# Mineralogía y Geoquímica de Ni, Co, EGP, Sc, REE en Yacimientos Lateríticos

/ JOAQUÍN A. PROENZA (1\*)

(1) Departament de Cristal-lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona

# INTRODUCCIÓN

Las lateritas niguelíferas son materiales regolíticos derivados de rocas ultramáficas ricas en olivino que contienen reservas económicamente explotables de Ni y, generalmente, Co. Los yacimientos lateríticos de Ni-Co producen actualmente alrededor del 40% del Ni mundial y contienen aproximadamente el 70% de las reservas (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005; Mudd, 2010; Marsh & Anderson, 2011). Asimismo, las lateritas representan una fuente de obtención de Co de importancia mundial (Llorca, 1993), con leyes que alcanzan hasta 0,84 % CoO (Lambiv Dzemua et al., 2013).

Los perfiles de meteorización lateríticos se caracterizan, típicamente, por contener una zona más superficial limonítica (laterita ss; Fig. 1A) muy rica en óxidos e hidróxidos de hierro v pobre en sílice. La limonita suele tener una zona especialmente rica en hierro (ferricreta o iron-cap) en la parte superior. De la zona limonítica se pasa en profundidad a una saprolita (zona de roca alterada rica en filosilicatos donde se preserva la textura de la roca madre o protolito; Fig. 1B) y finalmente a la roca madre. Cabe destacar que la terminología utilizada para designar las diferentes zonas del perfil es muy variada y no existe un consenso general. Por ejemplo, el término saprolita se utiliza también para referirse a la parte del perfil rica en silicatos, y es equivalente a los términos "soft saprolite" o "saprolite grossière". La zona de la limonita inferior que suele contener valores altos de Co también se conoce como "yellow-red limonite", "ferruginous saprolite", "fine saprolite", "ferralite", u ocres estructurales finales. Para designar la zona de la limonita superior pobre en Co también se utilizan los términos "red-yellow laterite", "plasmic horizon", "terres rouges", ocres inestructurales con perdigones (véase Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010).



B) fig 1. A) Zona limonitica (laterita ss) constituida principalmente por goethita y hematites. B) Zona saprolítica dominada por serpentina, serpentina rica en Ni y "garnieritas".

Mayoritariamente, los perfiles de meteorización se desarrollan in situ, y pueden ser completos, en los cuales se reconocen todos los horizontes, o incompletos, donde algún horizonte puede estar ausente, producto de la mecánica. Asimismo, erosión los perfiles pueden ser más complejos, a causa de la erosión, sedimentación y de procesos que favorecen la formación de depósitos transportados ("lateritas redepositadas"). Finalmente, algunos depósitos sedimentarios pueden ser enterrados, litificados, plegados y metamorfizados (Golightly, 2010).

En esta contribución se intenta resumir

los principales avances alcanzados en el conocimiento de la mineralogía y geoquímica del Ni, Co, elementos del grupo del platino (EGP), elementos de tierras raras (REE) y Sc en lateritas derivadas de rocas ultramáficas.

# CLASIFICACIÓN DE LOS DEPÓSITOS LATERITICOS

De acuerdo con la mineralogía de la mena predominante, los depósitos laterítico de Ni-Co se clasifican en tres grandes tipos (Fig. 2; Brand et al., 1998; Elias, 2002; Gleeson et al., 2003; Freyssinnet et al., 2005):

i) Depósitos de tipo silicato hidratado: son los que tienen la mayor ley de Ni de los tres tipos de depósitos lateríticos. La mena está constituida por silicatos hidratados de Mg-Ni (serpentina niquelífera y "garnieritas", Fig. 3). La mineralización se encuentra en la parte inferior del horizonte saprolítico. Los depósitos de tipo silicato hidratado se forman cuando el levantamiento tectónico es continuo y el nivel freático se mantiene bajo en el perfil. En esta situación, la meteorización de las rocas ultramáficas durante largos periodos de tiempo puede dar lugar al desarrollo de un importante horizonte saprolítico. Ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo silicato hidratado son: Koniambo (Nueva Caledonia). Sorowako (Indonesia), Cerro Matoso (Colombia) y Falcondo (República Dominicana).

ii) Depósitos de tipo óxido: el Ni está asociado a oxi-hidróxidos de hierro, principalmente goethita. La mineralización económica se localiza en la parte alta del horizonte saprolítico (saprolita ferruginosa) y en la parte inferior del horizonte limonítico (limonita amarilla). Excelentes ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo óxido se pueden encontrar en Moa (Cuba oriental), Goro (Nueva Caledonia), Cawse (Australia) y Sampala (Indonesia).



**fig 2.** Principales tipos de depósitos lateríticos de Ni-Co. Modificado de Brand et al. (1998), Gleeson et al. (2003), Freyssinnet et al. (2005).

iii) Depósitos de tipo arcilla: estos depósitos albergan alrededor del 10% de las reservas mundiales de Ni en lateritas. El níquel se acumula en esmectitas (nontronitas y saponitas), comúnmente en las partes altas de la saprolita y en la parte inferior del horizonte limonítico (zona de transición entre la limonita y la saprolita). En estos depósitos, la sílice ha sido sólo parcialmente lixiviada del perfil de meteorización. Buenos ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo arcilla son Murrin Murrin (Australia occidental) y Meseta de San Felipe (Camagüey, Cuba).

