

## DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MAYORITARIOS EN MINERALES QUE CONTIENEN NIOBIO Y TÁNTALO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Marcial Pérez<sup>1\*</sup>, Keyla Vargas<sup>1</sup>, Ruth Bisbal<sup>1</sup>, Williams Meléndez<sup>2</sup>, Santiago Marrero<sup>2</sup> y Lenín González<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.*

<sup>2</sup>*Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.*

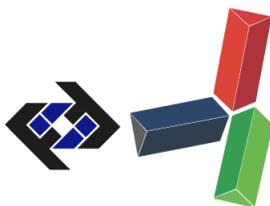
<sup>3</sup>*Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.*

\*[pmarcialj@gmail.com](mailto:pmarcialj@gmail.com)

### RESUMEN

La explotación de minerales ricos en niobio (Nb) y tántalo (Ta) reviste gran interés para los países industrializados, gracias a la importancia tecnológica que representan estos elementos. Un alto porcentaje de la producción mundial de niobio está destinada a la producción de ferroniobio para fabricar aceros de alta resistencia para múltiples aplicaciones, así como para la fabricación de superaleaciones. Por otra parte, el uso principal del tántalo y su óxido es para la fabricación de condensadores de alta capacidad para producir dispositivos electrónicos cada vez más pequeños. La existencia en Venezuela de yacimientos de minerales con cierto contenido de niobio y tántalo se conoció a principios del siglo XXI específicamente en los Estados Bolívar y Amazonas. En las últimas décadas se han venido desarrollando diferentes procedimientos para analizar y refinar minerales que contienen niobio y tántalo. El método más común implica la utilización de ácido fluorhídrico (HF) como medio de disolución, un ácido considerablemente dañino para el ambiente, los equipos analíticos y para el personal técnico. En el presente trabajo se plantea la caracterización mineralógica y química de muestras de mineral que contiene niobio y tántalo provenientes de yacimientos ubicados en el Estado Bolívar, utilizando técnicas no destructivas que no requieren la disolución de las muestras. En este estudio se utilizaron las técnicas Difracción de Rayos X (DRX) para la caracterización mineralógica, y Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (FRX-ED) para la determinación de los elementos mayoritarios presentes en las muestras sometidas a estudio. A partir de los difractogramas obtenidos por DRX se determinó la presencia de fases minerales de Nb y Ta, en las tres muestras evaluadas, constituidas por ixiolita, titanowodginita y ferrocolumbita. Mediante la técnica FRX-ED fue posible determinar el contenido de elementos mayoritarios en las muestras minerales con alto contenido de niobio y tántalo (coltán) de forma precisa y reproducible. La técnica FRX-ED utilizada para la caracterización y cuantificación de muestras minerales con alto contenido de Nb y Ta, es la metodología más amigable con el medio ambiente ya que no requiere la utilización del perjudicial HF.

