

# FORMACIÓN DE CLORITAS RICAS EN Ni-Cu EN SUELOS DEL YACIMIENTO MAGMÁTICO DE AGUABLANCA (BADAJOZ)

S. SUÁREZ, F. VELASCO, I. YUSTA Y A. ÁLVARO

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Lejona (Vizcaya).

## INTRODUCCIÓN

El comportamiento supergénico del Ni, así como la caracterización de las fases minerales que lo retienen, han sido objeto de estudio en los perfiles de alteración de depósitos niquelíferos de todo el mundo (Niquelandia, Brasil; Australia; sur de África, etc.). Estos perfiles edafológicos presentan similitudes en cuanto a la sucesión de horizontes, con presencia de niveles arcillosos enriquecidos en Ni. Sin embargo, el mayor o menor grado de lateritización de los depósitos, implica diferencias en la formación y distribución de los minerales portadores de Ni. De esta forma, en los yacimientos con amplio desarrollo de lateritas, el Ni se concentra más favorablemente en los horizontes de oxidación superiores, en especial asociado a la goethita. Por el contrario, los depósitos con menor grado de alteración (e.g. Aguablanca), concentran más favorablemente estas fases en los horizontes silicatados inferiores. En estos casos, la mayor retención de Ni tiene lugar en los filosilicatos de tipo serpentina, clorita, esmectita o talco frente a los óxidos de Fe.

En este trabajo, se presenta el estudio realizado en perfiles de suelo generados sobre los gabros y gabronoritas donde encaja la mineralización de sulfuros Ni-Cu del yacimiento de Aguablanca. En las zonas mineralizadas, estos perfiles presentan un horizonte intermedio B bastante arcilloso, enriquecido en Ni-(Cu), y que representa un nivel guía de la mineralización (Suárez et al., 2005). El objetivo principal ha sido comprobar las variaciones mineralógicas y/o geoquímicas de los perfiles según los distintos grados de mineralización, así como el estudio de las fases portadoras de Ni-Cu y su evolución a través del depósito. Se ha comprobado que la clorita presenta mayores contenidos de Ni y Cu frente al resto de fases heredadas o neoformadas (esmectita, vermiculita). Esta clorita, que en muchos casos aparece interestratificada con esmectita, es objeto de una investigación más detallada, ya que como sucede en muchos depósitos niquelíferos con perfiles poco evolucionados, es frecuente la abundancia de silicatos interestratificados que contienen Ni, descritos bajo el término *s.l.* de garnieritas.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

El depósito magmático de sulfuros Ni-Cu de Aguablanca se localiza en el flanco SE del Antiforme Olivenza-Monesterio, en la Zona de Ossa Morena (Macizo Hercínico Ibérico). La mineralización encaja en el Stock de Aguablanca, un pequeño plutón calcoalcalino

varisco situado en la zona norte del Complejo Plutónico de Santa Olalla. El stock está formado por rocas máficas de tipo qz-dioritas, gabros y gabronoritas. Hacia el sur, está en contacto con el plutón principal de Santa Olalla, de edad hercínica. Las rocas volcánicas y sedimentarias encajantes corresponden a la «Serie Negra» (Proterozoico Superior - Cámbrico Inferior), que sufrieron un metamorfismo de contacto de alto grado cerca de ambas intrusiones, generándose abundantes facies de skarn de carácter estéril.

El depósito tiene una morfología brecha-pipe discordante y está principalmente formado por dos cuerpos mineralizados subverticales truncados por fallas post-mineralización. La chimenea consiste en fragmentos heterométricos de rocas máficas, ultramáficas y fragmentos de rocas plutónicas encajantes soportadas por una matriz gabrítica a gabronorítica (*Barren Breccia*). En el núcleo, la brecha está soportada por sulfuros (*Ore Breccia*) y se encuentran cuerpos masivos con inclusiones silicatadas subordinadas. La mineralogía primaria está formada por pirrotita, pentlandita y calcopirita, con piritita y magnetita subordinadas. Localmente se ha encontrado marcasita, covellita, oro y MGP asociados a los sulfuros (RNR, 2003). En superficie, se ha formado un gossan de pocos metros

