# CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS PERFILES LATERÍTICO TIPO ÓXIDO: YACIMIENTO PUNTA GORDA (CUBA ORIENTAL)

S. Galí <sup>(1)</sup>, J.A. Proenza <sup>(1)</sup>, M. Labrador <sup>(1)</sup>, J.C. Melgarejo <sup>(1)</sup>, E. Tauler <sup>(1)</sup>, N. Muñoz-Gómez <sup>(2)</sup>, A. Rojas-Purón <sup>(2)</sup> y G. Orozco-Melgar <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departament de Cristal.lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Ba rcelona Martí i Franquès, s/n, 08028, Barcelona
<sup>(2)</sup> Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Holguín, Cuba

## INTRODUCCIÓN

El Caribe alberga el 7% de los recursos mundiales de níquel laterítico (Dalvi et al., 2004), y de ellas Cuba contiene las mayores reservas. Los yacimientos cubanos son mayoritariamente tipo óxido (Brand et al., 1998; Gleeson et al., 2003), y el níquel esta asociado predominantemente con la goethita (ej: Oliveira et al., 2001). No obstante, existen aún grandes lagunas en el conocimiento de las diferentes fases portadoras de Ni y Co. Además, en las fases establecidas como portadoras de Ni y Co, se desconoce si estos elementos están como iones adsorbidos en la superficie cristalina o como iones substituyendo en la estructura cristalina. La finalidad de este estudio es la caracterización mineralógica detallada del perfil laterítico tipo óxido, y establecer cómo se asocian el Ni y el Co a sus diferentes fases portadoras. Para llevar a cabo este objetivo se ha seleccionado un perfil del yacimiento Punta Gorda en Cuba Oriental. Estas lateritas niquelíferas se desarrollan a partir de peridotitas serpentinizadas incluidas en la Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa (Proenza et al., 1999). El espesor promedio de la corteza de intemperismo laterítica es de unos 10 metros, aunque pueden alcanzar los 50 metros. La parte baja del perfil esta representada por las peridotitas serpentinizadas tectonizadas que representan los primeros estadios de meteorización. El límite entre el substrato peridotítico y la zona saprolítica (frente de meteorización) es extremadamente irregular. La zona saprolítica, generalmente de pequeño espesor, se caracteriza por una preservación de las fábricas primarias, y hacia arriba en el corte, transiciona a una zona limonítica. Finalmente, todas estas zonas del perfil pueden estar «protegidas» de la erosión por un nivel ferruginoso denominado ferricreta. El perfil latrítico también puede contener cuerpos de gabro alterado (generalmente transformado a un material bauxítico). En estas zonas el contenido de Ni disminuye bruscamente, y son consideradas «intercalaciones estériles» que generan problemas en el proceso metalúrgico. Estos cuerpos de gabro, transformados en mayor o menor grado a bauxita, se corresponden con la presencia de abundantes diques y sills de gabros en las peridotitas del macizo Moa-Baracoa (Proenza et al., 2003).

# MUESTRAS Y METODOLOGÍA

En este trabajo se estudia un perfil laterítico tipo óxido representativo del yacimiento Punta Gorda en Cuba oriental, se trata del frente de explotación L-48. Se han estudiado 10 muestras representativas de los diferentes horizontes del perfil, de muro a techo: 1 muestra de peridotitas serpentinizadas, 1 muestra del horizonte saprolítico, 6 muestras del horizonte limonítico, 1 muestra de una intercalación de gabro meteorizado en el horizonte limonítico y 1 muestra de la ferricreta (Figura 1).