*Palabras Clave: Tántalo, Niobio, Columbita, Tantalita, Coltán, FRX-ED.*



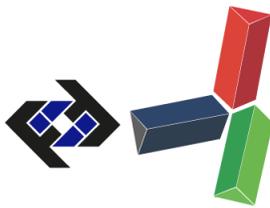
## ABSTRACT

The exploitation of minerals rich in niobium (Nb) and tantalum (Ta) is of great interest for developed countries, due to these elements' technological importance. A high percentage of the world's niobium production goes towards producing ferroniobium for high strength steels for various purposes, as well as towards producing superalloys. Tantalum, on the other hand, is used with its oxide in fabricating the high capacity capacitors used in ever smaller electronic devices. In Venezuela, mineral deposits containing niobium and tantalum were found in the early 21st century, in Bolivar and Amazonas states. In recent decades, newer procedures have been developed for the analysis and refining of minerals containing niobium and tantalum. The most common method requires using hydrofluoric acid (HF) as a solvent. This acid is very harmful for the environment, to analysis equipment, and for the technical personnel. This paper considers the mineralogical and chemical characterization of ore samples containing niobium and tantalum, taken from deposits in Bolivar state, using non-destructive techniques which do not require dissolving the samples. As techniques, this study used X-Ray Diffraction (XRD) for the mineralogical characterization, and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) in order to determine the majority elements which are present in the studied samples. With the diffractograms obtained through XRD, it was possible to ascertain the presence of mineral phases of Nb and Ta in all three evaluated samples, made up of the minerals ixiolite, titanowodginite and ferrocolumbite. Thanks to the XRF-ED technique, it was possible to determine the majority elements contained in the mineral samples with high niobium and tantalum contents (coltan) precisely and reproducibly. The XRF-ED technique for characterizing and quantifying mineral samples with high Nb and Ta content is the most environmentally friendly method, since it does not require using harmful HF.

*Keywords: Tantalum, Niobium, Columbite, Tantalite, Coltan, EDXRF.*

## INTRODUCCIÓN

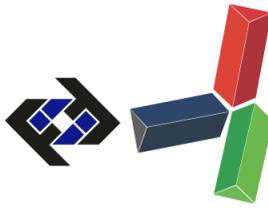
Dentro de las riquezas naturales con las que cuenta Venezuela, se encuentran minerales que contienen niobio (Nb) y tántalo (Ta), entre ellos el más conocido es el coltán que es un mineral que actualmente tiene un gran protagonismo en el mundo. Su nombre se deriva de los minerales conocidos como columbita  $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6]$  y tantalita  $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6]$ . Además, su importancia radica en ser una de las principales fuentes de niobio (Nb) y tántalo (Ta).<sup>[1]</sup> Sin embargo, el coltán está también asociado a otras variantes mineralógicas, entre las cuales se encuentra la ferrocolumbita  $(\text{FeNb}_2\text{O}_6)$ , manganocolumbita  $(\text{MnNb}_2\text{O}_6)$ , manganotantalita  $(\text{MnTa}_2\text{O}_6)$ , tapiolita o ferrotantalita  $(\text{FeTa}_2\text{O}_6)$  y magnocolumbita  $(\text{MgNb}_2\text{O}_6)$ , entre otros. Estas variantes mineralógicas se presentan como minerales de la fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , donde A puede ser Fe (II) o Mn (II), y B puede ser Nb (V) o Ta (V) en ocasiones asociado a Ti (V), W (VI) o Sn (IV).<sup>[2]</sup> Variantes más complejas del coltán lo constituyen, por ejemplo, la wodginita  $[(\text{Mn},\text{Sn},\text{Fe},\text{Ti},\text{Li})\text{Ta}_2\text{O}_8]$ , ixiolita  $[(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sn},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})_4\text{O}_8]$ , bismutotantalita  $[\text{Bi}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4]$ , estibiotantalita  $[\text{Sb}(\text{Nb},\text{Ta},\text{O})_4]$  y microlita  $[(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})]$ , entre otros.<sup>[1]</sup> La explotación de minerales ricos en Nb y Ta ha sido de gran interés para los países industrializados, debido a la importancia tecnológica de estos elementos. Alrededor del 89% de la producción mundial de niobio es utilizada para producir ferroniobio, el cual es una de las materias primas



