

CDU: 533.43 (729.16)

HALLAZGO DE ELIZABETINSKITA EN LAS FORMACIONES OCROSAS DE LA CORTEZA DE INTEMPERISMO DEL YACIMIENTO LEVISA; PROVINCIA DE HOLGUIN

C. Dr. Nina T. Voskresenskaya. Universidad Estatal de Moscú. C. Dr. Cecilia Cordeiro N. Universidad de La Habana. Lic. Alicia Cordeiro N. Universidad de La Habana. Ing. Enrique Saunders P. Ministerio de la Industria Básica.

RESUMEN

Se caracterizó por primera vez una muestra procedente del yacimiento Levisa provincia Holguín, como elizabetinskita según los datos del análisis roentgenoestructural, térmico diferencial y químico. Se establecieron las condiciones óptimas, de disolución de la misma. Estas son: 100 mL de la mezcla de ácido acético y sulfito de sodio de concentración molar igual 0,1 mol/L al 1% (P/V) temperatura de $90 \pm 2^\circ \text{C}$, 5 extracciones de 90 min cada una con agitación, masa de muestra 0,2 g. Se comprobó la asociación del níquel y el cobalto con el manganeso, así como la selectividad de este solvente para los hidróxidos de manganeso en presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, y óxidos de cromo.

ABSTRACT

A sample from the "Levisa" deposit, Holguín province, was characterized, for the first time, as Elizabethinskite according to data derived for the roentgenoestructural, thermal-differential, and chemical analyses. Optimum conditions for dissolution of the sample were established, namely, 100 mL of a mixture of acetic acid and sodium sulphite with a molar concentration of 0,1 mole/L, at 1 % (P/V), and a temperature of $90 \pm 2^\circ \text{C}$, 5 extractions of 90 min each, with a stirring, and a sample mass of 0,2 g. It was proved the association of nickel and cobalt with manganese, as well as, selectivity of this solvent for manganese hydroxides in presence of iron oxides and hydroxides, and chromium oxides.

INTRODUCCION

En el marco del programa para la elaboración de métodos de análisis químico de fases de las formas en

que se encuentra el níquel en las menas lateríticas se estudió en 1978 una de las muestras de minera

les de manganeso, en la zona de los ocres estructurales tomada a una profundidad de aproximadamente 8 m del perfil de la corteza de intemperismo del yacimiento Levisa en la provincia de Holguín.

ALGUNAS CARACTERISTICAS GENERALES

Macroscópicamente los minerales de manganeso están representados por agregados compactos de formas laminares, arriñonadas, en ocasiones porosas, las cuales se presentan en forma de nidos y muy raramente en agregados semejantes a lentes o vetillas dispersos en la masa del material ocreo. Las dimensiones de estos agregados llegan hasta varios centímetros. Los agregados de manganeso impregnan por las grietillas y por los poros toda la zona de los ocres, que alcanza como promedio una potencia de 10 m, hasta el contacto con las serpentinitas lixiviadas y alteradas.

El estudio microscópico estableció que la masa fundamental está constituida por agregados colomórficos de minerales del grupo de la psilomelana; se observa también la presencia de pequeños cristales en forma de agujas de un mineral transparente que se asemeja por sus propiedades ópticas a la halloysita.

La identificación de esta impureza bajo el microscopio no fue posible debido a que los óxidos de manganeso la enmascaran totalmente.

PARTE ANALITICO EXPERIMENTAL.

La muestra de mineral de manganeso se estudió utilizando diferentes

métodos mineralógicos y químicos. De acuerdo con los datos del análisis químico la composición de la misma es la siguiente (%): MnO - 33,06; Fe_2O_3 17,73; Al_2O_3 - 14,16; NiO - 5,09; CoO - 5,59; SiO_2 - 2,70; Li_2O - 0,11; CaO - 0,67; K_2O - 0,19; Na_2O - 0,18; H_2O - 20,0 %.

De acuerdo con los datos de I. I. Guinzburg (1960) el mineral de manganeso investigado, de acuerdo con su composición química es un aluminóquel-cobalto melana con alto contenido de hierro. La composición química casi coincide totalmente con la composición de los aluminócobalto melanos de varios yacimientos de la URSS: Elizabetinsk (Ural Central), Buruktalsk (Sur de los Urales), Shalapskoe (Altai) (Grigorieva, 1969) llamadas por V. I. Mijeev (1957) elizabetinskitas.

