

# Nanopartículas de metales nobles en sistemas magmáticos ultramáficos

/ JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ JIMÉNEZ (1), JOSÉP ROQUE (2), CARLOS S. TASSARA (3), SANDRA BAURIER (2), THOMAS AIGLSPERGER (2), JOAQUÍN A. PROENZA (2), FERNANDO GERVILLA (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n. 18071, Granada (España)

(2) Departament de Mineralogía, Petrología i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès s/n. 08028, Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN

El prefijo *nano* se usa para agregados cuyo tamaño oscila entre 1-100 nm *sensu stricto*, rango que define la nanociencia a partir de la diferente respuesta que tienen las partículas de menor tamaño a procesos físicos comparativamente con los químicos que suelen dominar en escalas mayores de tamaño. En un sentido más amplio, *nano* también se usa para definir a aquellos objetos cuyo tamaño máximo es inferior a un micrómetro ( $1\mu\text{m} = 10^{-9}$  m). En el ámbito de la Mineralogía, aquellos minerales que se encuentran exclusivamente en el rango nanométrico se les denomina *nanominerales*, mientras que si éstos existen en un tamaño superior al nanométrico se les define como *nanopartículas minerales* (González-Jiménez y Reich, 2017).

Existe una demanda cada vez más 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: osmio (Os), rutenio (Ru), iridio (Ir), rodio (Rh), platino (Pt) y paladio (Pd)]. Estos metales nobles son mucho más escasos que el oro (Au) y la plata (Ag) en la corteza terrestre, y se incluyen dentro del selecto grupo de elementos insustituibles en numerosos procesos industriales debido a sus propiedades físico-químicas. La Comisión Europea (EC, 2014) considera como *críticos* a este selecto grupo de elementos.

([https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_es](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_es))

## FRACCIONAMIENTO DE METALES NOBLES EN SISTEMAS MAGMÁTICOS

Los yacimientos magmáticos de sulfuros de Ni-Cu y cromita asociados a rocas máficas-ultramáficas son la principal fuente natural de EGP (O'Driscoll y González-Jiménez, 2016). Se ha aceptado durante décadas (aunque con cierto grado de controversia) que el enriquecimiento en EGP en este tipo de depósitos minerales está asociado al fraccionamiento de un magma sulfurado, segregado por inmiscibilidad de un fundido silicatado una vez que éste se satura en azufre (Piña et al., 2015). Durante este proceso, los EGP tienden a concentrarse en el magma sulfurado, de acuerdo con el elevado valor del coeficiente de reparto de estos elementos entre el magma sulfurado y el silicatado. La cristalización del magma sulfurado, acentúa, aún más, el fraccionamiento de los EGP ya que Os, Ir y Ru muestran un carácter compatible, concentrándose en la solución sólida monosulfurada [(Fe,Ni)<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>], mientras que el Pt y el Pd son incompatibles y, por tanto, tienden a concentrarse en el líquido sulfurado residual rico en Cu (el Cu es también altamente incompatible). No obstante, los magmas silicatados también suelen contener ciertas cantidades de otros elementos afines al S tales como As, Se, Te, Sb, Bi y Sn. De tal modo que si el fundido silicatado contiene una cantidad significativa de alguno de estos semimetales, puede saturarse en éstos antes que en S, provocando la precipitación de fases discretas de EGP y, como consecuencia, el empobrecimiento relativo de estos metales nobles en el magma silicatado y sulfurado.

El análisis de minerales naturales y sintéticos mediante ablación láser acoplada a un espectrómetro de masas mediante plasma acoplado

inductivamente (LA-ICP-MS) indican que los minerales precipitados a partir de los líquidos arseniurados concentran mayores contenidos de EGP que los sulfurados (Piña et al., 2015). Puesto que la concentración de los EGP en magmas silicatados es generalmente muy baja (< 200 ppb) la presencia de un semimetal como As en el sistema va a controlar, además de la mineralogía, el mayor o menor grado de concentración de éstos metales nobles.

## NANOPARTICULAS DE METALES NOBLES EN TRABAJOS EXPERIMENTALES

La concentración de los EGP en la naturaleza tiene lugar bien en forma de minerales discretos (minerales del grupo del platino: MGP) o bien disueltos en la estructura cristalina (i.e., *en solución sólida*) de los sulfuros, sulfoarseniuros, arseniuros constituyentes de la asociación mineral. Esta última forma de concentración es de gran importancia ya que, hasta ahora, se ha considerado predominante en la mayoría de los depósitos minerales (O'Driscoll y González-Jiménez, 2017).

Sin embargo, los recientes resultados experimentales de Helmy et al. (2013) demuestran que en fundidos silicatados de alta temperatura (1400-1000°C) el platino y el arsénico forman nanopartículas amorfas de Pt-As mucho antes de la formación de MGP y, por lo tanto, antes de que se alcance la saturación de As y/o S en el magma silicatado. Estos nuevos resultados están en consonancia el hecho de que en otros experimentos se hayan sintetizado, como subproducto, nanopartículas de EGP metálicas en equilibrio con óxidos de Cr a partir de magmas ultramáficos subsaturados en S y As, a temperaturas de 1200-1000 °C (Matveev & Ballhaus, 2002; Bockrath et al., 2004; Finnigan et al., 2008; Anenburg et al., 2017).