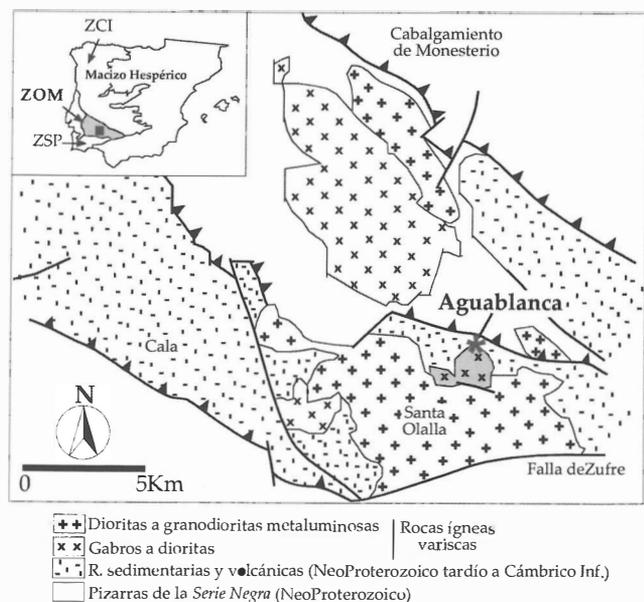


Figura 1: Mapa geológico del Stock de Aguablanca en la Zona de Ossa Morena (ZOM).

| Variable (%)                   | Chl tipo 1 (n=19) |       |       | Chl tipo 2 (n=36) |       |       | Chl tipo 3 (n=88) |       |       |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
|                                | Mean              | Min   | Max   | Mean              | Min   | Max   | Mean              | Min   | Max   |
| SiO <sub>2</sub>               | 29,37             | 28,16 | 33,82 | 30,91             | 26,94 | 34,75 | 30,91             | 26,70 | 38,68 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,22             | 14,59 | 20,96 | 17,27             | 15,78 | 18,42 | 13,87             | 10,97 | 16,57 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,32              | 0,00  | 2,99  | 0,33              | 0,27  | 0,38  | 0,16              | 0,00  | 0,99  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,12              | 0,00  | 1,31  | 0,01              | 0,00  | 0,04  | 0,09              | 0,00  | 0,64  |
| FeO                            | 15,09             | 11,45 | 17,26 | 4,94              | 4,14  | 7,84  | 12,03             | 6,63  | 24,37 |
| MnO                            | 0,22              | 0,07  | 0,30  | 0,25              | 0,22  | 0,31  | 0,06              | 0,00  | 0,24  |
| ZnO                            | 0,04              | 0,00  | 0,09  | 0,04              | 0,00  | 0,17  | 0,05              | 0,00  | 0,13  |
| NiO                            | 0,16              | 0,05  | 0,76  | 3,93              | 3,09  | 4,34  | 7,08              | 2,86  | 12,13 |
| Cu <sub>2</sub> O              | 0,10              | 0,00  | 0,74  | 6,25              | 3,09  | 8,24  | 1,86              | 0,31  | 5,77  |
| MgO                            | 22,83             | 21,81 | 24,12 | 20,49             | 17,30 | 22,55 | 16,45             | 12,82 | 22,02 |
| CaO                            | 0,12              | 0,02  | 0,77  | 0,29              | 0,19  | 0,39  | 0,26              | 0,13  | 0,47  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,01              | 0,00  | 0,05  | 0,02              | 0,00  | 0,04  | 0,05              | 0,01  | 0,13  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,10              | 0,00  | 0,68  | 0,11              | 0,07  | 0,16  | 0,07              | 0,00  | 0,24  |
| BaO                            | 0,01              | 0,00  | 0,02  | 0,03              | 0,00  | 0,07  | 0,03              | 0,00  | 0,09  |
| Total                          | 87,71             | 87,07 | 89,01 | 84,87             | 78,51 | 88,43 | 82,97             | 71,58 | 90,06 |