para fabricar aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA) usados en las carrocerías de vehículos, cascos de buques, vías férreas, oleoductos y gasoductos. Otros usos del Nb son para la fabricación de superaleaciones destinadas a la industria aeroespacial y nuclear, en aleaciones de niobio para joyerías y en la construcción de magnetos superconductores. El uso principal del tántalo y su óxido es en la fabricación de condensadores de alta capacidad que permite producir dispositivos electrónicos más pequeños, lo que ha permitido la miniaturización de innumerables equipos electrónicos tales como teléfonos móviles, tabletas, consolas de videojuegos, luces LED, etc.<sup>[3]</sup> De igual forma el tántalo se usa en capacitores para la electrónica automotriz, en lentes de vidrio y como carburo de tántalo en herramientas de corte. Es por ello que el Ta y el Nb son considerados como materiales estratégicos y críticos en la sociedad moderna. En el mundo se estima que las mayores reservas de minerales ricos en Nb y Ta, cerca de las tres cuartas partes se encuentran en África, principalmente en la República Democrática del Congo, Mozambique, Etiopía, Ruanda, Nigeria y Namibia. A pesar de esto los mayores productores de tántalo y niobio son Australia, Brasil y Canadá. Siendo Alemania, Estados Unidos, Japón y China los principales países importadores de estos materiales.<sup>[4]</sup> En Venezuela, a pesar de que en el siglo XX se conocía la existencia de minerales con cierto contenido de niobio y tántalo, es a principios del siglo XXI que se da a conocer públicamente la existencia de yacimientos en los Estados Bolívar y Amazonas, al detectarse la explotación ilegal de estos yacimientos y el contrabando, de tan importantes minerales, hacia el vecino país Colombia.<sup>[5]</sup> Específicamente en la zona noreste del Estado Amazonas y la región sureste del Municipio Cedeño del Estado Bolívar se localizan menas aprovechables de Nb y Ta, específicamente en el área metalogénica El Burro–Aguamena y los sectores de Parguaza y el Palmar.<sup>[6]</sup> Desde el descubrimiento del tántalo en 1802, se han desarrollado diferentes métodos para analizarlo y refinarlo a partir de diferentes materias primas tales como minerales en su estado nativo, concentrados, escorias provenientes del procesamiento de estaño y a partir de productos reciclados. Actualmente, el método más común de disolución de muestras de coltán implica el uso de ácido fluorhídrico (HF),<sup>[7]</sup> este ácido es extremadamente dañino, costoso y una exposición excesiva al contacto con este ácido podría ser perjudicial. Por esta razón se estableció como objetivo de este trabajo de investigación la caracterización mineralógica y química de las muestras de este mineral mediante técnicas de análisis (no destructivas) que no requieran la disolución de las muestras como lo son Difracción de Rayos X (DRX) para la caracterización mineralógica, y Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (FRX–ED) para la determinación de los elementos mayoritarios de tres muestras de coltán provenientes de varios sectores del sur del país.

## METODOLOGÍA

Con el propósito de cumplir con el objetivo de caracterizar tres muestras de coltán venezolano, las cuales fueron identificadas como Alemania, Aurora y Lis-1, se realizó la preparación de las mismas mediante un cuarteo manual y la reducción del tamaño de las partículas haciendo uso de un mortero cerámico. El mineral pulverizado fue pasado a través del tamiz de N° 200 ( $\varnothing = 0,074$  mm). La caracterización mineralógica de las muestras se efectuó mediante la técnica Difracción de Rayos X (DRX), usando un Difractómetro de Rayos X, marca PHILLIPS, modelo PW3830 usando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) operado a 45 kV y 40 mA, utilizando un detector de centelleo en una geometría Bragg-Brentano. El intervalo del ángulo de barrido empleado para cada muestra fue de  $0$  a  $75^\circ$  con un paso de barrido de  $0,016^\circ$  y 80 segundos por paso en un modo