Aun siendo ésta la clasificación más utilizada actualmente, presenta importantes limitaciones. Su sobresimplificación conlleva la no inclusión de toda la casuística presente en los perfiles lateríticos (Golightly, 2010). En particular, la de aquellos depósitos donde la mena puede estar localizada tanto en la zona limonítica como la saprolítica (e.g. Goro en Nueva Caledonia, Yamanigüey en Cuba).

# FACTORES QUE CONTROLAN LA FORMACIÓN DE LAS LATERITAS NIQUELÍFERAS

Los principales factores que controlan la formación de las lateritas niquelíferas son la composición del protolito, el contexto tectónico, la topografía y geomorfología, el clima y la tasa de meteorización (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005; Golightly, 1981, 2010).

# Protolito (Roca Madre)

Las lateritas niquelíferas se pueden desarrollar а partir de rocas ultramáficas ricas forsterita en formadas en diferentes ambientes tectónicos (ofiolitas, complejos ígneos estratificados, komatíitas, complejos tipo Alaska, complejos alcalinos). Estos protolitos tienen contenidos de Ni entre 0.2 y 0.4 % en peso. De todos ello, el principal tipo de roca madre de los depósitos lateríticos de Ni son las peridotitas ofiolíticas, en las que predominan harzburgitas y dunitas con diferentes grados de serpentinización. El grado de serpentinización del protolito tiene un control importante sobre la formación de los yacimientos lateríticos de Ni-Co. A mayor grado de serpentinización del protolito, mayor es el espesor del horizonte saprolítico. En cambio, las peridotitas con menor grado de serpentinización tienden a formar depósitos tipo óxidos, con un horizonte saprolítico de escaso espesor (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005).

#### Topografía

La topografía influye directamente sobre las condiciones de drenaje, la posición del nivel freático y la tasa de

erosión. Son necesarias pendientes inferiores a 20° para conservar los En zonas suelos lateríticos. de pendientes pronunciadas, la infiltración es escasa y gran parte del agua discurre en forma de escorrentía superficial. favoreciendo la meteorización física y la erosión. Así, las zonas elevadas permiten un buen drenaje que facilita la eliminación del material disuelto. En estas zonas topográficamente más altas el nivel freático se mantiene bajo en el perfil (nivel freático profundo), siendo favorables para la formación de depósitos tipo silicato hidratado que contienen importantes acumulaciones supergénicas de Ni en la partes profundas del horizonte saprolítico (Gleeson et al., 2003; Freyssinnet et al., 2005; Golightly, 2010).

En cambio, en zonas caracterizadas por un relieve suave el drenaje es limitado y la posición del nivel freático alta. Un nivel freático alto, muy cerca de la superficie, implica que gran parte de las rocas están en contacto con el agua y reciban un menor suministro de oxígeno. En estas condiciones el flujo reducido de agua aminora las tasas de lixiviación y la extracción de las soluciones meteóricas, favoreciendo una concentración de Ni mayoritariamente residual. Si en el substrato hay un predominio de dunita, estas condiciones escaso drenaje favorecen la de formación de depósitos tipo óxido. Alternativamente, si el protolito es una peridotita rica en piroxenos, las condiciones de drenaje limitado y una posición alta del nivel freático puede dar lugar a la formación de depósitos de baja ley tipo arcilla (Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010).

# Clima

Las lateritas niquelíferas se forman predominantemente en climas tropicales húmedo y de sabana. Las temperaturas cálidas y las fuertes lluvias, combinadas con una alta actividad biogénica, favorecen la meteorización química necesaria para formar los perfiles lateríticos (véase Golightly, 2010).

#### Tasas de Meteorización

Los cálculos de balance de masa indican tasas de meteorización de entre 5 y 50 mm cada 1000 años, con un promedio de 20 mm cada 1000 años. A partir de estos resultados, el perfil laterítico se podría desarrollar durante 1 a 6 millones de años (Nahon and Tardy,

1992). En el caso de las lateritas de Nueva Caledonia, Trescases (1975) estimó una tasa de lateritización entre 140 y 125 m en 1 millón de años para zonas montañosas y al menos un orden de magnitud inferior para zonas de mesetas. En el caso de las zonas montañosas la mayor tasa de lateritización compensada es parcialmente por una mayor tasa de erosión.

Por otro lado, Golightly (1981) estimó que para formar la mena saprolítica es necesario meteorizar entre 20 y 100 metros de peridotitas, y que el proceso puede ser alcanzado en aproximadamente 1 millón de años.

Resultados de la modelización de los depósitos lateríticos tipo óxido de Punta Gorda (distrito de Moa Bay, Cuba) indican que la formación de los perfiles de meteorización, de unos 35 m, puede darse en un margen de unos 10 En millones de años. estas modelizaciones, realizadas con el código PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013), se observó que la porosidad era un parámetro importante en el control del grosor y de la profundidad de los diferentes horizontes del perfil laterítico (Domènech et al., 2014). Con el objetivo de poder cuantificar mejor esta influencia, se ha utilizado el código de transporte reactivo CRUNCH (Steefel, 2009), que modifica la porosidad del sistema en función de la disolución y precipitación de los diferentes minerales. Los resultados preliminares muestran el incremento de porosidad hacia las partes superiores (hasta 60%) del perfil y cómo este proceso acelera la laterización reduciendo el tiempo necesario para la formación del perfil hasta los 105-106 años (Domènech et al., en preparación).

#### GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

#### Níquel

# Horizonte Limonítico (Laterita s.s)

En la zona limonítica, el Ni está asociado principalmente a goethita y, en menor medida, a óxidos e hidróxidos de Mn (Gleeson et al., 2003). Goethita y hematites, son las fases mayoritarias en la zona limonítica. En algunos casos, la goethita puede coexistir con la lizardita y maghemita en el horizonte saprolítico superior. El volumen de la celda de la goethita resulta siempre algo inferior al valor teórico de 138.37 Å debido a la sustitución de Fe por Al (hasta un 17 %

atómico) (Galí et al., 2007). En la parte superior del perfil, en la zona limonítica, la goethita presenta un color amarilloprogresivamente marrón У es reemplazada por hematites de color rojo-marrón (deshidroxilización de la goethita). Este cambio de color queda terminología reflejado en la comúnmente usada como yellow limonite y red limonite para los niveles inferiores y superiores de la zona limonítica respectivamente. Esta transformación de goethita a hematites provoca una pérdida de Ni ya que la hematites no puede acomodar en su estructura el Ni contenido en la goethita.

La goethita masiva, formadas a partir de olivino con contenidos de 0.3 % de Ni, pueden llegar a contener un 1.5 % de Ni (Elias, 2002). En los depósitos lateríticos de Cuba Oriental (Moa Bay), la goethita puede contener hasta 4.5 % en peso de NiO y la maghemita también es rica en Ni (1.8≤Ni0≤8.1 % en peso) (Proenza et al., 2003, 2007). El Ni en la goethita puede estar en solución sólida, como una fase independiente o adsorbido en la superficie. La sustitución isomórfica del Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la goethita ha sido sugerida a partir de estudios con EXAFS (Carvalho-e-Silva et al., 2003). Esta sustitución de Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la de la estructura goethita está localmente balanceada la por substitución de OH- por O2- (Singh et al., 2002). Manceau et al. (2000) han documentado que hasta el 75% del Fe en la estructura de la goethita puede estar sustituido por Ni, quedando el resto asociado con la estructura de la asbolana. Por otra parte, Trivedi y Axe (2001) han demostrado la alta capacidad de adsorción de Ni en la superficie de la goethita. Estudios mediante micro-EXAFS, utilizando radiación sincrotrón, en goethita de depósitos de tipo óxido de Cuba demuestran que una parte del Ni no está en la estructura cristalina sino adsorbido (Roqué-Rosell et al., 2008; 2010).

Finalmente, en la zona limonítica el Ni también puede estar incorporado en asbolanas. Se han descrito oxihidróxidos de Mn con contenidos de Ni superiores al 10% (Elias et al., 1981; Roque-Rosell et al., 2010).

### Horizonte Saprolítico

La zona saprolítica está compuesta principalmente por silicatos hidratados de Mg. El radio iónico de Ni<sup>2+</sup> es similar al del Mg<sup>2+</sup>, lo que favorece la

sustitución de Ni en silicatos de Mg (Gaudin et al., 2004). Los principales minerales portadores de Ni son la lizardita-niquelífera [(Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], y las "garnieritas".

La serpentina niquelífera (hasta 5% en peso de NiO) se corresponde con una segunda generación de serpentina formada en condiciones supergénicas. La serpentina primaria (hidrotermal, premeteorización) es estable en la base del perfil. Sin embargo, en presencia de soluciones muy ricas en Ni, la lizardita primaria se transforma a una lizardita (rica en Ni) de segunda generación, favorecida por la alta estabilidad de los cationes de Ni<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica (Burns, 1970).

Los geólogos de minas utilizan el término "garnieritas" para referirse a los minerales de color verde ricos en Ni (silicatos hidratados de Mg-Ni) que aparecen mayoritariamente en la parte inferior del horizonte saprolítico en muchos depósitos lateríticos de Ni (Fig. 3). Las "garnieritas" se localizan predominantemente como relleno de fracturas o como revestimiento pelicular de los componentes saprolíticos en la parte inferior del perfil laterítico (Fig. 3). Las "garnieritas", son una de las principales menas de Ni, con contenidos de NiO de hasta un 50 % en peso (Pelletier, 1996; Villanova-de-Benavent et al., 2014). Sin embargo, la "garnierita" no está reconocida por la IMA como una especie mineral, porque consisten en fases minerales poco cristalinas y que comúnmente se presentan en forma de mezclas de varios filosilicatos, con estructuras de talco, serpentina, sepiolita, clorita y esmectita (Brindley et al., 1979; Gleeson et al., 2003; Wells et al., 2009; Tauler et al., 2009; Galí et al., 2012; Vilanova-de-Benavent et al., 2014).