Para la caracterización del perfil se han aplicado diferentes métodos analíticos. Todas las muestras fueron analizadas mediante DRX. Fracciones representativas de cada muestra, fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta un tamaño de partícula inferior a 30 µm, aunque el tamaño de dominio cristalino resultó ser muy inferior. Inicialmente se procedió a la identificación de fases siguiendo los métodos habituales, y posteriormente se ajustó el perfil completo de difracción aplicando el método de Rietveld. Cuando la convergencia entre el perfil observado y el calculado es satisfactoria, se puede asegurar que todas las fases cristalinas con mas de un 1% en peso han sido correctamente identificadas y cuantificadas. En una muestra M3 se identificó claramente la fase asbolana. Dicha fase no presenta una estructura cristalina definida, y por lo tanto no puede ser cuantificada sobre la base del método de Rietveld. Igualmente, es probable la existencia de una fracción amorfa en este tipo de muestras, que solamente podría cuantificarse mezclando una cantidad conocida de fracción cristalina standard con la muestra problema. De momento no hemos cuantificado la fracción amorfa. Se ha utilizado un Difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, en geometria Bragg-Brentano (Radiación: Ka1+Ka2 del Cu, filtro de Ni). Las muestras más ricas en Fe (las pertenecientes a la parte alta del perfil), fueron medidas también utilizando un monocromador secundario de grafito, para evitar la fluorescencia.

El método de Rietveld permite ajustar los parámetros estructurales de cada fase (parámetros de red y determinados parámetros estructurales) y parámetros físicos, relacionados con el tamaño de dominio cristalino y densidad de defectos. Los parámetros de red, que se ajustan con una desviación standard muy pequeña, son los más fiables. A menudo, dichos parámetros están fuertemente correlacionados con otros parámetros estructurales, orientando el ajuste del perfil en un sentido coherente desde el punto de vista físico. Por ejemplo, los parámetros de red de la goethita se correlacionan con los factores de ocupación del Fe<sup>3+</sup>, y permiten estimar la cantidad de Al<sup>3+</sup> en la red de la goethita. Los parámetros del perfil instrumental, necesarios para estimar el tamaño de los dominios cristalinos, se obtuvieron empíricamente mediante un patrón idealmente libre de defectos y con dimensión de dominio «prácticamente infinito» (NBS LaB<sub>6</sub>). En otros casos se cal-



culó el perfil directamente a partir de los parámetros instrumentales (FPA, *Full Parameters Approach*; Cheary y Coelho, 1992)

Además de la caracterización mediante DRX, se realizaron probetas pulidas, las cuales se estudiaron mediante microscopía óptica y SEM-EDS. Finalmente la composición química de las diferentes fases minerales se ha determinado mediante una microsonda electrónica SX-50.

# **RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

En la Tabla I se dan los resultados de los análisis cuantitativos de DRX para cada muestra del perfil. La caracterización cristalográfica de las fases puede proporcionar informaciones relevantes en cuanto a la génesis del perfil.

## Lizardita

El politipo dominante es el 1T, pero existe una fracción significativa de lizardita 2H1, menos cristalina. Es muy aparente el defecto de apilamiento por desplazamiento de capas según vectores [1/3 0 0] y [2/3 1/3 0]. El volumen de la celda es ligeramente superior al correspondiente al término Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> sugiriendo algún grado de substitución del Mg por cationes divalentes (Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>).

En la muestra más profunda, M6, la lizardita aparece acompañada de olivino y enstatita, como minerales residuales de la roca original. El único óxido de hierro presente en esta muestra es la maghemita, indicando posiblemente que este mineral se forma casi al mismo tiempo que la lizardita, en la hidratación del olivino y/o enstatita, por exclusión de parte del hierro de la estructura de la lizardita. En las muestras menos profundas, la lizardita ya aparece junto con la goethita (MN5, 36 metros) y con goethita más hematites (MN16, 33m).

#### Maghemita

Se halla presente en todas las muestras del perfil, por debajo de los 10 metros. El parámetro de la celda se ha obtenido con un error máximo de 0.002 Å, y su variación máxima en el perfil es de 0.03Å. Aparentemente, la composición de la maghemita sería muy constante en todo el perfil, y muy próxima al valor/ teórico de 8.3505Å. Normalmente se considera que la magnetita es un precursor de la maghemita, pero dicho mineral no se ha observado.

