

# Metales críticos en óxidos de manganeso formados en condiciones supergénicas: Estudio preliminar

Cristina Villanova-de-Benavent (1\*), Diego Domínguez-Carretero (1), Fernando Nieto (2), Xavier Llovet (3), Cristina Domènech (1), Salvador Galí (1), Joaquín A. Proenza (1)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

(3) Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

\* corresponding author: [cvillanovadb@gmail.es](mailto:cvillanovadb@gmail.es)

**Palabras Clave:** asbolana, litioforita, Ni, Co, laterita, bauxita. **Key Words:** asbolane, lithiophorite, Ni, Co, laterite, bauxite.

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos de manganeso (también llamados oxihidróxidos de Mn) son la principal mena de Mn, pero también pueden contener valores interesantes de Ni, Co y otros metales que actualmente se consideran críticos o estratégicos. Estos minerales son frecuentes en perfiles lateríticos de Ni-Co en todo el mundo (p.ej., Manceau et al., 1987; Putzolu et al., 2018; Domènech et al., 2022), y se han descrito tanto en depósitos de tipo óxido (Roqué-Rosell et al., 2010), silicato hidratado (Domènech et al., 2022) y de tipo arcilla (Tauler et al., 2017). También se pueden encontrar en depósitos de bauxitas (Bárdossy, 1982), aunque estos últimos son menos conocidos. Lo que tienen en común los óxidos de Mn que se forman tanto en lateritas como en bauxitas es que mayoritariamente se trata de asbolana  $((\text{Ni},\text{Co})_x\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ; sistema hexagonal) y/o litioforita  $(\text{Al},\text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ ; sistema trigonal, aunque el Li no se considera esencial; Bárdossy, 1982; Manceau et al., 1987; Roqué-Rosell et al., 2010; Tauler et al., 2017; Domènech et al., 2022), aunque se han identificado también otros como la romanechita (Putzolu et al., 2018) o la rancieíta (Bárdossy & Brindley, 1978). La asbolana y la litioforita son especies minerales válidas según la International Mineralogical Association (IMA), se encuentran formando agregados masivos, de grano fino y de baja cristalinidad, pero con una estructura atómica en forma de capas (Post, 1999). En el caso de la asbolana, la estructura está constituida una alternancia de capas ocupadas por  $\text{Mn}^{4+}$ , Ni y Co (Chukhrov, 1982). Con el fin de obtener una caracterización detallada de los distintos óxidos de Mn descritos en los depósitos lateríticos y bauxíticos estudiados, esta contribución combina datos de DRX de polvo, SEM, EMP, LA-ICP-MS y TEM de óxidos de Mn muestreados en distintos depósitos lateríticos de Ni-Co y bauxitas kársticas, y a distintos niveles de los perfiles de meteorización.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los óxidos de Mn estudiados en el depósito de lateritas de Ni-Co de Loma de Hierro (Venezuela), el distrito minero de Falcondo (República Dominicana) y de Bahía de Moa (Cuba), y las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana), muestran una amplia variedad de texturas, incluyendo agregados coliformes, granos redondeados con zonación concéntrica, cristales fibrosos y agregados tabulares. En los depósitos lateríticos de Ni-Co, se observan diferencias texturales y composicionales entre los óxidos de Mn del horizonte superior, rico en óxidos, y el inferior, rico en silicatos (saproilita; Domènech et al., 2022; Domínguez-Carretero et al., 2024). Los datos de EMP indican que sus contenidos en Mn, Al, Fe, Ni y Co son muy heterogéneos, tanto entre distintas partículas y como dentro de la misma partícula.

En Loma de Hierro, los óxidos de Mn contienen 20-80 % en peso  $\text{MnO}$ , <20 % en peso  $\text{NiO}$  y <7 % en peso  $\text{CoO}$ . En Loma Caribe (Falcondo) contienen 14-59 % en peso  $\text{MnO}$ , <21 % en peso  $\text{NiO}$  y <12 % en peso  $\text{CoO}$  (Domènech et al., 2022). Ambos son depósitos de tipo silicato hidratado, y los óxidos de Mn se encuentran en la transición entre el horizonte de óxidos y la saprolita. También en Falcondo, pero en un perfil enriquecido en arcillas, la composición de los óxidos de Mn, en este caso, en la saprolita ferruginosa, es de 12-70 % en peso  $\text{MnO}$ , <23 % en peso  $\text{NiO}$  y <7 % en peso  $\text{CoO}$ . (Loma Ortega, Tauler et al., 2017). En tres depósitos de Bahía de Moa (de tipo óxido), se han identificado óxidos de Mn en el horizonte de óxidos, y en la saprolita. Los primeros contienen 10-53 % en peso  $\text{MnO}$ , 2-22 % en peso  $\text{NiO}$  y 2-13 % en peso  $\text{CoO}$ , y destacan por contener 57-94 ppm Sc. En cambio, los segundos contienen 35-54 % en peso  $\text{MnO}$ , 5-7 % en peso  $\text{NiO}$  y <1 % en peso  $\text{CoO}$  (Domínguez-Carretero