En las "garnieritas" todos estos silicatos hidratados frecuentemente aparecen como intercrecimientos de tamaño de grano muy fino. Sin embargo, los componentes de la mezcla pueden ser identificados correctamente o, como mínimo, se pueden calcular las fracciones molares de las diversas fases. Por ejemplo, en el yacimiento Falcondo en la República Dominicana, las garnieritas se componen de hasta 3 fases (Proenza et al., 2008; Tauler et al., 2009; Galí et al., 2012; Villanova-de-Benavent et al., 2014):

i) Serpentina (lizardita-népouita y crisotilo-pecoraita).

ii) Talco hidratado (kerolita-pimelita).

iii) Sepiolita (sepiolita-falcondoita).



**Ing S.** A) caniferitas en la parte interior del horizonte saprolítico del yacimiento Falcondo en República Dominicana. B) muestra de "garnierita" de tipo talco hidratado (kerolita-pimelita) rodeando fragmentos de saprolíta. C) imagen de SEM-BSE mostrando las texturas coloformes típicas de las "garnieritas" de tipo talco hidratado. Leyenda: kerolita (Ker), pimelita (Pim).

El principal parámetro que controla la precipitación de las diferentes fases es la actividad de SiO<sub>2</sub>, siendo las primeras en precipitar las del grupo de la serpentina, seguidas por el talco hidratado y finalmente la sepiolita (Galí et al., 2012).

En las mismas "garnieritas" de Falcondo se han encontrado,

mediante MET, tres tipos estructurales de serpentina. El primer tipo se caracteriza por el desarrollo de grandes fibras en sectores, con un ángulo de 24° entre planos reticulares adyacentes (001), y se denomina serpentina poligonal. El segundo tipo se desarrolla en fibras cilíndricas cortas (crisotilo), y el tercero forma láminas de lizardita. Por otro lado, el talco hidratado se encuentra en forma de pequeñas fibras superpuestas con espaciados basales cerca de 9,5 Å, muy poco cristalinas que coexisten con las serpentinas (aunque la DRX no las detecte, son observadas mediante MET de alta resolución), y llegan a constituir la totalidad de algunas muestras de "garnieritas" (Villanova-de-Benavent et al., 2011).

Los datos composicionales obtenidos mediante EMPA y AEM indican que el contenido en Ni es mayor en las garnieritas de tipo talco hidratado que en las de tipo serpentina. Estos filosilicatos de Mg-Ni forman soluciones sólidas que se extienden desde los miembros ricos en Mg hasta los ricos en Ni (Brindley et al., 1979; Gleeson et al., 2003; Tauler et al., 2009; Wells et al., 2009; Villanova-de-Benavent et al., 2011, 2014). Los resultados de EXAFS indican que los filosilicatos de Ni forman una solución sólida heterogénea, en la cual los átomos de Ni se acumulan formando clusters (Manceau, 1990; Manceau, et al., 2000; Roqué-Rosell et al., 2015).

La formación de las garnieritas es el resultado de la evolución ("maduración") del perfil de meteorización. Los principales minerales primarios que contienen Ni son olivino y serpentina. Estas fases son inestables en condiciones lateríticas y el Mg, que es altamente soluble, es eliminado de la parte alta del perfil de meteorización. En cambio, el Fe es oxidado a Fe3+, el cual es muy insoluble y queda fijado inicialmente en la goethita. En un estadio más evolucionado del perfil de meteorización el Ni se libera de la goethita en los horizontes superiores. resultando en una lixiviación continúa de Ni de acuerdo a la reacción (Trescases, 1975; Freyssinet et al., 2005; Dublet et al., 2015):

# $FeOOH(Ni)(OH)_2 + 2H^+ = FeOOH + Ni^{2+} + H_2O$

La solución rica en Ni alcanza la parte baja del perfil y precipita junto con Si y Mg para formar las "garnieritas". En condiciones alcalinas (pH> 7,5) como las que existen en la parte baja del perfil de meteorización, los minerales de las "garnieritas" son los menos solubles, mientras que a pH más ácido, puede precipitar cuarzo. La presencia muy común de cuarzo reemplazando "garnieritas" indica condiciones más ácidas, como resultado del acceso de las aguas meteóricas superficiales a las partes profundas del perfil (Golightly, 1981).

#### Horizonte Esmectítico

Este horizonte se desarrolla, cuando la sílice ha sido lixiviada del perfil de meteorización sólo parcialmente, entre la zona saprolítica y la limonítica y da lugar a los depósitos de tipo arcilla. Una parte de la sílice liberada de los silicatos primarios queda fijada en minerales del grupo de la arcilla y otra queda como sílice libre. Las principales menas de Ni son saponitas y nontronitas niguelíferas (Brand et al., 1998; Gaudin et al., 2004). EI níquel estos minerales en principalmente se encuentra sustituyendo al Mg y o al Fe en la capa octaédrica, con concentraciones de hasta un 4%.

