

# Desarrollos metodológicos para el estudio de nanominerales y nanopartículas de elementos de alto valor tecnológico en yacimientos minerales

Abigail Jiménez-Franco (1,2,3), José María González Jiménez (4\*), Josep Roquè-Rosell (1,2), Joaquín A. Proenza (1,2), Fernando Gervilla (4), Fernando Nieto (4)

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(2) Institut de Nanociència i Nanotecnologia, IN2UB Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, 08028 Barcelona (España)

(3) Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Cd. de México (México)

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18002, Granada, (España)

\* corresponding author: jmgonzj@ugr.es

**Palabras Clave:** Nanopartícula, Nanomineral, Metales nobles, HRTEM. | **Key Words:** Nanoparticle, Nanomineral, Noble Metals, HRTEM.

## INTRODUCCIÓN

Hasta hace aproximadamente una década, las nanopartículas y nanominerales eran unos auténticos desconocidos en el ámbito de los yacimientos minerales. Sin embargo, el progresivo desarrollo de técnicas analíticas más potentes ha permitido caracterizar partículas cada vez de menor tamaño, lo cual ha llevado aparejado una verdadera explosión de la *nanociencia* y sus posibles aplicaciones directas en los procesos tecnológicos o *nanotecnología*. Hay una demanda cada vez mas creciente de nanomateriales y nanoestructuras que son usados en campos tan diversos como las ciencias de la salud, el medioambiente, la industria aeroespacial o la electrónica. Entre los más demandados y caros están aquellos formados por, o que contienen, elementos del grupo del platino (EGP: Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd). Metales que, en conjunto con el Au, Ag, Co, Sc, In, Sb y las Tierras Raras (REE, por sus siglas en inglés) tienen un alto valor desde el punto de vista tecnológico (high-Tech por sus siglas en inglés) debido a su alto valor estratégico para el desarrollo humano

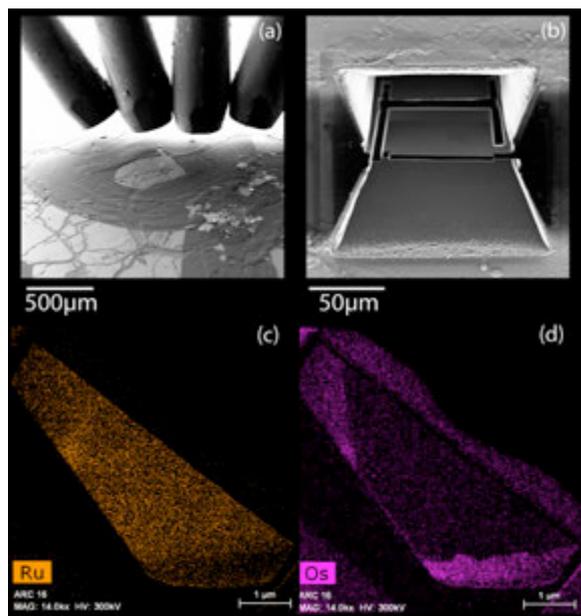
Los altos precios derivados de los costes directos del proceso de síntesis industrial de las nanopartículas de estos metales aseguran en un futuro cercano una escalada de sus precios y demanda global. Con el objeto de abaratar costes y asegurar una demanda continua, el encontrar nuevas fuentes naturales de nanopartículas de este tipo de metales de alto valor tecnológico es una demanda que no podemos desconsiderar en las ciencias de la Tierra. En el caso de yacimientos metálicos ello podría optimizar el rendimiento de yacimientos existentes y representar nuevas fuentes de estos metales. Con objeto de profundizar nuestro conocimiento sobre el tema, investigadores de la Universidad de Granada y de la Universidad de Barcelona, nos planteamos el

desarrollo de un proyecto de investigación enfocado a la aplicación de herramientas para el análisis y caracterización de nanopartículas y nanominerales de metales nobles en muestras geológicas.

## DESAFIO CIENTÍFICO-TÉCNICO

El *desafío científico* supuso, en una primera etapa, una prueba de validación en la cual pudiéramos estudiar nanominerales y nanopartículas de elementos de alto valor tecnológico en sistemas naturales (incluyendo yacimientos metálicos) con contenidos conocidos de estos elementos. Para ello focalizamos nuestros esfuerzos en el estudio de agregados de Au-Ag en lateritas de Republica Dominicana (Roqué-Rosell et al., 2018), y de minerales del grupo del platino en depósitos ortomagmáticos de Cr de la Serranía de Ronda en el sur de España (Baurier-Aymat et al., 2019, Roqué-Rosell et al., 2019). Un tercer caso de estudio fueron nanopartículas de Pt identificadas en enclaves ultramáficos del Macizo del Deseado en la Patagonia Argentina (González-Jiménez et al., 2019).

El *desafío tecnológico* conllevó la aplicación de instrumentación y de metodologías que permitieran el estudio de estas muestras geológicas a la nanoescala. Para ello, una vez que se llevó a cabo la caracterización por petrografía óptica y SEM, se prosiguió a la extracción de láminas electro transparentes susceptibles de ser observadas mediante microscopía electrónica de transmisión. Estas finas laminas de aproximadamente 10x15 µm y ~80 nm de grosor se obtuvieron aplicando sobre cada muestra un haz de iones focalizado usando un microscopio FIB (Zeiss® Neon40) perteneciente al Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona.