et al., 2024). Finalmente, en un depósito de bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, los óxidos de Mn analizados dan 23-67 % en peso MnO, <5 % en peso NiO y <2 % en peso CoO.

Para este estudio, las muestras seleccionadas han sido preparadas en forma de láminas delgadas y secciones pulidas, de las cuales se han extraído varias lamelas mediante *Focused Ion Beam* (FIB) en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (Universidad de Zaragoza), para ser estudiadas en el TEM del Centro de Instrumentación Científica (Universidad de Granada). Por ejemplo, una primera lamela fue extraída de una partícula sub-redondeada zonada, de unos 100x50 µm de longitud, con un núcleo con la siguiente composición: 76-79 % en peso MnO, < 0.3 % en peso NiO, < 1,4 % en peso CoO, 0,5-1,8 % en peso Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 1,0-1,7 % en peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El borde de dicha partícula, complejo pero con un grosor homogéneo, tiene menos MnO (29-55 % en peso), está enriquecido en NiO (2,4-7,8 % en peso), CoO (2,0-6,1 % en peso) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,5-19 % en peso) respecto al núcleo, y con contenidos variables en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,6-4,2 % en peso). Las imágenes de baja magnificación de TEM de este borde muestran una serie de cristales elongados (~2x0.5 µm) zonados enriquecidos en Fe, Ni y Al, coexistiendo con unas láminas finas (pocos nm) enriquecidas en Co. El espaciado d001 de ~9 Å medido en difracción de electrones (SAED) confirma que se trata de asbolana.

## CONSIDERACIONES FINALES

La complejidad textural y composicional de los óxidos de Mn en distintos niveles de los perfiles lateríticos y bauxíticos estudiados, incluso a la nanoescala, revela, por un lado, que es imprescindible combinar distintas técnicas analíticas para elucidar los distintos procesos de enriquecimiento de metales críticos o estratégicos en ambiente supergénico, y por otro lado, que quedan muchas preguntas sobre los óxidos de Mn por resolver.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2023-147788OB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y por el proyecto ERAMIN3 “Sustainable Mining of REE in Europe (SuMREE)”. Este trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación MinResET (*Mineral Resources for the Energy Transition*) de la Agència de Gestió d’Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya (2021-SGR-00239).

## REFERENCIAS

- Bárdossy, G. (1982): Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate rocks. Amsterdam, Elsevier, 441 p.
- & Brindley, G.W. (1978): Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. *Am. Mineral.*, **63**, 762–767.
- Chukhrov, F.V. (1982): Crystallochemical nature of Co-Ni asbolan. *Int. Geol. Rev.*, **24**(5), 598-604.
- Domènech, C., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Tauler, E., Lara, L., Galí, S., Soler, J.M., Campeny, M., Ibáñez-Insa, J. (2022): Co-Mn mineralisations in the Ni laterite deposits of Loma Caribe (Dominican Republic) and Loma de Hierro (Venezuela). *Minerals*, **12**, 927.
- Domínguez-Carretero, D., Proenza, J.A., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Tauler, E., Rojas-Purón, A., Duque, N., González-Jiménez, J.M., García-Casco, A., Galí, S. 2024. The Geology, Geochemistry, and Mineralogy of the Moa Bay Ni Laterite Mining District, Cuba. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5101>
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G. (1987): Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 105-113.
- Post, J.E. (1999): Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, **96**, 3447-3454.
- Putzolu, F., Balassone, G., Boni, M., Maczurad, M., Mondillo, N., Najorka, J., Pirajno, F. (2018): Mineralogical association and Ni-Co deportment in the Wingellina oxide-type laterite deposit (Western Australia). *Ore Geol. Rev.*, **97**, 21-34.
- Roqué Rosell, J., Mosselmans, J.F.W., 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.
- 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.