se enuncian a continuación.

### MINERALES PORTADORES DE TIERRAS RARAS (MPTR)

Uno de los minerales encontrado con mayor frecuencia, fue la monacita, mineral detectado en muestras procedentes de Pinar del Río, La Habana, Isla de la Juventud, Matanzas, Villa Clara, Camagüey y Santiago de Cuba. Se trata de un fosfato de TR en el que generalmente estuvieron presentes el cerio y el lantano, además de otros elementos como el samario, gadolinio, disprosio y praseodimio. En algunos casos se detectaron en este mineral itrio y torio. La Figura 4 muestra una de las monacitas estudiadas, proveniente de Camagüey y el espectro correspondiente a su composición química.

Respecto a la morfología de la monacita, se encontraron partículas de forma irregular, como la ya mostrada, así como otras con predominio de formas tabulares y prismáticas. La Figura 5 corresponde a una monacita en la que la forma de los cristales resulta fácil de



04. FIGURA

A la izquierda se muestra una partícula de monacita proveniente de Camagüey. A la derecha su espectro con oxígeno y fósforo (del fosfato), cerio, lantano y neodimio (TR), así como torio, calcio y silicio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

apreciar. Aquí la muestra, proveniente de la Isla de la Juventud, fue sometida a un proceso de corte y ligero pulido, antes de ser observada y analizada mediante MEB-MARX.

En determinados casos las monacitas presentaron otros elementos en calidad de maculaciones superficiales que alteraban su composición química, por lo que resultó conveniente el empleo del  $\mu$ -RAMAN para confirmar el resultado. La Figura 6 corresponde al espectro RAMAN de una monacita proveniente de Camagüey.

Otros MPTR que se encontraron con relativa frecuencia fueron la cerianita y la bastnaesita. En el caso de la cerianita se trata de un óxido que se presentó, por lo general, con elevado contenido de cerio, aunque también se detectaron cerianitas de cerio y lantano, sobre todo en Camagüey, La Habana, Villa Clara y Pinar del Río.

No se detectaron cerianitas constituidas solamente por lantano y en todos los casos las partículas no sobrepasaron los 50 $\mu$ m. En lo que respecta a la bastnaesita, este mineral fue detectado en Pinar del Río, Isla de la Juventud, Camagüey y Villa Clara. Se trata en este caso de un carbonato caracterizado por la presencia de flúor. La Figura 7 muestra una cerianita y una bastnaesita estudiadas. Estos minerales se detectaron, por lo general, en forma de partículas menores de 30 $\mu$ m, aunque en algunos casos fueron incluso del orden de nanómetros.

Respecto a la composición química de la cerianita y la bastnaesita, además de los elementos característicos de su composición (el cerio y el lantano), se detectaron otros elementos como el calcio y el fósforo. La Figura 8 corresponde a espectros representativos de estos dos tipos de minerales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FIGURA 05.