### Cobalto

En los yacimientos lateríticos todos los materiales negros ricos en Mn. Co y Ni. mayoritariamente amorfos o de muy baja cristalinidad, son comúnmente denominados "asbolanas". Las zonas ricas en Co tienen un color negro con tonalidades azuladas (Fig. 4), y la mineralización se presenta como un revestimiento superficial del material saprolítico y/o limonítico, o como concreciones en diaclasas. Estos productos negros constituyen excelentes guías de la mineralización. Las zonas enriquecidas en Co son el resultado de la concentración supergénica, ya que este elemento sólo se encuentra como trazas en los silicatos y óxidos de las rocas ultramáficas no lateritizadas. Estas mineralizaciones son mayoritarias en los depósitos lateríticos de tipo óxido, aunque también están presentes en el tipo silicato hidratado. Los mayores contenidos de Co en el perfil laterítico se localizan predominantemente en la zona de transición entre el horizonte saprolítico y el limonítico, aunque también se han descrito concentraciones importantes hacia la parte alta del horizonte limonítico (Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993; Labrador et al., 2007; Roqué-Rosell et al., 2010).

Las principales fases minerales de Mn que contienen Ni y Co son litioforita [(Al,Li)Mn<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], asbolana [(Co,Ni)<sub>1-</sub> y(Mn<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2-2y</sub>+2x.nH<sub>2</sub>O], productos intermedios entre litioforita y asbolana y otros oxihidróxidos de muy baja cristalinidad. Todas estas fases de Mn suelen estar íntimamente intercrecidas con óxidos de Fe (Freyssinet et al., 2005). Los contenidos de CoO alcanzan valores de hasta 10 % en peso y hasta 15% en NiO (Llorca, 1993). Sin embargo, estudios en los depósitos de Cuba Oriental (Roqué-Rosell et al., 2010) han puesto de manifiesto que la litioforita puede contener hasta un 13% de CoO y que los productos intermedios entre litioforita y asbolana llegan a contener hasta 22% de NiO. Estas fases, con composiciones intermedias entre la litioforita y la asbolana ("asbolanlithiophorite intermediate minerals", de acuerdo con la terminología utilizada por Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993) son importantes fuentes de Co en las lateritas. Así, la mineralogía de las fases de Mn sigue la siguiente secuencia, desde el horizonte saprolítico (pH ~8) al limonítico (pH ~6): heterogenita (CoO.OH) → asbolana rica en Ni → asbolana rica en Co → asbolana-litioforita → litioforita (Llorca, 1993).



fig 4. Mineralización de oxihidróxidos de Mn-Co-Ni (zonas de color negro) en el horizonte limonítico.

La distribución de los minerales de Mn-Co a lo largo del perfil de meteorización es el resultado de las variaciones del Eh y pH a lo largo del perfil. En los perfiles de la República Dominicana, con un gran desarrollo del horizonte saprolítico (pH ~8), hay un predominio de asbolana rica en Ni. En cambio, en los perfiles de Cuba oriental, con un gran desarrollo del horizonte limonítico (pH~6 en la zona de limonita inferior), las fases mayoritarias productos son intermedios entre litioforita y asbolana (Proenza et al., 2010a).

# Elementos del Grupo del Platino (EGP)

Las lateritas desarrolladas sobre rocas ultramáficas pueden estar enriquecidas en EGP y actualmente constituyen un objetivo de exploración (Aiglsperger et al., 2015a, 2015b). Por ejemplo, las

lateritas de Nueva Caledonia (zona de Pirogues) contienen valores Pt de hasta 2 ppm (Augé et al., 1994). Por otra parte, Eliopoulos y Economou-Eliopoulos (2000) encuentran un enriquecimiento en Pt y Pd en las lateritas de Grecia. El Pt alcanza valores de hasta 86 ppb (roca madre < 31 ppb), y el Pd, de hasta 186 ppb (roca madre < 1ppb). Estos autores concluyen que los valores más bajos de EGP se encuentran en la zona de saprolita y los más altos en la limonítica. Resultados similares fueron encontrados en las lateritas de Falcondo en la República Dominicana, donde los contenidos de EGP alcanzan valores de hasta 600 ppb en el horizonte limonítico. El producto final del proceso metalúrgico ("ferroconos") tiene contenidos de EGP superiores a 2 ppm (Aiglsperger et al., 2015a). El proyecto minero Owendale platinum escandio, actualmente en desarrollo en Nueva Gales del Sur (Australia), con recursos estimados de 520000 oz de Pt, probablemente representa uno de los mejores ejemplos de lateritas como objetivo de exploración para EGP (www.platinaresources.com.au/projects <u>/owendale</u>).

La expresión mineralógica de los altos contenidos de EGP presentes en algunos perfiles lateríticos también ha sido identificada. Utilizando la técnica de hidroseparación (www.hslabbarcelona.com) se han encontrado Minerales del Grupo del Platino (MGP) tanto en muestras del horizonte saprolítico como en el limonítico (Fig. 5).

Los principales MGP son fases de Os-Ir-Ni-Fe, Os-Ru y Pt-Ni-Fe, y tienen tamaño de grano de hasta 30 µm (Proenza et al., 2010b; Aiglsperger et al., 2015a, 2015b). Estos resultados indican la existencia de mecanismos de precipitación de MGP en ambiente laterítico, independientemente de la presencia de cuerpos de cromititas en el substrato. De acuerdo a la información disponible, esta asociación constituye la primera descripción de MGP in situ en el horizonte limonítico de un perfil peridotitas laterítico derivado de ofiolíticas.

