

Mineralogía, composición y procesos formadores de filosilicatos de Ni en lateritas niquelíferas (serpentina-Ni y garnieritas): EMP, MET y espectroscopía Raman

Cristina Villanova-de-Benavent (1*), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

* corresponding author: cvillanovadb@ub.edu

Palabras Clave: lateritas, Ni, Co, filosilicatos, garnieritas. **Key Words:** laterites, Ni, Co, phyllosilicates, garnierites.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de lateritas niquelíferas contienen importantes reservas de Ni, y recientemente han superado a los sulfuros magmáticos como la principal fuente de este metal (McRae, 2018). Además, actualmente están siendo considerados como posibles fuentes no convencionales de elementos críticos como cobalto, escandio y elementos del grupo del platino (EGP) (Aiglsperger et al., 2016). Se forman mediante meteorización química de rocas ultramáficas sometidas a condiciones de temperatura y precipitación típicas de latitudes tropicales y subtropicales (p. ej., Freyssinet, 2005). Durante la meteorización, los elementos más solubles son lixiviados del protolito ultramáfico (principalmente formado por olivino, piroxeno y serpentinas), y los menos móviles son acumulados en una serie de horizontes del perfil laterítico. El horizonte saprolítico se encuentra inmediatamente por encima del protolito, y está formado mayoritariamente por serpentina rica en Ni (<1 wt.% NiO; la principal mena de Ni en los yacimientos de tipo silicato hidratado) y en menor medida, garnieritas (2-40 wt.% NiO). Las garnieritas son un grupo de filosilicatos de Mg y Ni, mayormente serpentinas, talco, sepiolita, clorita y/o esmectita de color verde, de grano fino y baja cristalinidad, a menudo en forma de mezclas a nanoescala (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluidas). Suprayacente al horizonte saprolítico, está el horizonte limonítico (laterita *sensu stricto*), que consiste en oxihidróxidos de Ni (sobre todo goethita, la principal mena de Ni en los yacimientos de tipo óxido) (p. ej., Butt & Cluzel, 2013).

Una de las principales reservas de lateritas niquelíferas de tipo silicato hidratado en la región del Caribe se encuentra en el distrito minero de Falcondo, en la República Dominicana. Con el objetivo de estudiar la variedad composicional y textural de las menas de Ni en Falcondo, y avanzar en el conocimiento de los procesos supergénicos de formación de dichas menas, los distintos tipos de garnieritas y las serpentinas niquelíferas muestreadas fueron analizadas mediante difracción de polvo de rayos X (DRX), microscopio electrónico de barrido (MER), microsonda electrónica (EMP), microscopio electrónico de transmisión (MET) y espectroscopía Raman (Villanova-de-Benavent et al., 2014; 2016; 2019).

CONTEXTO GEOLÓGICO

El distrito minero de Falcondo está formado por una serie de depósitos de lateritas niquelíferas situados en el cinturón peridotítico de Loma Caribe, de unos 95 km de largo por unos 4-5 km de ancho, de edad Mesozoica (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluidas). Las peridotitas de Loma Caribe son principalmente harzburgitas, formadas en el manto superior, bajo una litosfera oceánica en una zona de suprasubducción (Lewis et al., 2006). Dichas peridotitas fueron serpentinizadas por reacción con el agua oceánica, antes de su emplazamiento crustal actual, que empezó en el Albiense, y finalmente fueron exhumadas y expuestas a meteorización desde el Mioceno (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluidas).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En base a los datos de XRD de polvo, las garnieritas más abundantes en Falcondo son en realidad mezclas con proporciones variables de minerales del grupo de la serpentina y un mineral con estructura de talco con agua

adicional (denominados garnierita de “tipo talco” o kerolita-pimelita en la literatura). Esto es coherente con los espectros Raman, con bandas características de las serpentinas ($\sim 230, 345, 385, 685 \text{ cm}^{-1}$) y del talco ($\sim 190, 675 \text{ cm}^{-1}$).