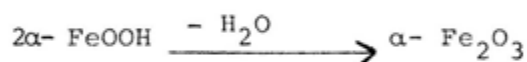
En la tabla I se muestra el estudio difractométrico realizado. Sobre la base de reflexiones principales $4,72^\circ$, $9,41^\circ$; $2,37^\circ$; $1,88^\circ$ se puede clasificar esta muestra como elizabetinskita ya que ellas concuerdan con las reflexiones indicadas por Mijeev (1957) $2,68^\circ$ (001) $4,75^\circ$ (002) $2,35^\circ$ (004) $1,87^\circ$ (200) y $1,44^\circ$ (106, 164).

En el difractograma de la muestra investigada existen además reflexiones que pertenecen a la goethita ($2,70^\circ$; $4,20^\circ$; $2,44^\circ$; $17,3^\circ$) al psilomilano ($2,44^\circ$; $2,70^\circ$; $1,73^\circ$), o a la manganita ($2,68^\circ$; $1,66^\circ$; $1,42^\circ$).

Para precisar la cuestión de las

impurezas que se encuentran presentes en el mineral se realizó el estudio térmico diferencial y termogravimétrico según se muestra en la figura 1.

El mineral se caracteriza por tres efectos endotérmicos ($1,30^{\circ}\text{C}$, $3,20^{\circ}\text{C}$ y 495°C). El primero de ellos corresponde a la pérdida de agua absorbida (no de constitución). El segundo efecto, poco profundo, tomando en cuenta el alto contenido de hierro ($17,73\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) y los datos del estudio difractométrico, es posible atribuirlo a la presencia de impurezas de goethita.



Este efecto está acompañado por una pérdida de masa según la cual se calculó aproximadamente la cantidad de goethita en la elizabetinskita resultando de aproximadamente 6% .

El tercer efecto a 495°C corresponde al efecto de la manganita, o sea la transformación:



con pérdida de oxígeno. En la mayoría de los casos este efecto de los psilomelanos ocurre a mayores temperaturas, en el límite de $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Este desplazamiento del efecto puede atribuirse a la débil cristalización del mineral o a la presencia de altos contenidos de metales alcalinos o aluminio en el mismo.

De acuerdo con los datos difractométricos y térmicos diferenciales (Ivanova, Kasatov, Krasina, Rosinova 1974) la muestra investigada de hidróxido de manganeso corresponde a la elizabetinskita.

Las reflexiones estrechas, de alta intensidad del difractograma en la elizabetinskita ($4,72 \text{ \AA}^0$; $9,41 \text{ \AA}^0$) demuestran que el mineral posee buena cristalinidad aunque existen otras reflexiones más anchas y menos intensas ($2,37 \text{ \AA}^0$; $1,88 \text{ \AA}^0$ y $1,575 \text{ \AA}^0$) que evidencian la presencia de fases amorfas. Es posible suponer que la razón por la cual el efecto de la manganita ocurra a una temperatura menor se deba al alto contenido de Al_2O_3 ($14,16\%$) que quizás se incorpore a la estructura de la elizabetinskita.

Estos minerales fueron separados por Guinzburg (1960) en el grupo aluminio-níquel-cobalto-melanos y Nikitin (1960) observó el corrimiento del efecto de la manganita hacia menores temperaturas (475°C – 490°C); un corrimiento hacia 490°C se observó por Manaeva y Chubkova (1973) para la litioforita.