Tabla 1: Composición química de la clorita en Aguablanca.

de espesor que grada a suelos lateríticos de escaso desarrollo. La evolución postmagmática del yacimiento incluye distintas etapas de actividad hidrotermal retrógrada, que implican la transformación de los silicatos primarios y recristalización de los sulfuros (Casquet et al., 2001; Ortega et al., 2004).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha llevado a cabo la caracterización química y mineralógica de 8 perfiles de suelo (n=71 muestras) hasta los 3-4 m. de profundidad media, alcanzando la roca madre inalterada. Los perfiles están repartidos entre zonas estériles, y los tres tipos de mineralización reconocidos en el depósito: (i) irregular (parches), (ii) diseminada y (iii) semimasiva (RNR, 2003). El estudio comprende microscopía, análisis químicos mediante microsonda electrónica, XRF, y análisis por XRD: de la muestra total en polvo y series de agregados orientados, con homoionización de la fracción <2µm. Para determinadas muestras representativas se han realizado análisis por ICP-MS y ataque ácido con MgCl<sub>2</sub> según el proceso de extracción secuencial para la especiación de metales traza de Tessier, (1979). Para el análisis de clorita, se han elaborado secciones pulidas de concentrados filosilicatados de suelo. Las muestras se han tamizado en húmedo recuperando la fracción de 100-200µm, que ha sido sometida a separaciones por líquidos densos, separador isodinámico Frantz LB-1 y finalmente una separación manual.

PERFIL DEL SUELO

Se pueden distinguir dos tipos de perfiles de suelo: A<sub>0</sub>ACR y A<sub>0</sub>ABCR, con horizonte B diagnóstico cámbico. Son suelos azonales, poco evolucionados, con perfiles uniformes y residuales, cuya naturaleza está determinada por la roca parental. Presentan un grado medio de alteración y texturalmente son suelos francos, con menores zonas arcillosas. Se clasifican como Cambisoles (FAO, 1988), con un desarrollo incipiente de horizontes.

Su composición mineralógica es relativamente homogénea. Hay anfíboles cálcicos y alcalinos, plagioclasas de composición variable y piroxenos minoritarios que representan entre el 30% y el 60% de la muestra. En conjunto se observa un incremento de estas fases en profundidad, aunque de forma anecdótica el valor puede ser alto en superficie dada la frecuente pedregosidad del horizonte A. La fracción filosilicatada, presente en un ~35%, adquiere importancia hacia la parte media de los perfiles de zonas

mineralizadas, con valores medios que oscilan entre el 35% y 56%. Está formada por clorita y esmectita, con flogopita, talco y vermiculita subordinados. Incluye la presencia importante de interestratificados, en especial de tipo clorita/esmectita. En menor proporción se ha identificado correnstia de alta carga. La presencia de relictos de sulfuros es escasa, con valores máximos del 16% en el horizonte C. Además hay presencia de óxidos de Fe y cuarzo, ligeramente más abundantes hacia zonas superficiales.

Los análisis químicos de elementos mayoritarios muestran tendencias generales similares en los suelos desarrollados sobre zonas estériles o mineralizadas. En la parte alta del perfil, se observan ligeros enriquecimientos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acompañados de un cierto lavado de MgO y CaO, mientras que la sílice se mantiene constante. En cambio, los elementos traza propios de la mineralización revelan diferencias destacables. En las zonas mineralizadas, todas las muestras presentan contenidos altos en Ni (media de 5763ppm) y Cu (3700ppm), moderados de Cr (1120ppm) y bajos en Co (234ppm) y S (~0,3%, denotando una escasa presencia de sulfuros). Si consideramos el horizonte arcilloso B, presenta un enriquecimiento más acusado frente al resto de horizontes en Ni (6388ppm) y Cu (5217ppm), y en menor medida en Pb y Zn. En las zonas estériles sin embargo, hay un ligero aumento de metales traza hacia superficie, con valores marcadamente inferiores en Ni (1064ppm), Cu (745ppm) y S (0,07%).

