

# Oxihidróxidos de aluminio como fase portadora principal de REE+Y en las bauxitas kársticas de Bahoruco, República Dominicana

Diego Domínguez-Carretero (1\*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Xavier Llovet (2), Lisard Torró (3), Núria Pujol-Solà (4), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, Barcelona (España)

(2) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona. Barcelona (España)

(3) Programa de Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Universidad Católica Pontificia de Perú, Lima (Perú)

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

\* corresponding author: ddominguezcarretero@ub.edu

**Palabras Clave:** Bauxita kárstica, REY, Oxihidróxidos de Al, República Dominicana

**Key Words:** Karst bauxite, REY, Al-oxyhydroxides, Dominican Republic

## INTRODUCCIÓN

La transición energética, la cual pretende reducir las emisiones de carbono a la atmósfera para frenar el cambio climático, demanda de un suministro creciente de los denominados “metales críticos” (Comisión Europea, 2023). Las tierras raras junto con el itrio (REY) son de los metales que mayor criticidad presentan, pues son indispensables en la mayoría de las tecnologías responsables de generación y almacenamiento de energías renovables. En consecuencia, la demanda que el mercado tiene de REY no ha dejado de crecer, viéndose un incremento en su producción global desde 110.000 toneladas en 2013 hasta las 300.000 toneladas en 2022 (USGS, 2024). Esta subida en la demanda ha provocado el interés en encontrar REY en depósitos de tipo “no convencional”, como por ejemplo en bauxitas kársticas (Torró et al., 2017; Villanova-de-Benavent et al., 2023), las cuales pueden llegar a tener entre cientos y algunos miles de ppm de REY.

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, al SO de República Dominicana, son consideradas como las más enriquecidas en REY del planeta, con contenidos promedio de REY de 1.900 ppm, los cuales duplican y cuadruplican los contenidos promedio en REY de las bauxitas kársticas mediterráneas y chinas, respectivamente. Además, en la Sierra de Bahoruco existen depósitos cuyos contenidos en REY pueden ser superiores al 2 % en peso (Villanova-de-Benavent et al., 2023). Estas bauxitas están encajadas en distintas unidades carbonatadas de edades eocenas hasta cuaternarias que registran la transición desde ambientes deposicionales profundos de plataforma externa hasta ambientes más someros de plataforma interna y de arrecife, previos a su emersión en el Pleistoceno (Pérez-Valera y Abad, 2010). Las bauxitas de Bahoruco son clasificadas como bauxitas arcillosas o bauxitas ricas en Fe, y están predominantemente formadas por fases de grano muy fino de oxihidróxidos de Al (gibbsita, boehmita y nordstrandita), caolinita y oxihidróxidos de Fe (goethita, hematites).

## FASES PORTADORAS DE REY

Las bauxitas con contenidos superiores a ~ 5.000 ppm de REY están enriquecidas principalmente en MREE (Tierras raras intermedias, Sm-Gd), HREE (Tierras raras pesadas, Tb-Lu) e Y, y estos metales se encuentran en forma de fosfatos o carbonatos de REY (monacita, xenotima, churchita, rhabdofana, bastnäsita; Villanova-de-Benavent et al., 2023). Sin embargo, las bauxitas con contenidos ~ 2.000 ppm de REY están enriquecidas en LREE (Tierras raras ligeras, La-Nd) e Y, los porcentajes modales de estas fases minerales con REY como elementos mayoritarios son muy bajos y no explican el contenido en REY que presentan en su geoquímica de roca total. En este tipo de bauxitas con contenidos menos extraordinarios en REY y que conforman el tipo mayoritario de bauxita dentro de la Sierra de Bahoruco, los REY se encuentran primordialmente dentro de los oxihidróxidos de Al. Para obtener el contenido de REY de los oxihidróxidos de Al se ha empleado la microsonda electrónica, cuyo haz de electrones de pocas  $\mu\text{m}$  de diámetro permite tener una adecuada resolución espacial teniendo en cuenta la gran variabilidad textural que presentan estas muestras debido al pequeño tamaño de sus partículas. Con la microsonda electrónica (JEOL JXA-