En relación con la presencia del pequeño contenido de goethita en nuestra muestra, que es portadora de níquel y cobalto en la corteza de intemperismo, fue interesante considerar la cuestión: con cuales componentes de la muestra se encuentran relacionados el níquel y el cobalto. En la literatura existe una opinión unánime acerca de la relación del cobalto con el manganeso mientras

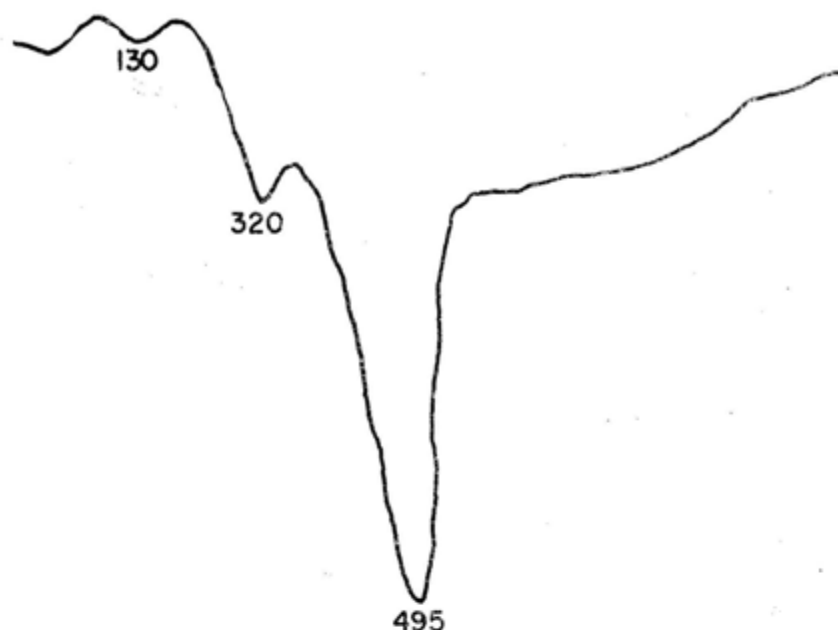


FIG1: ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA MUESTRA NATURAL.

Equipo: DTA Universal/02 Veb Laborelectronik RDA
 Velocidad de calentamiento: 10 °C/min
 Amplificación: 100 Amplificación del registrador 1/s
 Crisoles: P+ Atmósfera: aire, estática
 Referencia: α Al_2O_3 Masa de muestra 150 mg.
 Tamaño de partícula: - 200 mesh

que el níquel se concentra en los hidróxidos de manganeso y en los hidróxidos de hierro-goethita e hidrogoethita.

Como disolvente del hidróxido de manganeso se utilizó una disolución reductora: ácido acético de concentración molar igual a 0,1 mol/L sulfito de sodio 1% (P/V) de pH-5, (Fiodorova, Sumarokova, 1962). Este reactivo según se demostró en trabajos anteriores (Tabla 2) es lo suficientemente selec-

tivo en relación con los hidróxidos de manganeso: esto es, no actúa sobre los minerales de óxidos e hidróxidos de hierro ni tampoco sobre los hidrosilicatos de hierro y magnesio presentes en los minerales lateríticos cubanos.

Para solucionar esta cuestión de la relación del níquel y el cobalto a uno u otro componente de la muestra, utilizamos los métodos de análisis químico de fases, basados en la disolución selectiva de un mineral en presencia de otros.

TABLA No. 1 CARACTERISTICAS ROENTGENOGRAFICAS DE LA MUESTRA DE MINERAL DE MANGANESO DE LA CORTEZA DE INTEMPERISMO NIQUELIFERA

h k l	Muestra investigada		Muestra de referencia (Mijieev (1957))	
	d	I	d	I
010			12,30	3
001	9,41	47	9,68	6
002	4,72	100	4,75	10
	4,20	4	-	-
	3,34	5	-	-
003	3,14	5	3,146	2
	2,70	3	-	-
050	2,44	4	2,47	3
004	2,37	11	2,35	10
200	1,881	9	1,872	10
	1,731	1		
006	1,575	2	1,574	5
082	1,457	3	1,485	2
106,164	1,447	2	1,442	7
090,234	1,388	1	1,3880	6
0.10.0.300	1,242	2	1,235	6
008	1,228	1	1,183	4

Equipo: DRON - 2,0 (URSS)

Radiación Cu Filtro Ni

Voltaje 36 Kv. Corriente 20 mA

Velocidad /0/min

Rango angular 5-79 grados expresados como 2θ

La acción de este disolvente durante cinco extracciones de 90 min cada una a temperatura de $90 \pm 2^\circ\text{C}$ con agitación disolvió el 85,4 % Mn, el 77,5 % Ni y el 72,0 % Co de los contenidos totales de estos elementos mientras que la extracción del hierro resultó de sólo un 6,70 % según se muestra en la figura 2.