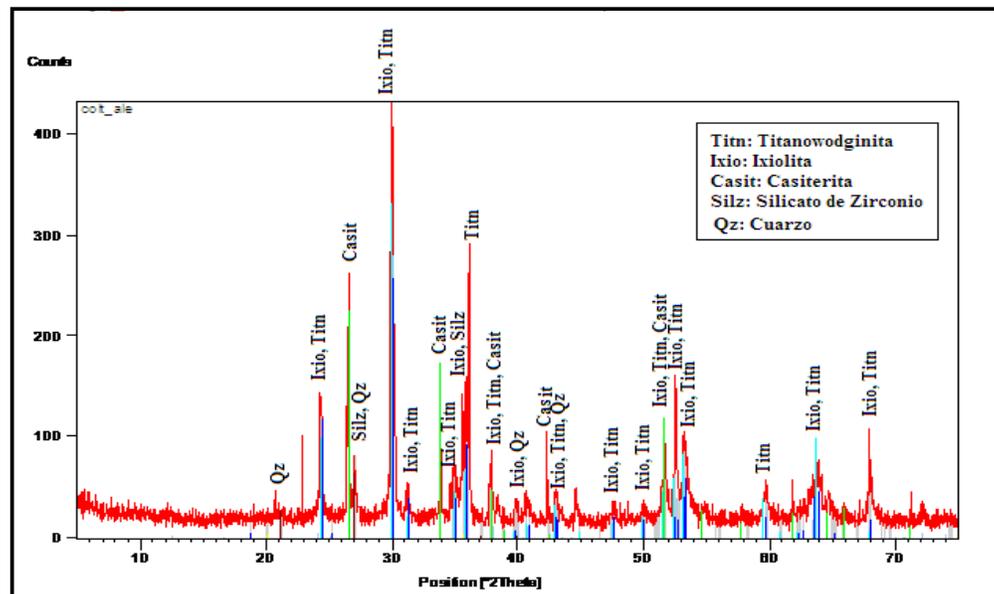


continuo. La identificación de las fases fue realizada usando el programa X'Pert HighScore Plus versión 3.0d elaborado por PANalytical B.V., y la base de datos ICDD PDF-4 plus (ICDD - International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA. Por otra parte, la determinación de los elementos mayoritarios se hizo mediante la técnica FRX-ED en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía, marca Philips, modelo Minipal 2 PW4025/00. Para realizar los análisis se prepararon seis (6) patrones de composiciones variables a partir de óxidos sintéticos puros de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>; los cuales se utilizaron para realizar la calibración estándar del Espectrómetro de FRX-ED. Las medidas se realizaron por triplicado y el tiempo de duración de cada una de ellas fue de 60 s.

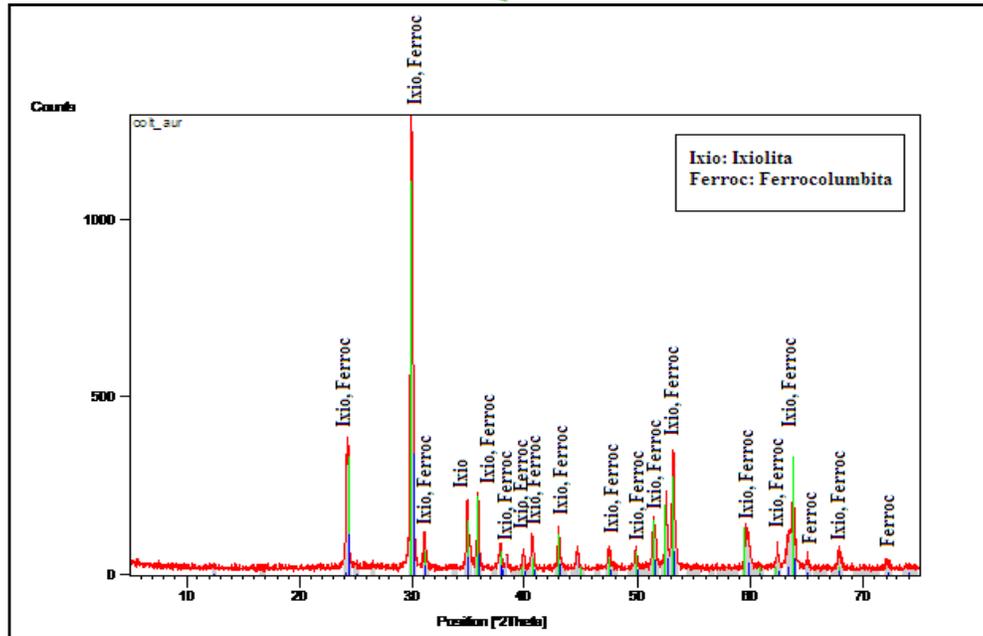
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Caracterización Mineralógica mediante Difracción de Rayos X (DRX)*

