

ASPECTOS GEOQUÍMICOS Y METALOGENÉTICOS DE LAS TIERRAS RARAS

Gustavo Calvo

Buenaventura Ingenieros S.A. , Larrabure y Unanue 146, Lima 1 – Perú

INTRODUCCION

Las tierras raras (REE) pertenecen a la familia de los lantánidos constituida por catorce elementos del grupo de los metales de transición, de la Tabla Periódica. El itrio, el escandio y el torio se incluyen en ocasiones junto a las REE debido a que presentan propiedades similares. Las tierras REE fueron descubiertas a lo largo del siglo XIX por diferentes investigadores en Suecia, Francia y Austria (Habashi, 1994a, 1994b). El nombre de tierras raras se debe al hecho de que entonces se pensaba que tenían una concentración muy baja en la corteza terrestre, y por el aspecto terroso que presentan los óxidos.

Las REE tienen múltiples aplicaciones industriales basadas en sus propiedades metalúrgicas, químicas, eléctricas, catalíticas, magnéticas y ópticas. En la actualidad destacan nuevas aplicaciones impulsadas por la alta tecnología y la denominada “economía verde”(Castor and Hedrick, 2006). Estas aplicaciones incluyen los imanes permanentes de neodimio, componentes de los motores eléctricos y el sistema regenerativo de frenado utilizados en los vehículos híbridos, eléctricos y de hidrogeno; imanes superconductores, turbinas eólicas, tubos de rayos catódicos, componentes para computadoras, discos duros, DVDs, fibra óptica, refrigeración magnética, teléfonos celulares, pilas recargables (NiMH) y baterías para vehículos híbridos y eléctricos, componentes aeroespaciales y de la industria de defensa. Todas estas nuevas aplicaciones tecnológicas convierten a las REE en minerales estratégicos codiciados. El 97% de la producción actual de REE y más de un tercio de los recursos conocidos están concentrados en China. No existe actualmente producción de REE localizada en Norteamérica y Europa y los proyectos de exploración más avanzados han sufrido demoras en su financiamiento debido a la actual crisis económica. El gobierno chino está limitando el volumen de las exportaciones de REE a la vez que incentiva la mudanza de las empresas tecnológicas hacia su territorio. La gran demanda de REE que se verá impulsada por la fabricación de coches híbridos, junto al temor de que la producción de China no alcance en breve plazo para asegurar el abastecimiento de la industria occidental, alimentan a nivel mundial una fiebre exploradora de REE sin precedentes que busca asegurar la creciente demanda proyectada para los próximos años.

GEOQUÍMICA

Los lantánidos son todos elementos reactivos, de color gris plateado, y con un peso específico que fluctúa entre 4.4 y 9.8 g/cm³.

Las REE se dividen en dos subgrupos: 1) Grupo del Cerio o Tierras Raras Ligeras (LREE) que incluye los elementos: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), y europio (Eu); 2) Grupo del Itrio, también denominado Tierras Raras Pesadas (HREE) constituido por los elementos: itrio (Y), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

Las REE son bastante abundantes en la corteza terrestre: las LREE son más comunes que las HREE, y a su vez los elementos con número atómico par abundan más que los impares. Los contenidos promedio varían desde el Ce (64 ppm), similar al Cu, hasta los menos abundantes como Tm (0.33 ppm) y Lu (0.32 ppm).

Las REE son elementos litófilos, todos ellos trivalentes, excepto el Ce⁺⁴ y el Eu⁺² en determinados ambientes. El radio iónico disminuye con el aumento del número atómico desde 1.15 Å (La) a 0.93 Å (Lu), esta escasa diferencia hace que puedan sustituirse fácilmente entre sí, en las redes cristalinas. Las REE sustituyen fácilmente a cationes divalentes de Ca, Sr y Pb en carbonatos, fluoruros y fosfatos. Las diferencias físicas y químicas que se dan entre las tierras raras están causadas por pequeñas variaciones en el radio iónico, lo que se traduce en la segregación de las REE en yacimientos enriquecidos en LREE, los más abundantes, y otros enriquecidos con HREE más itrio, que constituyen ocurrencias minerales escasas y valiosas.