Cristales de monacita de más de 100  $\mu$ m, rodeados de rutilo y de cuarzo

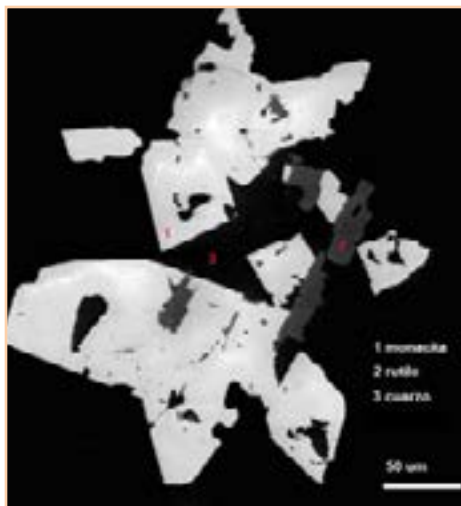
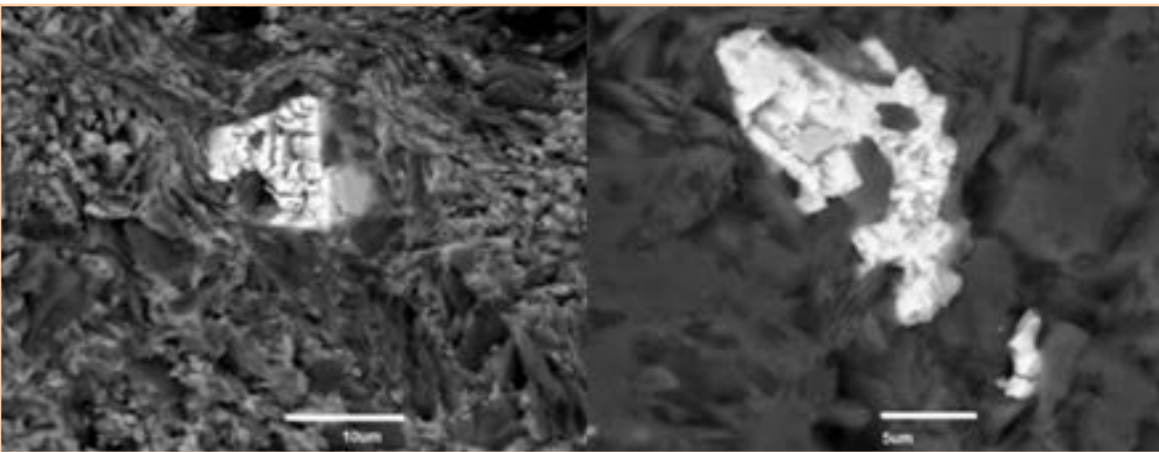


FIGURA 06.

Espectro RAMAN de una de las monacitas de Camagüey





## 07. FIGURA

A la izquierda se muestra una cerianita y a la derecha una bastnaesita, en ambos casos procedentes de Camagüey.

Aunque no corresponden propiamente a TR, muchos autores coinciden en incluir el escandio y el itrio dentro de este grupo, por tener un comportamiento similar. En el caso del itrio, este ha sido detectado en diferentes minerales, tanto asociado a otras TR, como formando el mineral xenotima.

La Figura 9 corresponde a varias inclusiones de xenotima detectadas en una muestra rica en ferberita, proveniente de la Isla de la Juventud. Como aspecto curioso en la composición de esta xenotima se aprecia (en la propia Figura, espectro a la derecha), no solo de itrio, fósforo y oxígeno que son propios de este mineral, sino también de gadolinio, neodimio, samario, disprosio, holmio, erbio, terbio e iterbio.

### Minerales del Grupo del Platino

A diferencia de los MPTR, que pueden detectarse en el orden de ppm, los MGP son por lo general mucho más escasos (suelen presentarse en orden de ppb), lo que hace más difícil su detección mediante MEB-MARX. Es por ello que la mayoría de los autores recomiendan procedimientos especiales para la búsqueda de

estos minerales, fundamentalmente para la obtención de concentrados pesados (Aigisperger et al., 2011).

En la investigación se encontraron básicamente minerales asociados a los elementos rutenio, osmio e iridio, los que han aparecido principalmente en Camagüey y también en Matanzas.

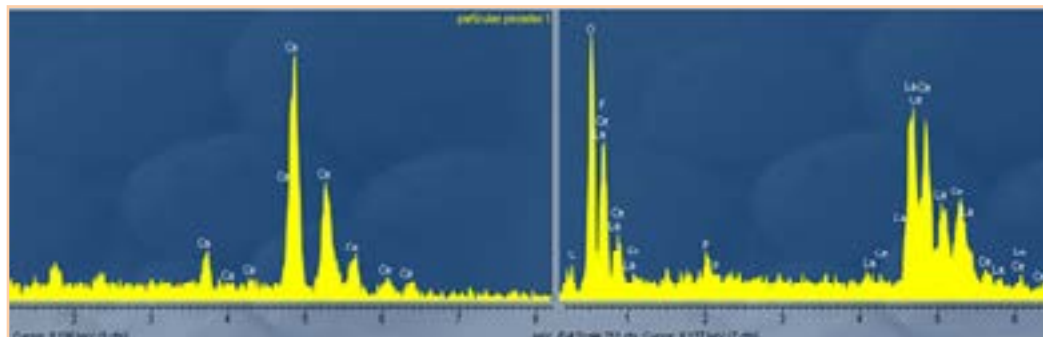
Una de las formas en que se han detectado el osmio y el iridio ha sido en asociación con el circón en Camagüey. La Figura 10 muestra una partícula de circón (la que presenta mayor brillo) en la cual se detectó la presencia de los elementos señalados. El espectro de la derecha demuestra su presencia.