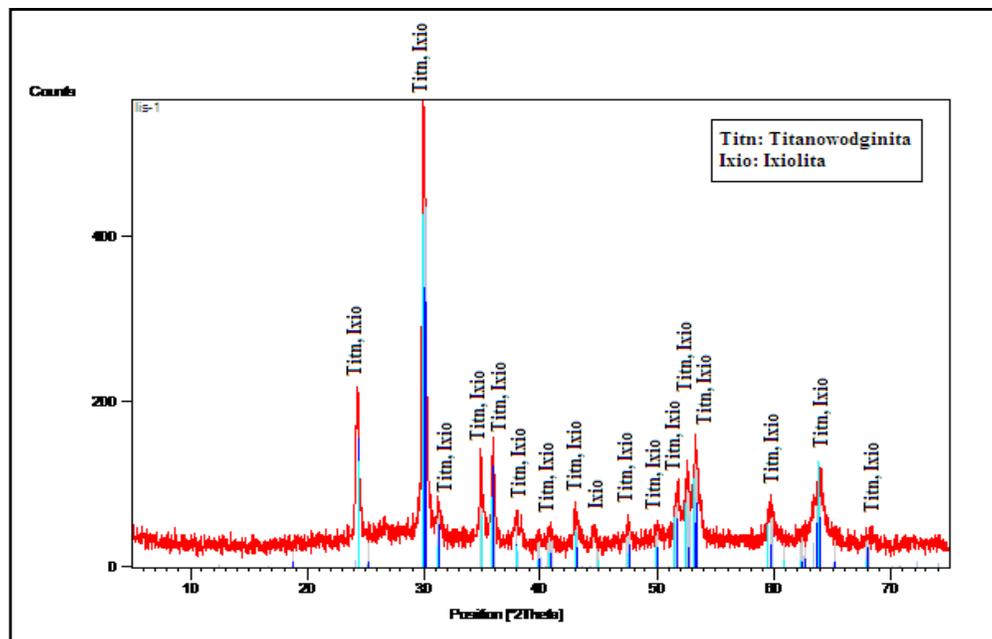
Por medio del análisis de DRX se determinaron de forma cualitativa las fases mineralógicas que componen las muestras Alemania, Aurora y Lis-1, como se representan en las Figuras 1, 2 y 3, respectivamente.



**Figura 1.** Difractograma de la muestra Alemania con sus respectivas fases identificadas.



**Figura 2.** Difractograma de la muestra Aurora con sus respectivas fases identificadas.



**Figura 3.** Difractograma de la muestra Lis-1 con sus respectivas fases identificadas.

En el difractograma de la muestra Alemania (Figura 1) se observan que las reflexiones de difracción  $hkl$  corresponden principalmente a la titanowodginita de fórmula química  $[(Ta, Mn, Ti)_2O_8]$ ; (ICDD PDF # 00-047-1793), otra fase identificada es la del mineral de ixiolita  $[(Ta, Fe,$

Sn, Nb, Mn, Ti)O<sub>2</sub>]; (ICDD PDF # 00-015-0733)) y en menor proporción se encuentran presentes fases minerales de casiterita (SnO<sub>2</sub>); (ICDD PDF # 01-077-0450), circón o silicato de circonio (ZrSiO<sub>4</sub>); (ICDD PDF # 00-012-0251) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>); (ICDD PDF # 01-083-2470). De acuerdo al difractograma de la muestra Aurora (Figura 2) se determinó que la muestra está constituida principalmente por la fase mineral ixiolita y en menor grado por ferrocolumbita [(Fe,Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (ICDD PDF # 01-080-22-43). Por último, en la Figura 3 se observa el difractograma de la muestra identificada como Lis-1 en el cual se aprecia que las fases minerales predominantes son la titanowodginita y la ixiolita.