La concentración óptima de sulfito de sodio (agente reductor) (Figura

3) y el tiempo necesario para la extracción del níquel y el cobalto fueron hallados según las curvas cinéticas de disolución (Figuras 4 y 5). Las condiciones seleccionadas son: extracciones de 90 min con una disolución de CH_3COOH de concentración molar igual a 0,1 mol/l y 1 % Na_2SO_3 (P/V).

El carácter de las curvas de lixiviación del manganeso, níquel, cobalto e hierro (figura 3) de la

TABLA Nº-2 EXTRACCION DEL NIQUEL DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA SERPENTINA, MONTMORILLONITA, GOETHITA, MAGNETITA, CROMITA (COLLAZO, CORDEIRO, VOSKRESENSKAIA, 1979) EN DISOLUCION DE CH_3COOH DE CONCENTRACION MOLAR IGUAL A 0,1 mol/L y Na_2SO_3 1 % (P/V)

Nº. muestra	Mineral	Contenido Ni en el mineral %	Extracción Ni respecto al total %
378/11	goethita	1,72	10,5
378/14	goethita	1,11	0,7
1078/10	goethita	1,50	8,0
1078/11	goethita	1,45	15,5
1178/24	goethita	1,45	12,6
27	nontronita	2,70	12,1
45945	serpentina	1,70	5,8
678/1	serpentina	0,15	32,0
s/n	serpentina	1,46	4,3
s/n	cromita	0,13	0
s/n	magnetita	0,53	5,4