En cuanto a la roca inalterada, los valores de Ni, Cu, Co o S aumentan de forma muy significativa por la presencia de sulfuros en áreas mineralizadas, alcanzándose valores medios de hasta 2.3% de Ni y 0,7% de Cu.

CARACTERIZACIÓN DE LA CLORITA

El estudio de las posibles fases portadoras de Ni-Cu en el perfil de alteración, revela que las principales fases hipogénicas no presentan contenidos significativos en estos elementos. Así, se obtienen valores de NiO y Cu<sub>2</sub>O máximos de: 0.28% y 0.27% en anfíboles; 0.08% y 0.04% en piroxenos; 0.05% y 0.03% en plagioclasas; 0.02% y 0.1% en talco; y, 0.24% y 0.05% en flogopita. Por el contrario, las fases neoformadas presentan contenidos más elevados, con máximos de: 0.96% y 0.46% en esmectitas; 7.0% y 0.86% en vermiculitas; y, 1.7% y 0.4% goethitas. Sin embargo, los valores máximos de Ni y Cu se obtienen para la clorita presente en los suelos.

Se han reconocido varios tipos de clorita. El primero, como producto de la alteración hidrotermal de los mi-

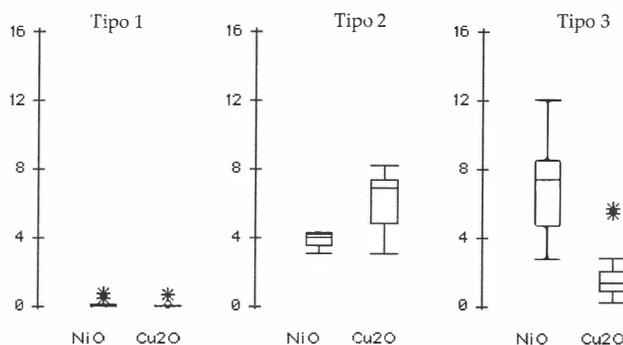


Figura 2: Contenido en Ni y Cu (% en óxidos) de los diferentes tipos de cloritas descritos.