**Fig 1.** a y b) Proceso de obtención de láminas electro transparentes mediante FIB (haz de iones focalizados), c y d) micro-mapeo composicional de Ru y Os de una lámina electrotransparente del macizo de Ronda.

Las láminas electrotransparentes se estudiaron con diferentes TEMs, en los Centros Científicos i Tecnològics, de la Universitat de Barcelona, así como en el microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) TITAN® en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Cuando una caracterización cristalográfica más precisa fue requerida (e.g. Roqué-Rosell et al. 2018, Roqué-Rosell et al. 2019) las muestras se analizaron bajo condiciones de difracción con precesión electrónica (PED), usando el sistema de NanoMEGAS®. La ventaja de la precesión (PED) es que disminuye los efectos dinámicos de la difracción electrónica convencional. Una vez obtenidos los patrones de PED, estos quedan registrados con una cámara. A partir de los patrones de difracción obtenidos se realiza la identificación de fase y orientación para cada patrón individual, a través de comparación con modelos generadas con el software Topspin®. El software además es capaz de producir mapas de fluctuación de la intensidad del haz transmitido denominados imágenes de campo claro virtual (VBF). Los mapas VBF son menos sensibles al contraste de difracción, los efectos de curvatura y proporcionan importante información de contraste de número atómico. La adquisición combinada de patrones de difracción y VBF en estas condiciones facilita la observación de características tales como precipitados en grano o defectos estructurales.

## CONCLUSIONES

La aplicación de las metodologías expuestas en el presente trabajo, que incluyen las técnicas de microscopía electrónica FIB/SEM/TEM junto con EDS y PED, supone un avance pionero a nivel nacional e internacional para el estudio de minerales y partículas convencionalmente considerados como "demasiado pequeños para estudiar". Al combinar la caracterización química (obtenida a partir del mapeo EDS) y la

determinación de la estructura cristalina (obtenida a partir de PED) a escala submicrométrica, es posible definir las características cristalográficas como: determinación estructural, de orientaciones, dominios cristalinos y defectos. En el caso de estudio de los agregados de Au-Ag en lateritas, ha permitido interpretar un proceso de recrystalización del Au movilizado sobre una aleación de Au-Ag. Por lo tanto, el enriquecimiento en Au de este no se debe al empobrecimiento en Ag de la aleación original, sino a la recrystalización de Au secundario. Asimismo, en el caso de Ronda, por primera vez se ha podido observar en materiales geológicos el proceso de exsolución de fases de Os dentro de cristales de laurita ( $\text{Ru}_2\text{S}$ ) producida por descomposición espinodal, proceso que sólo es posible observar mediante la combinación de TEM/PED. De igual manera, en el tercer caso de estudio, la combinación de FIB-HRTEM ha permitido confirmar por primera vez la formación de nanopartículas y nanominerales de Pt en magmas ultramáficos. Estos descubrimientos cambian ciertos paradigmas sobre los mecanismos de transporte y concentraciones de los metales nobles de alto valor tecnológico. De tal modo que abre un nuevo campo de discusión en el cual se replantea la posibilidad de que, en sistemas magmáticos de alta temperatura, el transporte de estos metales podría no tener lugar en forma de cationes disueltos en los fundidos silicatados, sino como clústers de varios cientos de átomos (i.e., nanopartículas), cuestionando el concepto de coeficientes de partición tan usados para explicar la concentración de este tipo de metales en yacimientos ortomagmáticos.

## REFERENCIAS

- Baurier-Aymat, S., Jiménez Franco, A., Roqué-Rosell, J., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Proenza, J.A., Mendoza, J., Nieto, F. (2019): Nanoscale structure of zoned laurites from the Ojén ultramafic massif, southern Spain. *Minerals* **2019**, 9(5), 288.
- González-Jimenez, J.M., Roqué-Rosell, J., Jiménez-Franco, A., Tassara, S., Nieto, F., Gervilla, F., Baurier-Aymat, S., Proenza, J.A., Saunders, E., Deditius, A., Schilling, M., Corgne, A. (2019): Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulfides from Patagonian mantle xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1583-5>.
- Roqué-Rosell, J., Portillo-Serra, J., Aiglsperger, T., Plana-Ruiz, S., Trifonov, T., Proenza, J.A. (2018): Au crystal growth on natural occurring Au—Ag aggregate elucidated by means of precession electron diffraction (PED). *J. Crys. Grl.*, **483**, 228-235. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2017.11.031.
- Roqué Rosell, J., Portillo Serra, T.H., Aiglsperger, S., Plana Ruiz, P.P., Das, J., Mendoza Gonzalez, T., Trifonov, J.A., Proenza, Structural characterization and ab-initio resolution of natural occurring zaccariniite ( $\text{RhNiAs}$ ) by means of Precession Electron Diffraction, *Microchem. J.* **148** (2019) 130–140. doi:10.1016/j.microc.2019.04.071.