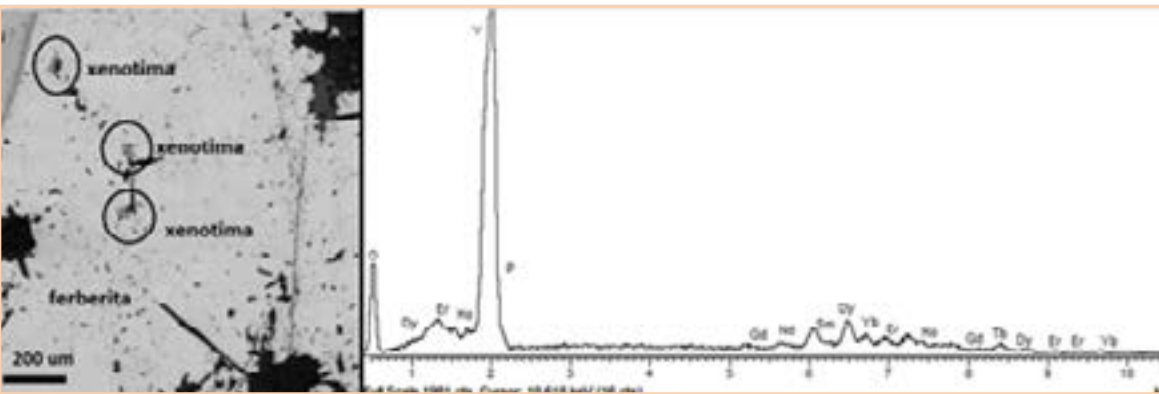
También se estudiaron (en Matanzas) partículas de rutenio y de iridio. En el caso de las partículas de rutenio, estas aparecieron como inclusiones en cromitas, sus dimensiones no sobrepasaron las 10 µm, como se aprecia en la Figura 11.

Respecto a su composición elemental, aunque predominó la presencia de rutenio, también se detectaron cantidades significativas de osmio e iridio, como se observa en la gráfica...

## FIGURA 08.

A la izquierda se muestra el espectro de una cerianita de Camagüey en la cual predomina el óxido de cerio, con pequeño contenido de calcio. A la derecha se muestra el espectro de una bastnaesita de Matanzas, en la que se destaca la presencia de cerio y lantana así como oxígeno, flúor y carbono, estando también una pequeña cantidad de fósforo.



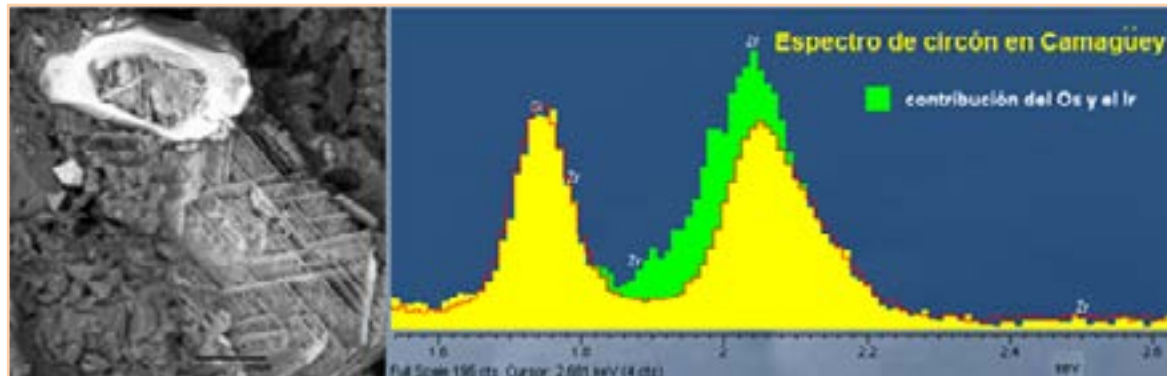


09. FIGURA

Inclusiones de xenotima en ferberita de Isla de la Juventud y espectro correspondiente donde, además del oxígeno, itrio y fósforo, se detectan varias TR.