Evidencias texturales y composicionales, sugieren la neoformación de MGP en el horizonte limonítico de los depósitos lateríticos de Ni-Co. Los resultados indican que los EGP son removilizados a escala local y que se produce un crecimiento *in situ* de los MGP asociado con bioreducción y/o acreción electroquímica (Aiglsperger et al., 2015a).



**fig 5.** Minerales del grupo del platino en los horizontes saprolítico (A) y Limonítico (B) del yacimiento Falcondo en República Dominicana. Leyenda: Cr-espinela (chr), awaruita (aw).

#### Elementos de Tierras Raras (REE) -Escandio

Estos elementos se concentran en el horizonte limonítico de los depósitos lateríticos de Ni y pueden constituir un subproducto del proceso metalúrgico de extracción de Ni-Co. De hecho, actualmente los depósitos de bauxitas y lateritas niquelíferas de son considerados los recursos más prometedores para la producción de Sc (Wang et al., 2011). Por ejemplo, en los perfiles lateríticos del Caribe, el horizonte limonítico está sistemáticamente enriquecido en REE con respecto al substrato peridotítico y al horizonte saprolítico, alcanzando valores máximos de hasta 375 ppm en los depósitos de República Dominicana, arcillosos asociados niveles а (Aiglsperger et al., 2015b). Es evidente que los contenidos de REE en las lateritas niquelíferas son muy bajos si se comparan con los depósitos convencionales de REE (Chakhmouradian & Wall, 2012). Sin embargo, los depósitos lateríticos de Ni-Co pueden ser considerados económicos dado que son relativamente fáciles de explotar (minería a cielo abierto), y de

procesar desde un punto de vista metalúrgico (Simandl, 2014). Además, en estos depósitos las menas tienen la ventaja de que los contenidos en elementos radioactivos son muy bajos.

El horizonte limonítico de los depósitos lateríticos del Caribe, también está sistemáticamente enriquecido en Sc con respecto al horizonte saprolítico, alcanzando valores máximos de hasta 123 ppm en las lateritas de tipo silicato hidratado y 98 ppm en las lateritas de tipo óxido (Aiglsperger et al., 2015b). Tanto en los depósitos lateríticos del Caribe, como en Koniambo en Nueva Caledonia, existe una alta correlación entre los contenidos de Sc y los de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Audet, 2009; Aiglsperger et al., 2015b). Los contenidos de Sc en los depósitos del Caribe son comparables a los de los depósitos australianos. Por ejemplo, los depósitos de Syerston y Lake Innes en Nueva Gales del Sur tienen una ley promedio de 76 ppm y llegan a alcanzar valores de 370 ppm (Wang et al., 2011). El Sc se puede recuperar como un subproducto durante las operaciones de extracción de Ni-Co dado que se lixivia fácilmente con ácido sulfúrico mediante lixiviación ácida a alta presión (HPAL). La recuperación de Sc mediante este proceso es superior al 85 % (Platina resources limited, 2015).

Las fases predominantes de REE descritas en depósitos lateríticos de Ni-Co son cerianita, bastnäsita, monazita, y fases no identificadas de fosfatos de REE y de La–F (Eliopoulos et al., 2014; Aiglsperger et al., 2015b). Además mediante LA-ICP-MS se ha podido demostrar que los oxihidróxidos de Mn-Fe contienen Sc y REE (principalmente LREE). Es ampliamente aceptado que los microorganismos favorecen la acumulación de lantánidos en nódulos de Fe-Mn (Vodyanitskii, 2010 y referencias contenidas en ese artículo).

Nuevas técnicas de extracción y tratamiento de metales, actualmente en desarrollo, pueden conllevar a aumentar considerablemente la importancia de las lateritas niquelíferas como fuentes futuras no convencionales de REE.

# AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido parcialmente financiada por los proyectos CGL2006-07384, CGL2009-10924 y CGL 2012-36263, así como por los proyectos 2009-SGR-444 y 2014-SGR-1661 de la Generalitat de Catalunya. El desarrollo de la investigación ha sido posible gracias a las facilidades prestadas por varias compañías mineras (Falcondo-Xstrata-Ni; Falcondo-Glencore; GlobeStar Mining Corporation) y los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

Mi agradecimiento a todos los miembros del grupo de investigación sobre lateritas niquelíferas de la Universidad de Barcelona (Thomas Cristina Aiglsperger. Domènech, Galí, Salvador Manuel Labrador. Esperanza Tauler, Cristina Villanova-de-Benavent) los cuales son coautores de una parte considerable de los resultados compilados en este texto. También mi agradecimiento a los colegas de Falcondo (Francisco Longo y Giovanni Bloise), Universidad de Granada (Antonio García Casco, Fernando Nieto y Fernando Gervilla), Universidad de Leoben (Federica Zaccarini y Giorgio Garuti), Diamond Light Source Ltd -Lawrence Berkeley National Laboratory (Josep Roqué Rosell), Universidad Complutense de Madrid (Emilia García-Romero), Universidad de Salamanca (Mercedes Suárez), Universidad George Washington (John F. Lewis), GEMOC-Macquarie University (José María González-Jiménez), ISMM de Moa (Arturo Rojas Purón), Empresa Geológica de Camagüey (Alfonso Chang), Universidad de Siena (Cecilia Viti), Instituto de Geología de Praga (Martin Svojtka) por su colaboración y apoyo durante esta investigación. También agradecer a Louis Cabri v Vladimir Rudashevsky por toda su colaboración y ayuda durante la instalación y puesta a punto del laboratorio de hidroseparación (www.hslab-barcelona.com) en la Universidad de Barcelona.