Las REE son elementos incompatibles que tienden a acumularse en los fundidos magmáticos residuales. Por mucho tiempo se ha considerado a las REE inmóviles en el ambiente hidrotermal; hoy en día crecen las

evidencias de que estos elementos pueden llegar a alcanzar concentraciones económicas a través de procesos tanto hidrotermales como supergenos (Samson and Wood, 2004; Wu et al., 1996)

MINERALOGIA

Las REE no forman sulfuros y se encuentran en minerales de óxidos, carbonatos, fluocarbonatos, silicatos, haluros, fosfatos, arsenatos sulfatos y vanadatos. Hasta la fecha se han identificado más de 200 especies minerales que contienen REE.

Más del 95% de las REE están asociadas con tres minerales: Monacita ((Ce,La,Nd,Pr,Th)PO₄); Bastnaesita ((Ce,La,Y)(CO₃F) y Xenotimo (YPO₄). La bastnaesita es la principal fuente de abastecimiento de LREE; la monacita también compuesta por LREE, contiene entre 5%-10% de torio; el xenotimo suministra itrio y otras HREE. La monacita y el xenotimo son ambos subproductos de la minería de placeres de ilmenita-rutilo-zircon-(casiterita-oro).

Los contenidos elevados de Th, Rd y U asociados con la monacita y xenotimo, desincentivan su producción en la actualidad, por los elevados costos asociados con el manejo de los residuos radiactivos. Los yacimientos más atractivos contienen minerales de REE con una metalurgia dócil tales como los fluocarbonatos (bastnaesita) y los fosfatos. Recientemente han cobrado importancia económica las arcillas lateríticas con absorción iónica de REE que existen en el sur de China, por el alto contenido de HREE que presentan en algunos casos, y por la facilidad de minado y su sencilla recuperación metalúrgica, no exenta, eso sí, de problemas medioambientales.

METALOGENIA

Las REE se distribuyen con preferencia en ambientes cratónicos de plataforma y anorogénicos, relacionados con procesos extensionales de rifting, controlados por importantes sistemas de fallas regionales y fracturas anulares. Generalmente están asociadas con rocas peralcalinas, carbonatitas, complejos alcalinos de granito-sienita y sienitas nefelínicas (Vlasov, 1968; Smirnov, 1988; Castor and Hedrick, 2006). Los yacimientos pueden ser primarios o secundarios; los primarios son de origen magmático, metasomático e hidrotermal; los secundarios se originan por concentración supergena in-situ (lateritas y cortezas de meteorización) y/o transportada (placeres coluviales, aluviales y marinos).

