

PROBLEMATICA DE LA DETERMINACION ANALITICA DE TIERRAS RARAS EN ROCAS Y MINERALES

María Aurora Armienta

Introducción

Las tierras raras (TR) o lantánidos son un grupo de 15 elementos que incluyen los números atómicos 57 al 71 (del lantano al lutecio). Debido a su configuración electrónica sus características químicas son similares.

Estos elementos, al transcurrir procesos geoquímicos en la litósfera, sufren fenómenos como fraccionamiento y dispersión y presentan diferencias entre cada elemento, debidas fundamentalmente a su diferente radio iónico. Este comportamiento los convierte en indicadores de mecanismos y grado de diferenciación (Allègre y Michard, 1974).

En Ciencias de la Tierra es importante conocer la concentración de la totalidad o de la mayor parte de los miembros de la serie de las TR en una muestra de roca. En estudios de geoquímica y petrogénesis se utilizan los patrones que resultan de la relación "concentración de TR en la muestra/concentración de TR en condritas" vs radio iónico o número atómico. Se considera también de utilidad la proporción entre las TR ligeras (Sm-Nd) y las pesadas (Gd-Lu). Coryell et al., 1963).

Las rocas ígneas de diferentes ambientes tectónicos y series magmáticas, presentan patrones de concentración de TR característicos, evidenciando diversos procesos de formación de magmas.

Métodos analíticos

A causa de las propiedades químicas similares ya señaladas, a los niveles de concentración en que se encuentran en las rocas, y a las características de esta matriz rocosa, su determinación analítica es complicada. En particular, los procedimientos más usuales para otro tipo de elementos, no permiten diferenciar entre uno y otro lantánido o tierra rara.

El análisis por vía húmeda se basa en la insolubilidad de sus oxalatos en ácidos minerales diluidos, con lo que se separan estos elementos de otros metales presentes en la roca. Después de esta etapa, la dife-

renciación entre cada una de las tierras raras requiere un procedimiento sumamente laborioso y largo que incluye múltiples precipitaciones o cristalizaciones fraccionadas (Schoeller y Powell, 1955), esto implica una dificultad importante debido a las bajas concentraciones (partes por millón) a las que se encuentran en las rocas.

La espectrofotometría en el visible se ha aplicado para el análisis de lantánidos a través de la formación de compuestos coloridos, con diversos agentes cromogénicos. Este método difícilmente permite diferenciar cada lantánido, presentándose interferencias al menos para cada dos o tres elementos (Cheng et al., 1982).

El desarrollo de las técnicas de intercambio iónico y de extracción líquido-líquido utilizando agentes complejantes, ha posibilitado la separación de las TR, que se analizan después de esta etapa mediante procedimientos volumétricos o espectrofotométricos (Yuan et al., 1982).

La electroquímica es otro de los métodos analíticos que se encuentra en desarrollo experimental para la determinación de estos elementos. En particular, se ha utilizado la voltamperometría por redisolución catódica, así como el uso de electrodos selectivos (Suzuki et al., 1982; Cervantes, 1983). Estas técnicas posibilitan la cuantificación de un elemento por cada análisis. Cabe señalar que no existen todavía electrodos para todos los lantánidos, y los ya creados no se han comercializado.

Un método muy empleado en el análisis de rocas es la espectrometría de fluorescencia de rayos X, su principal inconveniente radica en la necesidad de una calibración complicada y específica para cada tipo de roca, debido a las interferencias que se presentan por matriz.

El análisis por activación con neutrones se ha utilizado con frecuencia en estudios de tipo geofísico y geoquímico (Terrell et al., 1978). Mediante esta técnica es posible cuantificar prácticamente toda la

serie de los lantánidos aún en bajas concentraciones. La irradiación de la muestra debe efectuarse con neutrones térmicos producidos en un reactor nuclear. La aplicación de esta metodología está, por tanto, sujeta al acceso a este tipo de reactor.

La espectrometría de masas con fuente de chispa es otro de los procedimientos analíticos usuales para la determinación de TR en rocas y minerales (Taylor y Gorton, 1977). Este procedimiento requiere muy poco tratamiento de la muestra y permite el análisis simultáneo e individual de cada lantánido. Sus desventajas radican en requerir de un equipo muy específico, así como en el procedimiento para la interpretación cuantitativa, el cual consta de varias etapas, lo que además de prolongarlo posibilita la acumulación de errores.

Dentro de la espectrometría de masas, la técnica de dilución isotópica permite la cuantificación de la mayoría aunque no de todas las TR. Para su aplicación se necesita una separación previa de las TR por medio de intercambio iónico; de equipo con fuente de ionización térmica, así como de patrones isotópicos enriquecidos para cada elemento. (Schnetzer *et al.*, 1967).