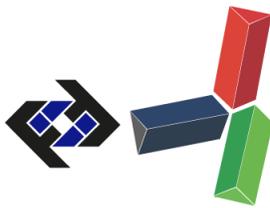
#### *Análisis Cuantitativo mediante Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (FRX-ED)*

Los resultados del análisis químico por FRX-ED mostrados en la Tabla 1 respaldan la caracterización mineralógica realizada por la técnica DRX. En ella se confirma que el significativo contenido de titanio, estaño, manganeso y hierro en la muestra Alemania se atribuye a las fases mineralógicas titanowodginita e ixiolita. El contenido de cuarzo se confirmó por la cuantificación de Si. Sin embargo, no fue posible detectar circonio, el cual según los resultados de DRX, está en forma de silicato. Esta incongruencia se debe posiblemente a que el circonio se encuentra por debajo del límite de cuantificación del equipo. El otro elemento mayoritario que fue posible cuantificar por FRX-ED es el wolframio, pero en el difractograma no se encontró ninguna reflexión asociada a fases mineralógicas que contengan este elemento químico en el coltán, esto puede ser a causa de su bajo contenido que limita su detección por DRX.

**Tabla 1.** Resultados del análisis químico mediante FRX-ED.

Óxidos (%)	Muestras		
	Alemania	Aurora	Lis-1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,18 ± 0,18	24,16 ± 0,04	45,30 ± 0,27
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,76 ± 0,09	42,97 ± 0,18	15,89 ± 0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5 ± 0,05	14,25 ± 0,03	12,83 ± 0,002
TiO <sub>2</sub>	14,77 ± 0,08	2,3 ± 0,02	2,49 ± 0,04
SnO <sub>2</sub>	10,02 ± 0,07	0,58 ± 0,006	0,79 ± 0,08
MnO <sub>2</sub>	4,50 ± 0,03	9,74 ± 0,008	12,83 ± 0,05
ZrO <sub>2</sub>	< LC	< LC	3,6 ± 0,31
WO <sub>3</sub>	1,1 ± 0,04	0,26 ± 0,05	5,16 ± 0,06
SiO <sub>2</sub>	9,30 ± 0,53	7,1 ± 0,27	10,72 ± 0,25
<b>Total</b>	<b>100,24</b>	<b>101,45</b>	<b>109,61</b>
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>2,91</b>	<b>0,56</b>	<b>2,85</b>

< LC: menor al límite de cuantificación.



Los resultados correspondientes a la muestra Aurora mostraron que la misma está constituida principalmente por niobio, confirmando la existencia de fases ricas de este elemento como lo son la ixiolita y la ferrocolumbita. En cuanto al contenido de tántalo se puede considerar alto. Sin embargo, es inferior al encontrado en las muestras Alemania y Lis 1. De igual forma se comprobó la existencia de hierro, manganeso, silicio, titanio, estaño y wolframio. Estos elementos son característicos en este tipo de mineral. En la muestra Aurora tampoco fue posible cuantificar el circonio, por las razones antes descritas. Finalmente, de acuerdo al análisis por DRX, la muestra Lis-1 está constituida por titanowodginita e ixiolita. En la Tabla 1 se observa que esta muestra posee una alta proporción de Mn, Fe y Si, con contenidos bajos de Sn y Ti. Es necesario resaltar que esta muestra posee la mayor cantidad de Zr y W. Sin embargo, al comparar este resultado con los de DRX, se observa que no hay correspondencia entre los mismos ya que en el difractograma de la muestra Lis 1 no se aprecian fases mineralógicas que contengan estos elementos.