• Yacimientos Primarios

1. Carbonatitas: Constituyen los yacimientos de REE más grandes y comunes conocidos (Pell, 1996; Castor and Hedrick, 2006) Las mineralizaciones son de tipo magmático y metasomático-hidrotermal y están frecuentemente relacionada con las fases tardías y más diferenciadas de los complejos alcalino-carbonatita, especialmente las facies de ferrocarbonatitas. Generalmente predominan minerales ricos en las LREE tales como bastnaesita, parisita, ancillita y monacita. En muchas ocasiones constituyen asociaciones de Nb₂O₅-REE. Los principales depositos de esta clase son Bayan Obo REE-Nb-Fe (China): 15 Bt @ 35% Fe y 48 Mt @ 6% REO + 1 Mt @ 0.13% Nb; and Mountain Pass (USA): 36 Mt @ 7.67% REO. Otros yacimientos conocidos son: Oka (Canada), Araxa y Tapira (Brasil), Kangankunde Hill (Malawi).
2. REE en rocas peralcalinas: Las REE se presentan en sienitas y granitos muy diferenciados y diques de aplita-pegmatita; también pueden estar relacionados espacialmente con granitos peraluminicos mineralizados con Sn-W, Mo-W y Li-Ta-Nb-Be. Generalmente forman yacimientos magmáticos y metasomático-hidrotermales de baja ley, enriquecidos en itrio, zirconio y HREE y comunmente asociados también con Nb-Ta-Be-Zr (Richardson and Birkett, 1995; Ercit, 2004; Salvi and Williams-Jones, 2004). No existen en la actualidad depósitos de este tipo en producción, pero es previsible que algunas de estas ocurrencias llegen a convertirse en importantes recursos en un futuro próximo. Algunos yacimientos de interés: Strange Lake/Lake Brisson Zr-REE-Nb-Be (Canadá), 30Mt @ 3.25% ZrO₂, 1.3% REO, 0.56% Nb₂O₅; Thor Lake, Be-REE-Nb-Ta-Zr (Canadá): 64Mt @ 3.5% Zr , 1.7% REO, 0.4% Nb, 0.03% Ta; Pajarito Mountain, Zr-REE (USA): 2.4Mt @ 1.2% ZrO₂, 0.18% Y₂O₃; Khibini-Lovozero (Rusia).
3. Yacimientos IOCG-(±REE ±U): las mineralizaciones de Fe-Cu-Au con enriquecimiento variable de U-REE-Bi-Co-Nb-P, forman un amplio espectro de yacimientos relacionados con magmas de tipo A e I, y stocks alcalinos y carbonatitas, originados en ambientes continentales extensionales, anorogénicos u

orogénicos tales como rifts intracratónicos y de intraarco, arcos magmáticos continentales y cuencas trasarco (Corriveau, 2007). Los principales yacimientos enriquecidos en REE, tales como Olympic Dam (Australia); Yinachang y Bayan Obo (China) y Palabora (Sudafrica), parecen estar mayormente relacionados con magmas de tipo alcalino y carbonatitas.

4. Otros yacimientos hidrotermales: En China las vetas de Maoniuping y Weishan contribuyen con el 24% de la producción del país a partir de bastnaesita-barita-carbonatos con leyes de 1.5%-2.0% REO (Wu and Yuang, 1996). Vetas y *stockworks* de Th-REE se desarrollan frecuentemente en las aureolas de los complejos alcalinos y de carbonatitas. La asociación mineral consiste en torita ± monacita ± bastnaesita ± allanita, en una ganga de cuarzo-FeOx-feldespatos-K ± barita ± apatito ± magnetita ± zircón. También se conocen mineralizaciones de REE-fluorita-cuarzo-carbonatos.

- Yacimientos Secundarios

1. REE en Lateritas y Depósitos Residuales: generalmente estos depósitos se forman por meteorización intensa, en clima tropical-subtropical, en el caso de las lateritas, de complejos alcalinos y carbonatitas enriquecidos en REE. Las REE están asociados con minerales residuales como apatito, pirocloro y monacita y minerales secundarios tales como apatito y monacita, fosfatos del grupo de la crandallita e hidróxidos de hierro; el enriquecimiento puede alcanzar en algunos casos 10%-25% REO (Castor and Hendrick, 2006). Destacan importantes yacimientos aún no explotados tales como: Mount Weld, P-Nb-REE-Ta (Australia): 12.2Mt @ 9.7% REO con enriquecimiento de LREE y HREE; Pitinga, Sn-Nb-Zr-REE-Th (Brasil); Araxá, P-Nb-REE (Brasil): 0.8Mt @ 13% REO; Tomtor, P-Nb-REE (Siberia): varios cientos de millones de toneladas a 12% P₂O₅, 3.9% REO, 0.74% Nb₂O₅.

al Sur de China, en la provincia de Jiangxi, existen importantes recursos de REE en arcillas iónicas lateríticas, desarrolladas sobre granitos mesozoicos ricos en K. La mina de Longnan es la principal fuente de itrio y HREE. La mineralización consiste generalmente de zircón, xenotimo, monacita y apatito, es de baja ley y fluctúa entre 0.05%-0.2% REO (Wu et al., 1996).