Recientemente se ha desarrollado un método analítico que consiste en el uso de espectrómetros de masas con fuente de impacto electrónico (equipo de aplicación amplia). El procedimiento involucra la formación de derivados volátiles de las TR y su determinación cuantitativa mediante el sistema de monitoreo selectivo de iones, lo que permite su automatización (Armienta, 1987).

Debido a la complejidad que significa la determinación analítica de las TR en rocas y minerales y a su creciente importancia, se continúan desarrollando técnicas, mediante el uso de equipos e instrumental muy sofisticado, como por ejemplo sistemas de espectrometría de masas con fuente de plasma (Date y Gray, 1984).

Conclusiones

El análisis químico de las tierras raras en rocas y minerales no es un procedimiento sencillo ni directo. Se requiere de equipos muy específicos, o bien, de la integración de varios procesos de tratamiento de la muestra que posibiliten utilizar métodos más convencionales.

Estos elementos tienen cada día mayores usos industriales. En la producción de aceros de alta resis-

tencia se les aprovecha como nodulizantes. Otro campo de aplicación está en la industria electrónica. Recientemente se ha descubierto su importancia para la fabricación de superconductores de alta temperatura.

Este desarrollo ha hecho más evidente la necesidad de contar con métodos analíticos accesibles y confiables para utilizarlos tanto en los procesos industriales, como para explorar sus yacimientos.

Bibliografía

- Allègre, C. J. y Michard, G., 1974. *Introduction to Geochemistry*. O. Reidel Publ. Co., Holanda, p. 59-78.
- Armienta, H. M. A. *Estudios cuantitativos por espectrometría de masas de elementos de la serie de los lantánidos*. Tesis. Maestría en Ciencias Químicas, UNAM.
- Baker, P. E., 1982. "Evolution and classification of orogenic volcanics rocks" En: R. J. Thorpe (Ed), *Andesites: Orogenic andesites and related rocks*. John Wiley and Sons, p. 11-22.
- Cervantes, T. F., 1983. *Problemática de las tierras raras, voltamperometría por redisolución catódica del cerio*. Tesis, Químico, UNAM.
- Coryell, Ch. S., Chase, J. O. y Winchester, J. W., 1963. "A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns". *J. Geophys. Research*, 68 (2), p. 559-566.
- Cheng, J., Luo Q., Li, X. y Tseng, Y., 1982. "Spectrophotometric Determination of rare earths in ligand buffer masking systems". En: McCarthy, G. J., Silber, H. B. y Rhyne, J. J., *The rare earths in modern science and technology*. Plenum Press. N. Y., p. 513-516.
- Oate, A. R., Gray, A. C., 1985. "Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry", *Spectrochimica Acta*, 40 B(1/2), p. 115-122.
- Schnetzer, Ch. C., Thomas, H. H., Philpotts, J. A., 1967. "Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric, stable isotope dilution technique". *Anal. Chem.*, 39, p. 1888-1890.
- Schoeller, W. R., Powell, A. R., 1955. *Analysis of minerals & Ores of the rarer elements*. Hafner Publ., Co., E.U.A., p. 94-112.
- Suzuki, Y., Itoh, H., y Nakano, T., 1982. "Rare earth ion selective electrodes: II Europium and praseodymium compound membranes". En: McCarthy, G. J., Silber, H. B. y Rhyne, J. J. (Ed.). *The rare earths in modern science and technology*. Plenum Press. N. Y., p. 521-524.
- Taylor, S. R., y Gorton, M. P., 1977. "Geochemical application of spark source mass spectrography. III. Element sensitivity, precision and accuracy". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, p. 1375-1380.
- Terrell, D. J., Pal, S. y López, M. M., 1978. "Geochemistry of some metamorphic and sedimentary rocks from the mineral district of Zacatecas, Zac., Mexico". *Geofis. Int.*, 17, p. 151-166.
- Verma, S. P., 1985. "Las tierras raras y su utilidad en el estudio de la petrogenesis de rocas volcánicas de México". 1er Simposio Nacional sobre la Química de las Tierras Raras y su desarrollo en México. México (Resumen).
- Yuan, C., Ye, W., Ma, E., Wu, F. y Yan, X., 1982. "Structure-reactivity studies on the extraction of lanthanides by dialkyl isopropylphosphonates". En: McCarthy, G. J., Silber, H. B. y Rhyne, J. J. *The rare earths in modern science and technology*. Plenum Press, N. Y., p. 499-503.