8230, con condiciones de 20 kV, 15 nA y un haz de electrones con un diámetro de 5 µm), se han obtenido las concentraciones de los REY más abundantes en estas muestras (La, Ce, Pr e Y) pudiendo bajar el límite de detección de estos elementos entre 40 y 120 ppm. Los resultados muestran como los oxihidróxidos de Al tienen contenidos de entre 186 y 1.248 ppm de La (mediana de 392 ppm), entre 194 y 3.047 ppm de Ce (mediana de 487 ppm), entre 97 y 672 ppm de Pr (mediana de 232 ppm) y entre 106 y 1.574 ppm de Y (mediana de 402 ppm).

Los contenidos de REY de los oxihidróxidos de Al no presentan correlación con su contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pesar de que tanto Al como las REY tienen valencia 3+. Esto probablemente se deba a que los radios iónicos de las REY (2.71-2.86 Å) tienen diferencias superiores al 15 % respecto al Al (2.39 Å) y por lo tanto sean difícilmente intercambiables en la estructura cristalina de los oxihidróxidos de Al. Por otro lado, los oxihidróxidos de Al sí tienen una alta capacidad de adsorción de metales en su superficie (Katz et al., 2013) y, en consecuencia, las REY se pueden encontrar de forma adsorbida sobre estos minerales. Además, nuestros resultados indican que los oxihidróxidos de Al de grano fino de la matriz están relativamente más enriquecidos en REY que los oxihidróxidos de Al de grano más grueso, debido justamente a que su superficie reactiva (o razón superficie/volumen) es más alta y tienen más capacidad de adsorción.

## CONSIDERACIONES FINALES

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Batoruco son el escenario ideal para entender el enriquecimiento en REY de este tipo de depósito “no convencional”. Con excepción de los depósitos con contenidos de REY superiores al 1% en peso, la gran mayoría de los depósitos tienen concentraciones de REY más moderadas (~ 2.000 ppm). Es en este tipo de depósitos donde los oxihidróxidos de Al representan el principal mineral de mena, tanto por el Al que contienen, como porque incorporan la gran mayoría de REY presentes en la bauxita de manera adsorbida. En este estudio se demuestra que la microsonda electrónica, con su buena resolución espacial (haz de electrones de pocas µm) y capacidad de bajar el límite de detección de REY más abundantes por debajo de 100 ppm, es una técnica analítica adecuada para poder medir el contenido de REY en oxihidróxidos de Al presentes en bauxitas kársticas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2023-147788OB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, junto con el proyecto 2022-1A4-189 del Ministerio de Educación Superior, Ciencia y Tecnología del Gobierno de la República Dominicana. Este trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación MinResET (Mineral Resources for the Energy Transition) de la Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya (2021-SGR-00239).

## REFERENCIAS

- Comisión Europea (2023): Study on the Critical Raw Materials for the EU (Final Report): European Commission, Brussels, 158 p.
- Katz, L. E., Criscenti, L. J., Chen, C. C., Larentzos, J. P., Liljestrang, H. M. (2013): Temperature effects on alkaline earth metal ions adsorption on gibbsite: Approaches from macroscopic sorption experiments and molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **399**, 68-76.
- Pérez-Valera, F., Abad, M., (2010): Informe Estratigráfico y Sedimentológico. Proyecto de Cartografía Geotemática de la República Dominicana. Programa SYSMIN, Proyecto B, 1
- Torró, L., Proenza, J. A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez-García, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L.A., Salas, R., (2017): Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, **89**, 114-131.
- USGS (2024): United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 216 p.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., Domènech, C., Domínguez-Carretero, D., Llovet, X., Suñer, P., Ramírez, A., Rodríguez, J., (2023): REE ultra-rich karst bauxite deposits in the Pedernales Peninsula, Dominican Republic: Mineralogy of REE phosphates and carbonates. *Ore Geology Reviews*, **157**, 105422.