2. Placeres: Minerales pesados portadores de REE como la monacita y el xenotimo, derivados generalmente de la meteorización de granitos y rocas metamórficas de alto grado, se concentran en paleoplaceres y placeres fluviales y marinos modernos. La monacita y el xenotimo en este caso se obtienen como subproducto de la explotación de rutilo-zircón-ilmenita. La principal producción proviene de arenas de playa en India, Malasia, Sri Lanka, Tailandia y Brasil. Destacan los conglomerados metamórficos de edad proterozoica de Blind River, Ontario, que contiene monacita-uraninita-brannerita y aportaron alguna producción durante el periodo 1950-1970.

TÉCNICAS DE EXPLORACIÓN

Las regiones más favorables para explorar por REE son los antiguos cratones con ambientes extensionales y de rifting y con presencia de carbonatitas y complejos alcalinos.

La prospección geoquímica de sedimentos y concentrados pesados es una excelente técnica de exploración debido a que gran parte de los minerales de REE son pesados y resistente. Otros elementos asociados con las REE como Nb, Ta, Zr, Ti, Be, Ga, F, P, Th, U, Zn and Pb son de gran utilidad en la prospección. El posterior *follow up* de las anomalías identificadas se lleva a cabo con un muestreo detallado de suelos y roca en las áreas de influencia de las anomalías. Las técnicas biogeoquímicas también se han demostrado útiles en la identificación de yacimientos cubiertos (Vinogradov, 1968). Los ensayos mediante fluorescencia de RX, activación neutrónica y ICP-MS son los métodos más utilizados en la determinación de REE.

Los levantamientos aéreos y terrestres magnético, radiométrico (K, U, Th) y gravimétrico permiten delinear en muchos casos las carbonatitas y los complejos alcalinos. El uso del scintilómetro es una herramienta de exploración útil cuando existe U y Th asociado con algunos minerales tales como monacita, pirocloro, xenotimo y torita.

Algunos minerales con contenido Eu, Pr y Nd presenta fluorescencia con luz ultravioleta; la bastnaesita y la monacita producen luminiscencia verde al ser iluminadas con una lámpara de vapor de mercurio (Gleason 1960).

Los analizadores portátiles de XRF tipo NITON son una herramienta muy útil durante las etapas de exploración y desarrollo debido a la difícil identificación visual de los minerales de REE (Mariano, 2006)

RECURSOS Y RESERVAS

Gran parte de la producción de REE se obtiene de yacimientos primarios y secundarios relacionados con carbonatitas y en forma de monacita ± xenotimio, subproducto de la minería de placeres de titanio-zircón. Durante 20 años y hasta el cierre de sus operaciones en 1985, el yacimiento de Mountain Pass en California fue la única mina operativa en Norteamérica y el primer productor mundial de LREE.

China es en la actualidad el mayor productor de tierras raras, su producción a crecido desde 2778 t reportadas en 1981 hasta 120,000 t extraídas en el 2009. Esta última cifra representa el 97% de la producción mundial actual; gran parte de los recursos minados provienen de Bayan Obo en Mongolia, de los yacimientos lateríticos de la provincia de Jiangxi y algunos yacimientos vetiformes. Otros pequeños productores son India (2.2%), Brasil (0.5%) y Malasia (0.3%).