FIGURA 10.

Imagen de una partícula de circon (de aspecto brillante), junto a su correspondiente espectro en amarillo, la parte verde en el espectro corresponde al aporte del osmio y del iridio.

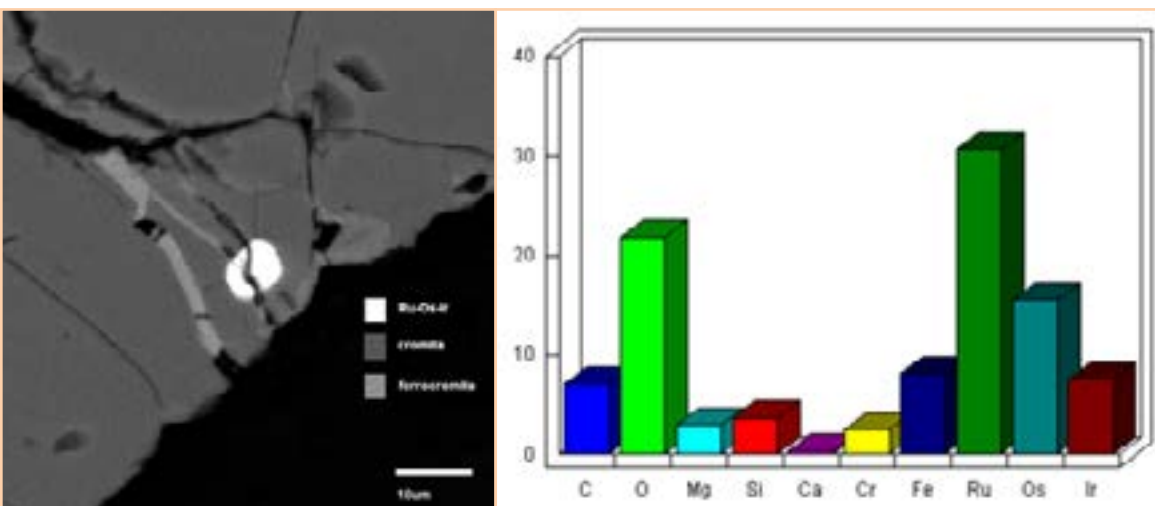


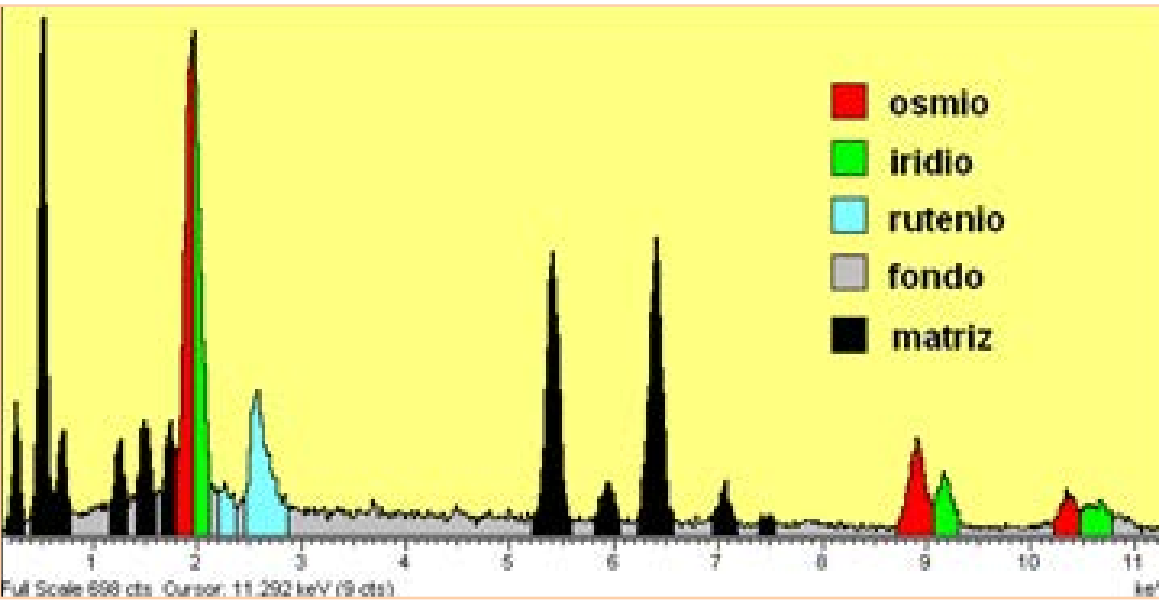
11. FIGURA

Inclusión de rutenio con altos contenidos de osmio e iridio en cromita de Matanzas