#### REFERENCIAS

- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Zaccarini, F., Lewis, J.F., Garuti, G., Labrador, M., Longo, F. (2015a): Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). Miner. Dep., **50**, 105-123.
- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F., Ďurišová, J. (2015b): High-tech metals (REE, Sc, PGE) in Ni-laterites from Cuba and the Dominican Republic. Ore Geology Reviews.
- Audet, M.A. (2009): Le massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie Formation et obduction d'un complexe ophiolitique du type SSZ. Enrichissement en nickel, cobalt et scandium dans les profils résiduels. PhD thesis. 327 p.
- Augé, T. & Legendre, O. (1994): Platinum-Group Element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia: Origin and significance. Econ. Geol., 89, 1454-1468.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998):

Nickel laterites: Classification and features. AGSO J. Aust. Geol. Geophys., **17**, 81-88.

- Brindley, G.W., Bish, D.L., Wan, H.M. (1979): Compositions, structures and properties of nickel containing minerals in the kerolitepimelite series. Am. Mineral., 64, 615-625.
- Burns, R.G. (1970): Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge University Press, United Kingdom, 551 p.
- Chakhmouradian, A.R. & Wall, F. (2012): Rare earth elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). Elements, **8**, 333-340.
- Carvalho-e-Silvam M.L., Ramos, A.Y., Tolentino, H.C.N., Enzweiler, J., Netto, S., Alves, M.C.M. (2003): Incorporation of Ni into natural goethita: An investigation by Xray absorption spectroscopy. Am. Mineral., 88, 876-882.
- Domènech, C., Galí. S., Proenza, J., Villanovade-Benavent, C. (2014): Reactive transport simulation of the formation of Ni-laterite profiles (Punta Gorda, Moa Bay, Cuba), 21st General Meeting of IMA-the international mineralogical association, Johannesbourg, SAfrica (1-5 sept, 2014).
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, M., Fritsch, E., Fandeur, D., Brown Jr, G.E. (2015): Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. Geoch. Cosmoch. Ac., 160, 1– 15
- Elias, M. (2002): Nickel laterite deposits Geological overview, resources and exploration. En cooke, D., Pontgratz, J., eds. Giant ore deposits. Characteristics, genesis and exploration: CODES Special Publication 4, Hobart, University of Tasmania, 205-220.
- Elias, M., Donaldson, M.J., Giorgetta, N. (1981): Geology, mineralogy, and chemisty of lateritic nickel-cobalt deposits near kalgoorlie, Western Australia. Econ. Geol., 76, 1775-1783.
- Eliopoulos, D.G. & Economou-Eliopoulo, M. (2000): Geochemical and mineralogical characteristics of Fe-Ni and bauxiticlaterite deposits of Greece. Ore Geol. Rev., **16**, 41-58.
- Freyssinet, Ph., Butt, C.R.M., Morris, R.C. (2005): Ore-forming processes related to lateritic weathering. Econ. Geol. 100th Anniversary Volume, 681-722.
- Galí, S., Proenza, J.A., Labrador, M., Tauler, E., Melgarejo, J.C. (2007): Numerical modeling of oxide-type Ni-laterite deposits: preliminary results. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland. Vol. 2, 1385-1388.
- Galí, S., Soler, J.M., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Cama, J., Tauler, E. (2012): Ni-enrichment and stability of Al-free garnierite solidsolutions: a thermodynamic approach. Clay Clays Miner., 60, 121–135.
- Gaudin, A., Grauby, O., Noack, Y., Decarreau, A., Petit, S. (2004): Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin (Western Asutralia). I. XRD and multi-scale chemical approached. Clay Miner., **39**, 301-315.
- Gleeson S.A., Butt C.R.M., Elias M. (2003): Nickel laterites: A review. SEG Newsletter, 54, 11-18.