El otro aspecto evaluado es la relación de  $Ta_2O_5/Nb_2O_5$ , la cual resultó cercana a 3 para la muestra Alemania y Lis -1, y menor a 0,60 para la muestra Aurora. Este parámetro demostró que las muestras Alemania y Lis -1 son de mayor interés desde un punto de vista comercial.

Los resultados obtenidos mediante la técnica analítica de FRX-ED son muy precisos para los óxidos presentes en las muestras, lo cual está indicado por la desviación estándar de cada uno de los valores mostrados en la Tabla 1, demostrando así la reproducibilidad de los mismos.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a la caracterización mineralógica por la técnica DRX realizada en este estudio las muestras de mineral Alemania y Lis -1, provenientes de las zonas del área metalogénica El Burro–Aguamena y Parguaza, están asociadas principalmente a la ixiolita (asociación de la casiterita con tantalita–columbita), mientras que en la muestra Aurora se determinó la presencia de la casiterita asociada con columbita- tantalita. Estas muestras podrían denominarse coltán por pertenecer a una de las variaciones en la que puede presentarse la fase mineralógica de la columbita–tantalita. Estos minerales también se encuentran asociados a la casiterita, al cuarzo y a elementos relacionados con el titanio.

Mediante la técnica FRX–ED, usando patrones de óxidos sintéticos puros, es posible determinar cuantitativamente el contenido de elementos mayoritarios en minerales con alto contenido de niobio y tántalo (coltán), de forma precisa y reproducible.

La técnica FRX–ED utilizada para la caracterización y cuantificación de muestras minerales con alto contenido de Nb y Ta, es la metodología más amigable con el medio ambiente, ya que no requiere la disolución de las muestras utilizando el perjudicial HF, que es el único ácido que disuelve minerales que contienen niobio y tántalo. Además, el tiempo de análisis se reduce considerablemente comparado con otras técnicas que requieren la disolución de las muestras y que podrían tardar horas e incluso días.

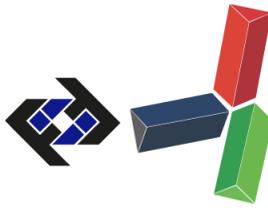
## REFERENCIAS

### SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación. Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Telf.: +58 212-605 1644| <http://www.ing.ucv.ve>



**JIFI2018**  
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN  
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

- [1] Velazco, E. J., Amundaraín, M. G., Prin, J. L., Hernández, P. R., Rojas de Astudillo, L. (2016). Caracterización de Muestras Minerales de Niobio y Tantalio del Sector Los Gallitos del Municipio Cedeño, Estado Bolívar, Venezuela. EQUILIBRIUM, 65-80.
- [2] Ausburger, M. S., Pedregosa, J. C., Sosa, G. M. (2000). Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Assessment of Order-Disorder in Oxide Minerals (Mn/Fe)(Nb/Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Revista de la Sociedad Química de México, 151-154.
- [3] Centro de Estudios Internacionales del Tantalio y el Niobio (TIC). (Agosto 2018) <http://tanb.org/>
- [4] Melcher F., S. M.-K. (Marzo 2016). Ore Geology Reviews. Mineralogical and chemical evolution of tantalum-(niobium-tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. Germany: SGA News.
- [5] Ministerio del Poder Popular para las Industrias Básicas y Minería. (2004). "Coltán, el oro azul". Paréntesis, Análisis y Reflexiones Sectoriales. 4ta Edición.
- [6] Aarden, H. M., Davidson, M. (1977). Recursos Minerales (yacimientos metálicos y no metálicos, geoquímica, geofísica prospectiva y sensores remotos) Memorias V Congreso Geológico Venezolano. Minerales de estaño, niobio, tantalio y titanio en la zona del Caño Aguamena, Estado Bolívar, analizados con microsonda de electrones (919–940). Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos.
- [7] Tantalum (Marzo 2018) de <http://tanb.org.tantalum>

**SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.**

Coordinación de Investigación. Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Telf.: +58 212-605 1644| <http://www.ing.ucv.ve>