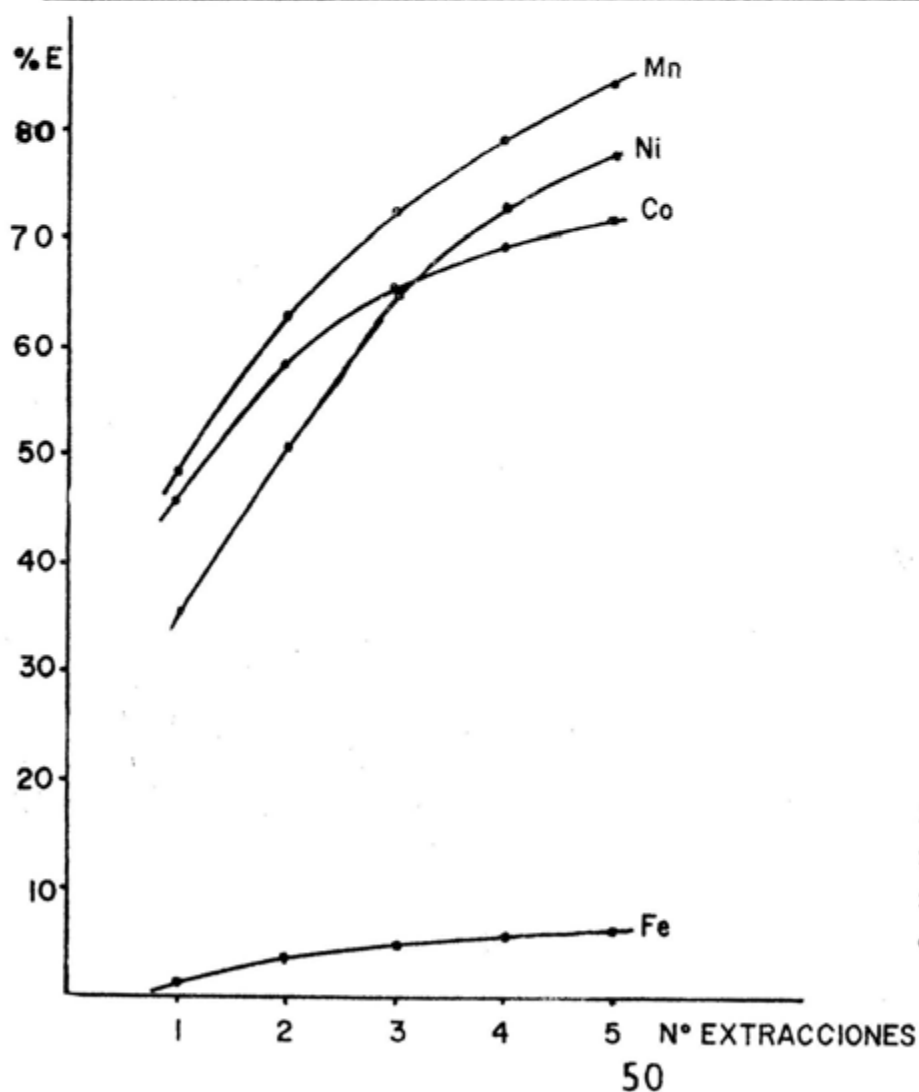


Fig. 2 Influencia del número de extracciones en la disolución del mineral natural.

elizabetinskita muestran una relación cercana del níquel y el cobalto a la elizabetinskita (níquel-cobalto melana). Mientras que con la goethita se encuentra una pequeña cantidad de estos elementos. La curva de lixiviación del níquel es

análoga a la del manganeso, mientras que la del cobalto tiene tendencia a disminuir. Esto muestra la mayor relación del cobalto con el hierro en comparación con el níquel.

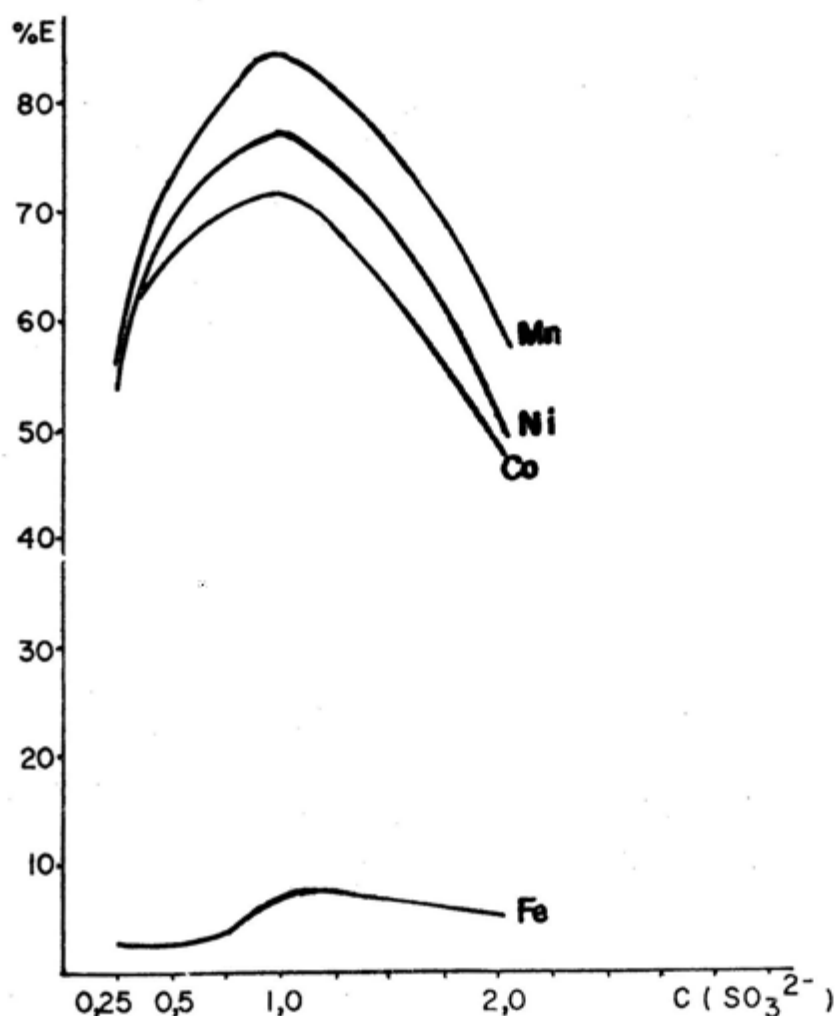


FIG 3: % EXTRACCION DE Ni, Mn, Co Y Fe EN DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACION DE NO₂ SO₃ (5 EXTRACCIONES)

El mecanismo de solubilidad de la elizabetinskita consiste en la reducción del MnO₂ en un medio débilmente ácido a Mn(II), ya que el ácido acético por sí sólo tiene una acción muy pequeña sobre el mineral pasando a la solución no más

del 6 % del níquel y 6 % del cobalto (Tabla 3). Esta circunstancia confirma aun más la estrecha relación existente entre el níquel y el cobalto con los minerales del grupo de los níquel-cobalto-melanas.