## Goethita

Es la fase mayoritaria en el perfil. Por ello, y por las características especiales de este mineral, como fase portadora de Ni, incluimos los resultados de la caracterización cristalográfica realizada en cada una de las muestras en la Tabla 2. Solamente una de las muestras coexiste con la lizardita (MN16, 33m). En la mayoría de las muestras, la goethita coexiste con la maghemita y la hematites. Los parámetros de celda ajustados permiten obtener el volumen de la celda, que resulta siempre algo inferior al valor teórico de 138.37 Å<sup>3</sup>. Si consideramos que la contracción se debe a la sustitución de Fe por Al, podemos estimar el grado de sustitución, que oscila entre el 2 y el 17 % atómico (Tabla 2). El ajuste de los factores de ocupación refleja la misma tendencia pero de forma más pronunciada. En cualquier caso, la estimación de la composición mediante los parámetros cristalinos siempre resulta más exacta, ya que se basa en la posición de los máximos de difracción. En cambio, los factores de ocupación pueden estar correlacionados con otros muchos parámetros del ajuste.

#### Hematites

Dentro de los márgenes de error, la estructura de la hematites ajustada no se desvía de la estructura y composi-

Muestra Profundidad lizardita olivino enstatita maghemita goethita hematites gibbsita asbolana										
MN1	2.5 m	0	0	0	0.3(3)	77(1)	13(1)	10.1(8)	NO	
MN2	5 m	0	0	0	0.3(3)	68.1(2)	15(1)	16.7(1)	NO	
MN3	10 m	0	0	0	0	86.6(8)	0	13.4(8)	SI	
MN13	11 m	0	0	0	5.7(3)	79.7(7)	8.1(7)	6.5(3)	NO	
MN14	22 m	0	0	0	3.3(5)	61.6(9)	35.1(9)	0	NO	
MN4	29 m	0	0	0	0.5(1)	98.1(2)	0	0	NO	pirocroita: 1.5(2)
MN15	31 m	0	0	0	14.4(4)	59.1(8)	22.6(7)	4.0(4)	NO	
MN16	33 m	19(3)	0	0	7.3(6)	68(3)	4.4(6)	0	NO	cuarzo: 1.6(2)
MN5	36 m	74(2)	0	0	5.7(5)	20(2)	0	0	NO	
MN6	40 m	63(2)	5.2(7)	31(1)	10.4(7)	0	0	0	NO	

Tabla I: Tanto por ciento en peso de las fases identificadas mediante DRX

Muestra	Profundidad	l goethita (%)	volumen celda A	l/(Fe+Al) estimad	o densidad (g/cm³) t	amaño dominio (nm	n) superficie (m²/g)
MN1	2.5 m	77(1)	136.32(9)	0.10	4.190	20.3(7)	35.3
MN2	5 m	68.1(2)	136.38(8)	0.10	4.188	23.3(8)	30.7
MN3	10 m	86.6(8)	136.10(6)	0.11	4.183	19.1(6)	37.6
MN13	11 m	79.7(7)	136.99(6)	0.07	4.211	20.3(6)	35.1
MN14	22 m	61.6(9)	134.9(1)	0.17	4.134	22.3(8)	32.5
MN4	29 m	98.1(2)	137.20(4)	0.06	4.219	13.0(1)	54.7
MN15	31 m	59.1(8)	137.9(1)	0.02	4.253	15.2(5)	46.4
MN16	33 m	68(3)	138.0(1)	0.02	4.250	11.0(3)	64.2
MN5	36 m	20(2)	137.8(3)	0.03	4.242	15(1)	64.2
MN6	40 m	0					

Tabla II: Características estructurales y físicas de la goethita, y superficie específica estimada

ción ideal, aunque el tamaño de dominio es más bien pequeño, oscilando entre 30 y 40 nm.