**palabras clave:** Nanopartículas, Metales Nobles, Yacimientos Magmáticos.

**key words:** Nanoparticles, Noble metals, Magmatic Ores

En conjunto, los resultados experimentales parecen sugerir que el enriquecimiento en EGP en los sistemas magmáticos podría tener lugar sin la mediación de líquidos sulfurados o arseniurados inmiscibles, sino por la estabilidad de nanopartículas o nanominerales de estos metales.

### NANOPARTICULAS DE METALES NOBLES

La Figura 1 muestra imágenes de electrones retrodispersados de sulfuros de metales base [Pentlandita,  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ ; Pirrotina,  $(\text{Fe}_{1-x}\text{S})$ ; Mss,  $(\text{Fe,Ni,Cu})\text{S}$ ] en xenolitos ultramáficos que han muestreado el manto bajo la región Patagónica de Argentina y de yacimientos de cromita ofiolítica de Cuba oriental. En ambas localidades, los sulfuros de metales base (SMB) contienen inclusiones de nanopartículas de Pt-As y muestran un empobrecimiento muy notable en platino.

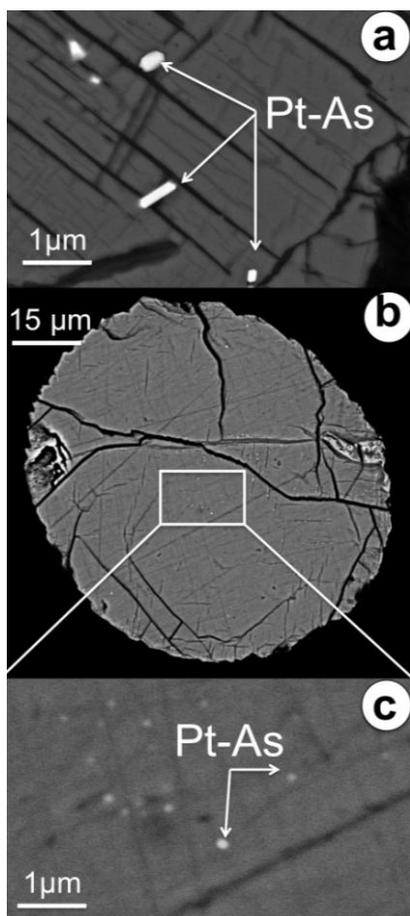
Estos resultados obtenidos en muestras naturales parecen confirmar aquellos obtenidos en trabajos experimentales y parecen demostrar que en sistemas magmáticos ultramáficos las nanopartículas de minerales de platino se pueden llegar a formar previamente a la segregación de un líquido sulfurado a partir del cual han cristalizado los SMB. Esta observación es de gran importancia ya que cambia nuestro concepto actual sobre los mecanismos de concentración de metales nobles en yacimientos ortomagmáticos.

### AGRADECIMIENTOS

José María González Jiménez agradece el apoyo a esta investigación mediante Contrato Ramón y Cajal RYC-2015-17596. Esta investigación es una contribución a los proyectos MINECO CGL2014-55949-R y CGL2015-65824.

### REFERENCIAS

- Anenburg, M., & Mavrogenes, J.A., (2017): Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts. *Geochm. Cosmoch. Acta*, **192**, 258-278.
- Bockrath, C., Ballhaus, C., Holzheid, A., (2004): Stabilities of laurite  $\text{RuS}_2$  and monosulphide liquid solution at magmatic temperature. *Chem. Geol.*, **208**, 265-271.
- Finnigan, C.S., Brenan, J.M., Mungall, J.E., McDonough, W.F., (2008): Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group minerals by local reduction. *J. Petrol.* **49**, 1647-1665.
- González-Jiménez, J., & Reich (2017): An overview of the platinum-group element nanoparticles in mantle-hosted chromite deposits. *Ore Geol. Rev. in press*.
- Helmy, H.M., Ballhaus, C., Fonseca, R.O.C., Wirth, R., Nagel, T., Tredoux, M., (2013): Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nat. Commun.* <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3405>.
- Matveev, S., & Ballhaus, C., (2002): Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 235-243.
- O'Driscoll, B., & González-Jiménez, J.M., (2016): Petrogenesis of the Platinum-group minerals. *Rev. Mineral, Geochem.* **81**, 489-578.
- Piña, R., Gervilla, F., Barnes, S.-J., Ortega, L., Lunar, R., (2015): Liquid immiscibility between arsenide and sulfide melts: Evidence from a LA-ICP-MS study in magmatic deposits at Serranía de Ronda (Spain). *Miner. Deposita*, **50**, 265-279.



**fig 1.** Imágenes de electrones retrodispersados obtenidos con microscopía electrónica de barrido de alta resolución. (a) Cristal de pentlandita con inclusiones de Pt-As en el depósito de cromita de Potosí (Cuba Oriental). (b) y (c) Cristal de solución sólida monosulfurada en un xenolito patagónico con nano inclusiones de Pt-As.