- Golightly J.P. (1981): Nickeliferous laterite deposits. Econ. Geol. 75th Anniversary Volume, 710-735.
- Golightly, J.P. (2010): Progress in understanding the evolution of nickel laterite. 2010 Society of Economic Geology, Inc. Special Publication, **15**, 451-485.
- Labrador, M., Proenza, J.A., Galí, S., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Rojas-Purón, A.L., Muñoz-Gómez, N., Blanco-Moreno, J.A. (2007): Supergene Co-Ni-Mn mineralization in Ni-laterite deposits from northeast Cuba. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland., 2, 1397-1400.
- Lambiv Dzemua, G., Gleeson, S.A., Schofield, P.F. (2013): Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon. Miner Dep., 48, 155– 171
- Llorca, S.M. (1993): Metallogeny of supergene cobalt mineralization, New Caledonia. Aust. J. Earth Sci., **40**, 377-385.
- Llorca, S. & Monchoux, P. (1991): Supergene cobalt minerals from New Caledonia. Can. Mineral., 29, 149-161.
- Manceau, A. (1990): Distribution of cations among the octahedra of phyllosilicates: insight from EXAFS. Can. Mineral., **28**, 321-328.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Solé, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F. (2000): Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. Geoch. Cosmoch. Ac., 64, 3643-3661
- Marsh, E.E. & Anderson, E.D. (2011): Ni-Co laterite deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011, 1259-1268.
- Mudd, G.M. (2010): Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. Ore Geol. Rev., **38**, 9–26.
- Nahon, D. & Tardy, Y. (1992): The ferruginous laterites. In: Butt, C.R.M. Zeegers, H. Eds., Regolith exploration geochemistry in tropical and sub-tropical terrains. Handbook of Exploration Geochemistry No. 4, 41–55.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3–A computer program for speciation, batch-reaction, onedimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6,chap. A43, 497 p., available only at http://pubs.usgs.gov/tm/06A43/.
- Pelletier, B. (1996): Serpentines in nickel silicate ore from New Caledonia. En: E.J. Grimsey i I. Neuss (eds.), Nickel'96. Conference proceedings Kalgoorlie, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series, No. 6/96 pp. 197-205.
- Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F. (2003): Comments on the paper "Ochreous laterite: a nickel ore from Punta Gorda, Cuba" by Oliveira et al. J. South Am. Earth Sci., **16**, 199-202.
- Proenza, J.A., Tauler, E., Melgarejo, J.C., Galí, S., Labrado, M., Marrero, N., Pérez-Melo, N., Rojas-Purón, A.L., Blanco-Moreno, J.A. (2007): Mineralogy of oxide and hydrous

silicate Ni-laterite profiles in Moa Bay area, northeast Cuba. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland., **2**, 1389-1392.

- Proenza, J.A., Lewis, J.F., Galí, S., Tauler, E., Labrador, M., Melgarejo, J.C., Longo, F., Bloise, G. (2008): Garnierite mineralization from Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic). Macla, 9, 197-198
- Proenza, J.A., Roque, J., Labrador, M., Galí, S., Tauler, E., Gallardo, T., Lewis, J.F., Longo, F. (2010a): Mineralogical composition and mineral chemistry of supergene cobalt ores from eastern Cuba and Dominican Republic Ni-laterite deposits. The 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, 21-27 August, 2010. Budapest, Hungary.
- Proenza, J.A., Galí, S., Labrador, M., Tauler, E., Zaccarini, F., Garuti, G., Lewis, J.F., Longo, F. (2010b): Platinum Group Minerals in the Saprolitic Horizon of Falcondo Ni-laterite Deposits, Dominican Republic. 11th International Platinum Symposium. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release– Data 269, 1-4.
- Roque, J., Proenza, J.A., Mosselmans, F., Atkinson, K., Quinn, P., Labrador, M., Galí, S. (2008): Prelyminary studies on Ni in laterite deposits from Moa Bay (Cuba) by means μXRF and μXAS using Synchrotron Radiation. Macla, 9, 219-220.
- Roqué-Rosell, J., Mosselmans, F., Proenza, J.A., Labrador, M., Galí, S., Atkinson, K.D., Quinn, P.D. (2010): Sorption of Ni by "lithiophorite-asbolane" intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba. Chem. Geol., **275**, 9-18.
- Roqué-Rosell, J., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A. (2015): The accumulation of Ni in garnierites and serpentines from Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic) elucidated by means of μXAS Geoch. Cosmoch. Ac. (en revision)
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W. (2002): Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (a-FeOOH): mechanism from extended Xray absorption fine structure spectroscopy. Clay Miner., **37**, 639-649.
- Simandl, G.J. (2014): Geology and marketdependent significance of rare earth element resources. Miner. Dep., 49, 889-904.
- Steefel, C.I. (2009): CrunchFlow, Software for modeling multicomponent reactive flow and transport, User 's manual.
- Tauler, E., Proenza, J.A., Galí, S., Lewis, J.F., Labrador, M., García-Romero, E., Suarez, M., Longo, F., Bloise, G. (2009): Ni-sepiolitefalcondoite in garnierite mineralization from the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Clay Miner., 44, 435-454.
- Trescasses, J.J. (1975): L'Evolution geochimique supergene des roches ultrabasiques en zone tropicale: formations des gisements nickeliferes de nouvellecaledonie. ORSTOM Mem. 78, 278 pp. Paris.
- Trivedi, P., & Axe, L. (2001): Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides. Environ. Sci. Technol., 35.

1779-1784.

- Villanova de Benavent, C., Nieto, F., Proenza, J.A., Galí, S. (2011): Talc- and serpentinelike "garnierites" from falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic): a HRTEM approach. Macla, **15**, 197-198.
- 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.
- Vodyanitskii, Y.N. (2010): Iron hydroxides in soils: A review of publications. Eurasian Soil Sci+., **43**, 1244-1254.
- Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y. (2011): Metallurgical processes for scandium recovery 1069 from various resources: A review. Hydrometallurgy, **108**, 100-108.
- Wells, M.A., Ramanaidou, E.R., Verrall, M., Tessarolo, C. (2009): Mineralogy and crystal chemistry of "garnierites" in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia. Eur. J. Mineral., 21, 467-483.