## Gibbsita

Aparece en proporción importante en el «cuerpo intercalado», coincidiendo con las asbolanas y la ausencia de maghemita y hematites. También aparece en menor cantidad en muestras del horizonte limonítico. En algunos casos el volumen de la celda sugiere cierto grado de sustitución del Al<sup>3+</sup> por un catión más voluminoso, por ejemplo Fe<sup>3+</sup>. El tamaño de dominio es grande, indicando buena cristalinidad. La parte superior del horizonte limonítico y el horizonte ferricreta también están enriquecidos en gibbsita.

#### Asbolana

Identificada mediante dos picos de difracción con espaciados 9.474 y 4.739 Å. Aparece solamente en la muestra «cuerpo de gabro intercalado». En general, la formación de gibbsita revela una composición más rica en aluminio de la roca original, que podría contener enclaves de tipo gabroico.

# COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FASES PORTADORAS DE Ni

La composición química del olivino en la harzburgita serpentinizada (roca madre) muestra un estrecho rango de variación. Los contenidos de forsterita [100(Mg/ (Mg+Fe<sup>2+</sup>)] varía ente 89 y 91, mientras que los contenidos de Ni analizados varían entre 0.38 y 0.44 % en peso. Las serpentinas en la roca madre tienen contenidos de Ni entre 0.3 y 0.43 % en peso, de FeO entre 2 y 4 % en peso, y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1 y 1.6 % en peso. En la zona saprolítica, el principal minerales que contienen Ni es la serpentina, la cual tiene contenidos de Ni se encuentran en serpentinas ricas en Fe, probablemente cronstedtita. En la zona limonítica, la goethita, fase predominante, contiene hasta 1.64 % en peso de NiO y entre 3.44 y 8.41 % en peso de

 $Al_2O_3$ . También, la maghemita puede contener hasta 0.6 % de NiO. Sin embargo los mayores contenidos de Ni (y Co) se han encontrado en fases hidratadas de Mn (hasta 20.32 % en peso de NiO, y hasta 10.26 % en CoO).

## **CONSIDERACIONES FINALES**

El estudio cuantitativo mediante DRX pone de manifiesto que la goethita es la fase predominante en el horizonte limonítico, y que la espinela es mayoritariamente maghemita. Por otra parte, la dimensión del dominio de difracción (Tabla II), permite estimar la superficie específica. En la hipótesis de dominios esféricos con el mismo radio, los valores de superficie resultantes oscilan entre 32 y 65 m<sup>2</sup>/g, valores considerables que sugieren un papel importante de los fenómenos de adsorción en la retención de metales (Ni, Co). En todo el horizonte limonítico, el contenido en Fe, calculados en base a la cuantitativa de DRX, expresado en tanto por ciento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es relativamente constante, oscilando entre 70% y 90%.

Nuestros resultados indican que el principal mineral que contiene Ni en la zona de saprolita es la serpentina . En cambio, los principales minerales portadores de Ni en la zona limonítica son la goethita, maghemita y fases hidratadas de Mn.

### REFERENCIAS

- Brand N.W., Butt C.R.M., Elias M. (1998). AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 17, 81-88.
- Cheary, R.W., Coelho, A.A. (1992). J. Appl. Cryst., 25,, 109-121
- Dalvi A.D., Bacon, W.G., Osborne R.C. (2004). En: Imrie W. P., Lane D. M. (eds.), International Nickel Laterite Symposium TMS 2004 – 133rd Annual Meeting and Exhibition, Charlotte, N. Carolina, 23.
- Gleeson S. A., Butt C. R. M., Elias M. (2003). A review. SEG Newsletter 54, 11-18.
- Oliveira, S.M.B., Parititi, C.S., Enzweiler, J. (2001): Jour. S. Am. Earth Sc., 14, 307-317
- Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F. (2003b). Journal of South American Earth Sciences, 16, 199-202.