12. FIGURA

Gráfica que muestra la composición de una inclusión de rutenio en cromita (en %)





### 13.FIGURA

Espectro de una partícula de osmio, su reducido tamaño (del orden de 2  $\mu\text{m}$ ) originó que en el espectro también aparezcan los elementos propios de la matriz en que se encuentra.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

...se detectaron cantidades significativas de osmio e iridio, como se observa en la gráfica (en porcentaje) de la Figura 12.

Respecto a las partículas de osmio, también estas estuvieron acompañadas de otros elementos como el rutenio y el iridio. La Figura 13 corresponde al espectro de una partícula muy pequeña de osmio (del orden de 2  $\mu\text{m}$ ) en una muestra tomada en la provincia de Matanzas, en la que se han señalado los diferentes elementos que tienen contribución en el espectro, incluidos los de la matriz.

#### CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado ha incrementado las posibilidades del IGP para detectar y caracterizar Minerales Portadores de Tierras Raras y del Grupo del Platino. El empleo de técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador de Rayos X y la Micro Espectrometría RAMAN, han hecho posible el estudio de forma no destructiva los minerales antes señalados, revelándose sus dimensiones y morfología, las fases minerales a las que pertenecen, los minerales que los acompañan y su grado de pureza. En algunos casos se detectó la presencia de los elementos buscados en estos minerales, así como otros de interés como el torio y el uranio.

La combinación de una técnica básicamente de composición elemental, como el Microanálisis de Rayos X, con otra de tipo estructural como el Microanálisis RAMAN, hacen posible establecer las fases minerales incluso en presencia de partículas de sólo algunas micras cúbicas, representando un complemento eficaz para otras técnicas como las de tipo masivo donde esta información no puede ser obtenida.

Los espectros obtenidos de MPTR y de MGP se incorporaron a las bases de datos analíticas que se utilizan de forma sistemática, para apoyar el trabajo de los geólogos en diferentes proyectos e investigaciones.

Se agradece a los Doctores Waldo Lavaut y Xiomara Cazañas por las informaciones y recomendaciones dadas en las diferentes etapas de este trabajo. Al investigador Nyls Ponce Seoane por los conocimientos transmitidos y exhaustiva revisión del trabajo. A todos los geólogos que compartieron sus muestras para el desarrollo de esta investigación. Por último, pero no menos importante, al colectivo de Gestión del Conocimiento del IGP por la excelente revisión de este trabajo.

#### AGRADECIMIENTOS



# REFERENCIAS

Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Lewis, J., Longo, F., Bloise G. (2013): Occurrence of Scandium and Rare Earth elements in Ni-Laterites from Falcondo (Dominican Republic). V Cuban Earth Science Convention, Havana

Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Zaccarini F., Labrador M., Navarro-Ciurana D. (2011). Find PGM in Laterites by Using Hydroseparation Techniques. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía. No.15. pp. 23-24

Alden A. (2013): The rare earth elements in Geology. Disponible en: <http://geology.about.com>

Cocker, M. D. (2012): Lateritic, supergene rare earth element (REE) deposits. U.S. Geological Survey, Proceedings of the 48th Annual Forum on the Geology of Industrial Minerals, Scottsdale, Arizona, April 30 -May 4.

Walter, A., Lusty, P. (2010): Rare Earth Elements. British Geological Survey, Natural Environments Research Council. Disponible en: [www.MineralsUK.com](http://www.MineralsUK.com)

Zaccarini, F., Garuti, G., Proenza, J. A., Longo, F. (2011): Magmatic Platinum Group Minerals (PGM) in the Loma Peguera Chromitites (Dominican Republic): Further Finding. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía. 15: 203 - 204.