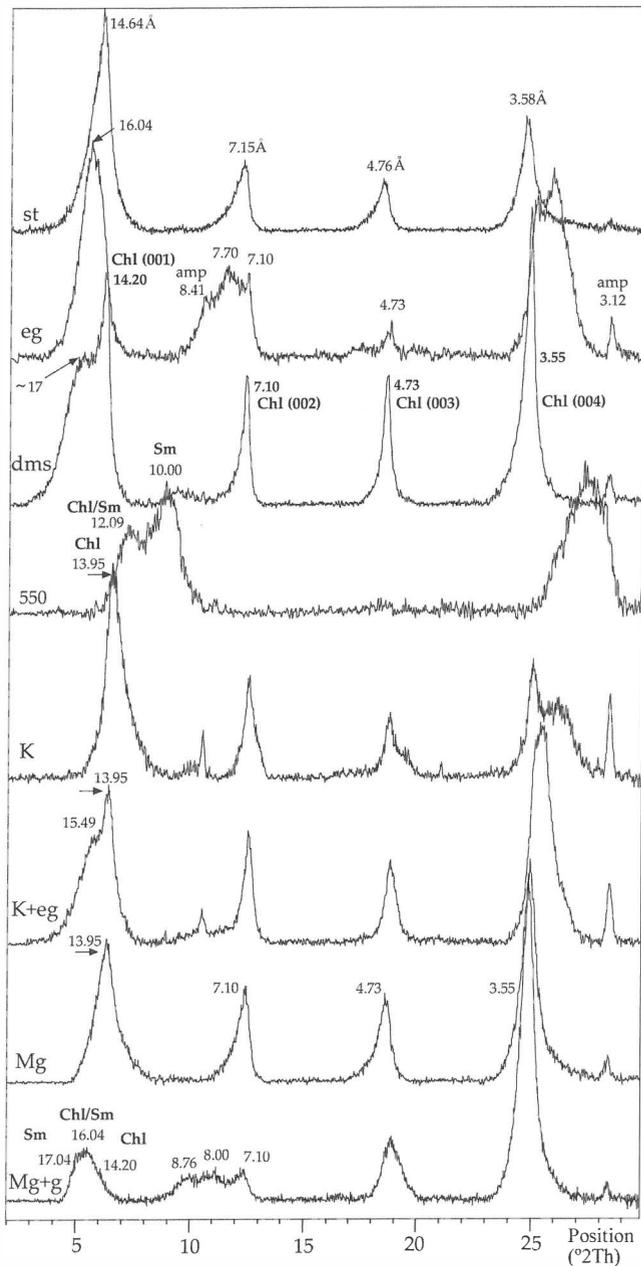


Figura 3: Espectros por DRX de la clorita tipo 3 tras los distintos tratamientos aplicados a la fracción <math><2\mu\text{m}</math> (Chl: clorita, Sm: esmectita, amp: anfíbol).

nerales ferromagnesianos primarios (tipo 1). A microscopio se observa en cristales y masas terrosas de grano fino, con colores marrones. Ortega et al. (2004), la citan dentro de una paragénesis temprana con actinolita, epidota y serpentina, y en otra más tardía con talco y carbonatos. En la zona de meteorización, aparece un segundo tipo de clorita en cristales centimétricos de color verdoso relleno de fisuras del gabro alterado (tipo 2), junto con grandes cristales de flogopita localmente alterados a vermiculita. Esta clorita se presenta a modo de fragmentos o restos detríticos dispersos en el suelo, en placas pseudo-hexagonales de hasta  $300\mu\text{m}$  (tipo 3). En luz transmitida los cristales son homogéneos, con pleocroísmo débil y color variable, de anaranjado a verde intenso. No se ha observado ninguna zonación composicional en los cristales, aunque los colores verdes más intensos son indicativos de un mayor contenido en Ni.

Con relación al contenido en Ni, los datos de microsonda (Tabla 1, Fig.2) indican que la clorita de los gabros (tipo 1) presenta valores bajos y uniformes de NiO, con 0,76% máximo, mientras que la clorita en fisuras (tipo 2) presenta contenidos uniformes mucho más altos (4,33%NiO). Las cloritas de tipo 3, presentan los valores más altos y la mayor variación composicional, entre 2,85 y 12,12% NiO, alcanzando los máximos valores en el horizonte B. Respecto al Cu, es importante en la zona meteorizada, donde los contenidos son variables y en ocasiones superiores al Ni. En la clasificación de Foster (1962), las cloritas tipo 1 encajan con el término *Clinocloro*, mientras que las tipo 2 y 3 corresponderían a *Penninita*, con una menor sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica y de Mg por Fe en la octaédrica. Los datos obtenidos permiten apreciar correlaciones negativas de Mg-Ni, y de Fe-Cu, mientras que el contenido en Al(VI) permanece relativamente constante. En general, a medida que aumenta la suma de Ni y Cu, decrece la proporción de cationes octaédricos.

Para caracterizar la fracción intercambiable en la clorita, se ha sometido 1g. de muestra a ataque ácido con 8mL de  $\text{MgCl}_2$  1M a pH=7 y agitación continua durante una hora (Tessier, 1979). La muestra residual obtenida no presenta liberación de Ni o Cu, si bien el Ca, y en menor proporción el K, pasan a formar parte de la fracción extraída.