TABLA N^o.3 EXTRACCION DE Ni, Co, Mn y Fe DE LA ELIZABETINSKITA CON DISOLUCION DE CH₃COOH 0,1 mol/L(0,1 g MUESTRA, 100 mL SOLVENTE, T = 90^o ± 2 °C).

% Extracción con relación al contenido total				
N ^o . extracción	Ni	Co	Mn	Fe
1	3,50	2,73	1,84	0,40
2	1,50	1,82	0,98	0,16
3	1,00	1,59	1,21	0,16
Total	6,00	6,14	4,03	0,72

Este disolvente lixivía no más del 4 % del níquel asociado a minerales sintéticos débilmente cristalizados de hidróxidos de manganeso y no más del 2 % en minerales naturales.

TABLA N^o.4 EXTRACCION DEL NIQUEL Y COBALTO DE LOS HIDROXIDOS DE MANGANESO E HIERRO DISOLUCION AMONICAL: NH₃ 0,9 mol/L-NH₄Cl 0,4 mol/L SEGUN CORDEIRO, COLLAZO, VOSKRESENSKAIA (1977) Y EL TRABAJO ACTUAL

Mineral	Contenido en el mineral %		Extracción %		Condiciones del experimento
	Ni	Co	Ni	Co	
Hidróxido de Mn sintético II	0,90	0,38	4,26	<0,006	1 g 300 mL. solv 3h. T=70 ± 2° C 1 extracción
Hidróxido de Mn sintético III	0,34	0,06	0	0	0,5 g 100 mL. solv 3h T=70 ± 2° C 1 extracción
Hidróxido de Mn natural con silicatos	6,25	0,1	2,08	<0,02	0,1 g 100 mL 4½ h T=70 ± 2° C 1 extracción
Hidróxido de Mn con hidróxido de Fe natural	2,12	2,5	0,57	0	0,2 g 100 mL 2h T=70 ± 2° C 1 extracción
Elizabetinskita	3,99	4,46	0	0	0,1 g 100 mL solv 2h T=70 ± 2° C extracción
Goethita natural 1078/11	1,45	0,037	0,34	N.D.	0,2 g 100 mL solv 1h T=70 ± 2° C 1 extracción
Goethita natural 378/14	1,11	0,069	0	0	0,5 g 100 mL solv 2h T=70 ± 2° C 1 extracción