Las concentraciones económicas de tierras raras son relativamente escasas. Los recursos mundiales están constituidos principalmente por bastnaesita, con yacimientos en Estados Unidos y China, y monacita, principalmente en Australia, Brasil, China, India, Malasia, Sudáfrica, Sri Lanka, Tailandia y los Estados Unidos. Otros minerales como apatito, eudialita, loparita, fosforitas, arcillas enriquecidas en REE, monacita secundaria, xenotimio y soluciones de uranio, constituyen recursos adicionales. Los elementos más valiosos son Nd, Pr (LREE) y Eu, Tb, Dy (HREE). La producción de HREE es muy escasa y está concentrada en China. Las reservas de REE conocidas ascienden a 99 Mt y están distribuidas principalmente en China, CIS, Estados Unidos, Canadá, Australia e India (Hedrick, 2010). La extrema dependencia de China ha impulsado la exploración y el interés para poner en producción nuevos yacimientos fuera de China, especialmente aquellos enriquecidos en HREE. En este sentido los proyectos más avanzados son la reapertura de Mountain Pass (EEUU), Mt Weld and Nolans (Australia) y Steenkampskraal (South Africa); otros proyectos explorados en la actualidad son Thor Lake y Strange Lake (Canadá) y Bear Lodge (EEUU)

REFERENCIAS

- CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. (2006) Rare Earth Elements; in Kogel et al., eds. *Industrial Minerals and Rocks*, 7th edition, SME, Littleton, CO, pp. 769-792.
- CORRIVEAU, L. (2007) Iron oxide copper-gold deposits: A Canadian perspective, in Goodfellow, W. D., ed., *Mineral deposits of Canada*, Geological Association of Canada, Mineral Deposit Division, Especial Publication No. 5, p. 307-328
- ERCIT, T. S. (2004) REE-Enriched granitic pegmatites, *in* Rare Element Geochemistry and Mineral Deposits, (ed.) R. L. Linnen, and I. M. Samson, GAC Short Course Notes 17, pp. 175-199.
- GLEASON, S. (1960) *Ultraviolet guide to minerals*, D. Van Nostrand Co., Inc. Princeton, 244 p.
- HEDRICK, J. B. (2010) Rare Earths, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey
- MARIANO, A.N. and SCHATZLEIN, D. (2006) Rapid in-field identification of Rare Earth Elements (REE) using field-portable XRF, *The Gangue*, 89, pp. 1, 8-11
- PELL, J. (1996) Mineral deposits associated with carbonatites and related alkaline igneous rocks, in R. H. Mitchell, ed., *Undersaturated alkaline rocks: mineralogy, petrogenesis, and economic potential*, MAC Short Course vol. 24. Winnipeg, Manitoba, pp. 271-310
- RICHARDSON, D. G. and BIRKETT, T. C. (1996) Peralkaline rock-associated rare metals; *in* *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*, (ed.) O. R. Eckstrand, W. D. Sinclair, and R. I. Thorpe; Geological Survey of Canada, *Geology of Canada*, no. 8, p. 523-540.
- SALVI, S. and WILLIAMS-JONES, A. (2004) Alkaline granite-syenite deposits, *in* *Rare Element Geochemistry and Mineral Deposits*, (ed.) R. L. Linnen, and I. M. Samson; GAC Short Course Notes 17, St. Catharines, Ontario, pp. 315-341
- SAMSON, I. M. and WOOD, S. A. (2004) The rare earth elements: behaviour in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings, in Linnen, R. L. and Samson, I. M., eds. *Rare Element Geochemistry and Mineral Deposits*, GAC Short Course Notes 17, St. Catharines, Ontario, pp. 269-297
- SMIRNOV, V. (1988) *Géologie des minéraux utiles*, éditions Mir, Moscou.
- VLASOV, K. A. (1968) *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of their deposits*, vol. III. *Genetic Types of Rare-Element Deposits*. Israel Program for Scientific translations.
- VINOGRADOV, A. P. (1959) *The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils*, 2nd Edition, Consultants Bureau, Inc. New York, 209 p.
- WU, C., YUAN, Z., BAI, G. (1996) Rare earth deposits in China; in *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin, and Ore Deposits*. in A. P. Jones, F. Wall, and C. T. Williams (Eds.) *Mineralogical Society Series 7*. London: Capman and Hall; pp. 281-310