El estudio por XRD de las cloritas ricas en Ni-Cu utilizando los diagramas obtenidos a partir de muestras orientadas sin tratamiento previo, ha permitido determinar que las cloritas presentan cuatro reflexiones basales características entre  $2^\circ$  y  $30^\circ 2\theta$ , que se sitúan en 14.1-14.3Å, 7.05-7.15 Å, 4.73-4.78Å y 3.53-3.57Å. Algunas muestras de la parte alta de los perfiles presentan reflexiones pares notablemente más intensas que las impares reflejando una composición más rica en Fe, pero no se trata de un fenómeno generalizado en la profundidad del perfil. La cristalinidad media de la clorita en la zona de alteración es de 0,31. A partir de las reflexiones no basales se ha establecido que el politipo dominante en los perfiles es el I1b, aunque también hay cloritas minoritarias de tipo Ia. La reflexión (060) es de 1,541Å de valor medio, con una segunda población minoritaria en los suelos, de reflexiones a 1,55-1,56Å, valores habituales en cloritas trioctaédricas magnésicas y ricas en Fe, respectivamente (Srodon et al., 2001). El parámetro  $b_0$  oscila de 9,22 a 9,33. Los clásicos tratamientos aplicados a la fracción <math><2\mu\text{m}</math> (Fig.3) han permitido observar que los cristales de clorita contienen ciertas proporciones de esmectita e interstratificados clorita/esmectita. Su origen podría estar relacionado con una transformación parcial de clorita a esmectita ( $\pm$  vermiculita, ocasional), más acentuada en las muestras del suelo donde la meteorización ha sido más intensa.

## DISCUSIÓN

En el yacimiento de Aguablanca se han formado perfiles de suelo producto de la meteorización que sufre la roca ígnea mineralizada. Son perfiles bien definidos pero de escasa madurez, y su composición química y mineralógica no presenta unas variaciones muy marcadas en la vertical. Sin embargo, en áreas mineralizadas, se ha generado un horizonte B que implica un cambio en color, textura y estructura respecto al material parental. Su mineralogía homogénea, el contacto neto o su presencia relleno de fracturas del saprolito infrayacente, apuntan a una formación

*in situ* a través del proceso de meteorización. El carácter predominantemente arcilloso y una importante retención de la solución acuosa, favorecerían un enriquecimiento relativo en metales frente a otros horizontes. El proceso de iluviación habría arrastrado material fino de horizontes superiores y probablemente, elementos metálicos provenientes de la alteración de sulfuros *in situ* o puntos cercanos de gossan. En este ambiente, la clorita y otros minerales neofórmados susceptibles de enriquecerse en elementos metálicos, han retenido Ni y Cu en cantidades variables a lo largo del perfil de alteración siguiendo un proceso de absorción supergénica. Así, mientras la clorita primaria hidrotermal no presenta contenidos significativos de Ni o Cu, la clorita detrítica en la zona de meteorización retiene los mayores porcentajes. Ante la difícil liberación de estos metales de la fracción intercambiable, no se descarta que su posición pueda estar relacionada con la formación de Ni/Cu-hidroxipolímeros a nivel de la capa octaédrica del espacio interlaminar en la estructura de la clorita. Esta cuestión será investigada en el futuro mediante las técnicas adecuadas, incluyendo el HRTEM.

## AGRADECIMIENTOS

Proyecto de investigación CICYT BTE-2000-0161-C02. Beca de postgrado del MEC, AP2003-4667. A Río Narcea Recursos S.A. por las facilidades en la realización de los muestreos. Al Dr. Aróstegui, J., X. Arroyo y Dr. Sangüesa, F. J., de la UPV, por la ayuda prestada en el estudio de las fases filosilicatadas.

## REFERENCIAS

- Casquet et al. (2001). Ore Geol. Rev., 18, 237-250.  
FAO-UNESCO (1988). LRMMS, 1:5.000.000.  
Foster, M.D. (1962). U.S. Geol. Surv. Pf. Pp., 6A, 1-33.  
Ortega, L. et al. (2004). Can. Mineral., 42, 325-350.  
Río Narcea Recursos S.A. (2003). Aguablanca Nickel-Copper Feasibility Report, vol.1, 82p.  
Srodon, J. et al. (2001). Clays and Clay Min., 49:6, 514-528.  
Suárez, S. et al. (2005). Macla, 3, 201-202.  
Tessier, A. et al. (1979). Anal. Chem., 51:7, 844-851.