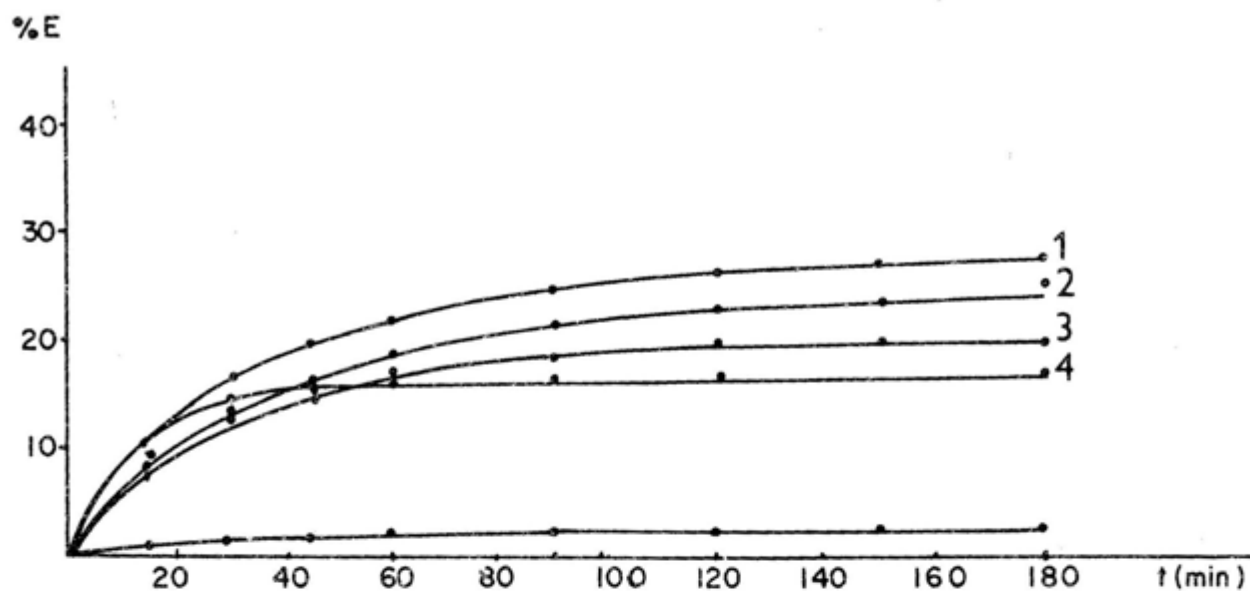
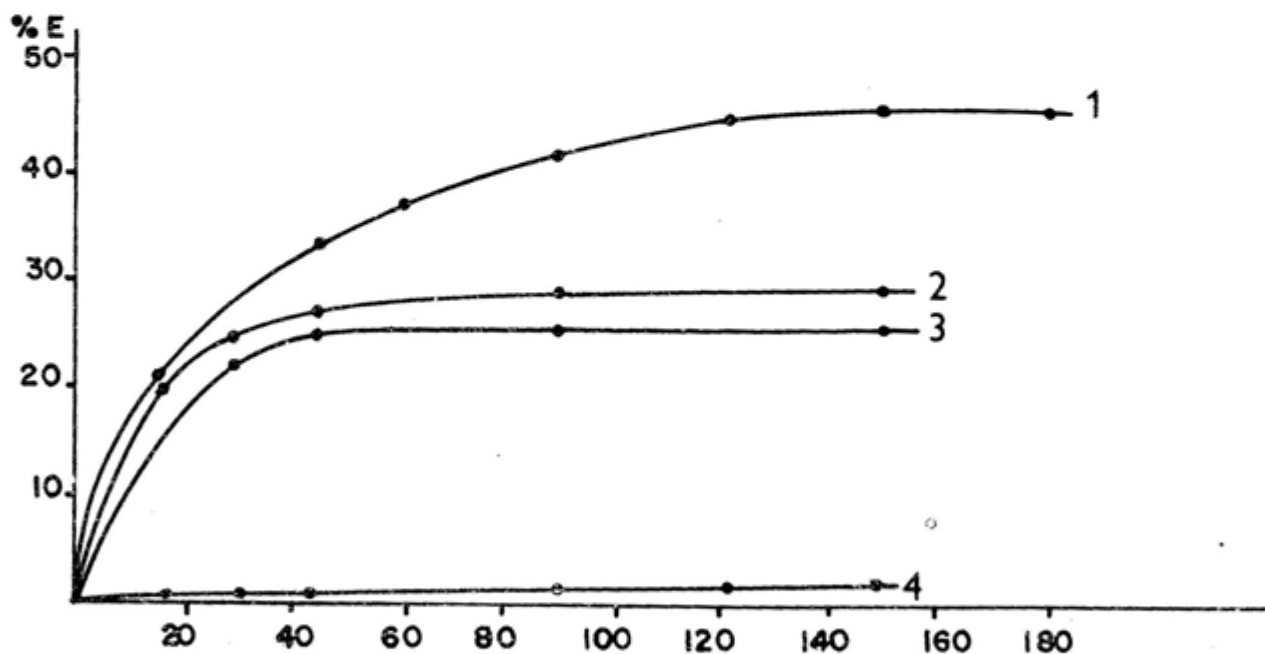


Fig. 4 Disolución del níquel asociado al mineral natural con diferentes mezclas.

1. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 1 % (p/v) Na_2SO_3
2. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 2 % (p/v) Na_2SO_3
3. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,5 % (p/v) Na_2SO_3
4. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,25 % (p/v) Na_2SO_3



Fig! 5 Disolución del cobalto asociado al mineral natural con diferentes mezclas.

1. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 1 % (p/v) Na_2SO_3
2. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,5 % (p/v) Na_2SO_3
3. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,25 % (p/v) Na_2SO_3
4. CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

La lixiviación del cobalto en todos los minerales es prácticamente cero. Este disolvente no lixivía el níquel y el cobalto de la elizabetinskita. La ausencia de óxidos e hidróxidos propios del níquel y cobalto también fue confirmada por los datos difractométricos (Tabla 1) .

La ausencia de hidróxidos propios del níquel y el cobalto en estas muestras fue confirmada usando un disolvente selectivo: disolución de concentración molar de amoniaco igual a 0,9 mol/L y de cloruro de amonio 0,4 mol/L (Cordeiro, Collazo, Voskresenskaia 1977) , según se muestra en la tabla 4.

Es necesario admitir una particularidad de la elizabetinskita de Levisa, la velocidad retardada de lixiviación en agentes reductores mientras que los hidróxidos y óxidos de manganeso lo hacen inmediatamente (15 min , 30 min). Es posible explicar este comportamiento primero, por buena cristalinidad , y segundo, debido a la presencia de hidróxidos de hierro y aluminio que quizás cubren la superficie de los hidróxidos de manganeso y dificultan la acción del disolvente.

CONCLUSIONES

1. Se caracterizó la muestra de hidróxido de manganeso proveniente de las formaciones ocrosas de la corteza de intemperismo del yacimiento de Levisa, Molguín de acuerdo con los datos del análisis químico, roengenestructural y térmico diferencial como elizabetinskita .
2. Se estudió la extracción del níquel, cobalto, manganeso e hierro para diferentes concentraciones de sulfito de sodio y una concentración fija de ácido acético, seleccionándose la mezcla CH_3COOH 0,1 mol/L = 1 % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
3. Se estudio la cinética de extracción del níquel y el cobalto asociados a este mineral estableciéndose que al cabo de las 2 h se alcanza el equilibrio entre el mineral y el disolvente y. que son necesarias 4 o 5 extracciones de estos elementos.
4. Se comprobó la selectividad de este solvente sobre el níquel de silicatos (nontronita y serpentina) , hidróxidos , óxidos de hierro y óxidos de cromo, resultando de una selectividad satisfactoria para los objetivos del análisis químico de fases

de minerales lateríticos cubanos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los licenciados Silvio López Guerra, Guillermo Infante de los Reyes y Jesús Rodríguez Cortón por su asistencia en la identificación de la muestra.

Muy especialmente agradecemos a Nery Díaz su valioso trabajo técnico.

REFERENCIAS

1. COLLAZO, J. ; CECILIA CORDEIRO N. y N. VOSKRESENSKAYA T.: Fazovii jimicheski form nikelia v silikatno-okisnij rudaj Kubi. VINITI, Deponirovanie No. 31-32, 1979.
2. CORDEIRO N. , C. ; J. COLLAZO Y N. VOSKRESENSKAYA T.: "Solubilidad del níquel asociado con diferentes minerales", en La minería en Cuba. No. 3, 1977.
3. FEDOROVA M. , N. y SAMOROKOVA I.: Fazovii analiz soedinenii margantsa v karbonatno-okislennij margantsevij rodaj. Byull nauchno-tekh. Inform No. 39/40, 1962.
4. GUINZBURG I. , I.: Onikele i kobalto mela nej, en Kora Vyvetrivaniya. No. 3 , 1960
5. GRIGORIEVA V. , M.: Raspredelenie nikelia kobalta, shlakooobrazuyuzhij po mineralam i promishlennim tipam okislennij mika levij rud Trudy inst. Gripronikel No. 39 40, 1969.
6. IVANOVA V., P. y otros: Termicheski analiz mineralov igornij/porod. Moscú, Nedra, 1974.
7. MANAEVA A. ; V. y T. CHUBKOVA P.: "Margan tsevie minerali v kore vivetrivania guiperbasito v Belininskovo massiva i ij nikelenosnost", en Kora Vivetrivania, No. 13,61, 1973.
8. MIJIEV V. , I.: Roengenometricheskii opredelitel mineralov. Nedra, Moscú 1957.
9. NIKITIN K. , K.: Margantsevie mineralii koryivvyvetrivaniya buryktalskovo mas siva ultrabazitov . Kora Vivetrivania . No.3 , 1960.