Los análisis obtenidos mediante EMP definen un amplio rango de composiciones entre serpentina $[(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ y kerolita-pimelita $[(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, y entre los componentes ricos en Mg y en Ni. Esto es debido a que se trata de mezclas a escala nanométrica, donde las partículas de serpentina y kerolita-pimelita que las componen son mucho más pequeñas que el haz de la microsonda; y fue confirmado mediante imágenes de alta resolución obtenidas con MET. Estas imágenes revelaron que la fracción de serpentina está formada por una gran variedad de especies minerales y texturas: serpentina poligonal con 30 sectores, tubos de crisotilo huecos y lamelas cortas de lizardita, con espaciados de 7 Å, siempre coexistiendo con lamelas cortas de kerolita-pimelita, con un espaciado de unos 10 Å. La presencia de crisotilo fue confirmada por una banda Raman en la región alta del espectro.

Los datos de EMP permitieron calcular la fracción de talco (proporción relativa de garnierita de “tipo talco” respecto a la serpentina), mediante la ecuación $X_{tlc} = 1.5 \times \frac{\sum_{tetra}}{\sum_{octa}} - 1$, donde \sum_{tetra} y \sum_{octa} son la suma de los átomos por unidad de fórmula de los cationes que ocupan las posiciones tetraédrica y octaédrica, respectivamente. Dicha fracción de talco indica que las garnieritas con mayor contenido en Ni son las que tienen mayor fracción de talco. Esto es coherente con los datos composicionales de MET (mediante espectrómetro de dispersión de energías, EDS), que indican que las partículas de kerolita-pimelita son más ricas en Ni que las serpentinas (poligonal, crisotilo y lizardita) que las acompañan. Finalmente, las imágenes de MET de alta resolución revelan que las lamelas de kerolita-pimelita reemplazan las partículas de serpentina por zonas de debilidad, como por ejemplo, en los núcleos, los bordes y los contactos entre sectores de la serpentina poligonal.

Además, cabe destacar que el distrito minero de Falcondo es la localidad tipo de la falcondoita, el equivalente niquelífero de la sepiolita (Tauler et al., 2009).

CONCLUSIONES

Los resultados indican que las garnieritas, en el distrito de Falcondo, precipitaron de un fluido acuoso saturado en Ni, con un enriquecimiento progresivo en Ni y Si (porque la kerolita-pimelita es más rica en Si que los minerales del grupo de las serpentinas), coherente con Galí et al. (2012), en un ambiente oxidado y a temperatura ambiente.

REFERENCIAS

- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A. (2016): Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **73**, 127-147.
- Butt, C.R.M., Cluzel, D. (2013): Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, **9**, 123-128.
- Freyssinet, Ph., Butt, C.R.M., Morris, R.C. (2005): Ore-forming processes related to lateritic weathering. *Econ. Geol.*, **100th Anniv. Vol.**, 681-722.
- Galí, S., Soler, J.M., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Cama, J., Tauler, E. (2012): Ni-enrichment and stability of Al-free garnierite solid-solutions: a thermodynamic approach. *Clay. Clay Miner.*, **60**, 121-135.
- Lewis, J.F., Draper, G., Proenza, J.A., Espaillet, J., Jiménez, J. (2006): Ophiolite-related ultramafic rocks (serpentinites) in the Caribbean Region: a review of their occurrence, composition, origin, emplacement and Ni-laterite soils formation. *Geol. Acta*, **4**, 237-263.
- McRae, M. (2018): Nickel. USGS mineral commodity summaries, 112-113.
- Tauler, E., Lewis, J.F., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Domènech, C., Gallardo, T., Longo, F., Galí, S. (2017): Discovery of Ni-smectite-rich saprolite at Loma Ortega, Falcondo mining district (Dominican Republic): geochemistry and mineralogy of an unusual case of “hybrid hydrous Mg silicate – clay silicate” type Ni-laterite. *Miner. Deposita*, **52**, 1011-1030.
- Villanova-de-Benavent, C., Nieto, F., Viti, C., Proenza, J.A., Galí, S., Roqué-Rosell, J. (2016): Ni-Phyllosilicates (Garnierites) from tgghe Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic): mineralogy, Nanotextures and formation mechanisms by HRTEM and AEM. *Am. Miner.*, **101**, 1460-1473.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J.F., Longo, F. (2014): Garnierites and Garnierites: textures, mineralogy and geochemistry of Garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 91-109.

Villanova-de-Benavent, C., Jawhari, T., Roqué-Rosell, J., Galí, S., Proenza, J.A., (2019): Ni-bearing phyllosilicates (“garnierites”): New insights from thermal analysis, μ Raman and IR spectroscopy. *Appl. Clay Sci.*, **175**, 47-66.