

ACTUALIZACION DEL CONOCIMIENTO MINERALOGICO DE MENAS LATERITICAS Y RESIDUOS SOLIDOS DE LAS INDUSTRIAS NIQUELIFERAS CUBANAS

Giselle Valdivia García¹, Miladys Arostegui José A. Alonso Pérez¹, Ileana Cabrera¹, Nayda A. Hernández¹, Victoria Herrera², Carlos Cruz¹, Abdel Casanova¹, Asor Martínez¹, Nery Díaz¹, Antonio Aguila¹

¹Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona No. 12028, km 1½, Boyeros, Ciudad Habana, Cuba. E-mail: giselle@cipimm.minbas.cu, ²Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN), CITMA, E-mail: vherrera@ceaden.edu.cu; ccruz@ceaden.edu.cu

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo brindar una actualización sobre el grado de conocimiento que dispone el Grupo Empresarial GEOMINSAL acerca de la caracterización mineralógica de los yacimientos de cortezas de intemperismo lateríticas y los residuales sólidos que proceden de los procesos tecnológicos de lixiviación ácida de alta Presión (HPAL) y carbonato-amoniaco (CARON) de las industrias niquelíferas cubanas, mediante el empleo de técnicas instrumentales combinadas de avanzada: Difracción de rayos-X (DRX), Análisis Térmico (AT), Espectroscopía Infrarroja (IR), Mineralogía Óptica, Espectrometría Moessbauer (EM) y la Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a un Espectrómetro de rayos-X de Energía Dispersiva (MEB-EDS) entre otras. La combinación de resultados de composición sustancial muestran las diferentes asociaciones mineralógicas que se presentan en los actuales yacimientos lateríticos, con sus particularidades específicas según el tipo de mena y límite de detección para cada mineral según la técnica instrumental que se utilice, por lo tanto tienen utilidad metodológica principalmente en los laboratorios de Mineralogía Analítica del sistema de laboratorios del Grupo Empresarial GEOMINSAL, por cuanto marcan las pautas a seguir para realizar un adecuado Control Analítico de Fases (CAF) que se precisa durante la ejecución de proyectos tanto de Prospección Geológica, Investigación Tecnológica y/o Explotación Minera que se ejecuten con las empresas geológicas y del Grupo Empresarial del Níquel en el MINBAS, así como con las diferentes empresas extranjeras que se interesen con estudios similares al respecto.

INTRODUCCION

La composición sustancial de las lateritas niquelíferas cubanas es compleja, pues presentan asociaciones mineralógicas diversas que varían entre los diferentes tipos genéticos y litológicos de menas en los yacimientos. Por otro lado y de forma paralela, tuvo lugar también la gradual acumulación de residuales sólidos en depósitos artificiales, con peculiaridades mineralógicas específicas entre sus minerales constituyentes durante más de cuatro décadas de procesamiento industrial de extracción de (níquel + cobalto) de las menas lateríticas mediante la aplicación de las tecnologías CARON y HPAL en sus tres industrias ubicadas en la región de Nicaro y Moa respectivamente.

Las menas lateríticas en sentido general, se caracterizan por la presencia de mezclas de óxidos y oxihidróxidos de hierro, cromo, manganeso, silicatos magnesiales, compuestos amorfos y minerales arcillosos, asociados isomórficamente al níquel y el cobalto principalmente en los retículos cristalinos de dichos minerales, los que presentan a su vez la composición elemental variable al igual que sus residuos, por dicha razón, los análisis químicos aunque insustituibles para establecer la ley mínima de corte de níquel + cobalto o "cut off" de las menas -de posible explotación minera a mediano o corto plazo-, resultan hoy insuficientes para determinar de manera precisa las características específicas de mineralización y su relación con la ley de los elementos de interés y sus principales propiedades

físicas entre ellas el peso volumétrico de cada tipo lito-tecnológico de mena entre otras propiedades previo a su procesamiento industrial.

Por otra parte, los minerales que se asocian paragenéticamente a las cortezas de intemperismo laterítico, presentan por lo general textura típica de ocre, por esta razón son muy deleznable, pues predominan en ellos minerales con muy fino tamaño de partículas ($< 2\mu\text{m}$) y formados durante el proceso de consolidación de dichas cortezas en los diferentes horizontes del perfil laterítico tales como: las limonitas, saprolitas y arcillas (montmorillonita, nontronita, clorita, caolinita, etc.), por esta razón, los estudios de caracterización mineralógica se dificultan si sólo se aplican los métodos clásicos de Mineralogía Óptica y/o Petrografía, de ello se deriva la importancia, desarrollo y propuesta de metodologías analíticas que aborden los estudios de composición sustancial y el control analítico de fases de estos recursos de manera integral.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo consiste en recopilar, actualizar y generalizar toda la información que concierne acerca de las características de mineralización de nuestros principales recursos minerales y sus productos residuales, todo a través del empleo de diversas técnicas instrumentales de avanzada de Mineralogía Analítica desde hace décadas en nuestros centros de investigación y de servicios analíticos, con la finalidad de brindarle a los profesionales de las Ciencias de la Tierra del país -geólogos, mineros y tecnólogos- una actualización del conocimiento mineralógico que dispone el Grupo Empresarial GEOMINSAL sobre estos recursos y al mismo tiempo ofrecer una herramienta analítico-metodológica útil para emprender con mayor grado de precisión los estudios posteriores que se realicen de composición sustancial y de esta forma vincular las propiedades físico-químicas de las menas y residuos industriales en los nuevos proyectos geólogo-mineros y de investigación tecnológica de estos yacimientos los cuales representan la fuente económica más importante del país.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron muestras de depósitos de menas lateríticas de la región de Moa, y los residuos de los procesos CARON y HPAL de diferentes Proyectos de investigación realizados en el CIPIIM durante el período del 2005-2011

El estudio por Análisis Térmico se realizó en un Derivatógrafo húngaro, modelo MOM Q-1500 D en la década de 1998 y el 2007 en el CIPIIM, con el registro simultáneo de las curvas ATD (Análisis Térmico Diferencial); TG (Termogravimetría); Temperatura (T) y TGD (Diferencial Termogravimétrica) bajo las siguientes condiciones experimentales de operación (tabla I):

Tabla I Condiciones experimentales seleccionadas para Análisis Térmico

Crisoles de platino	α - Al_2O_3 como material referencia
Atmósfera del horno	aire sin turbulencia
Termopares	Pt / Pt (Rh-10 %)
Sistema de registro	Papel formato X:Y
Sensibilidad de los canales ATD, TG y DTG	250 μV y 500 μV
Tiempo de duración del análisis	100 minutos
Velocidad del papel	2,5 mm / min
Peso de muestra	Se consigna en cada termograma
Velocidad de calentamiento	10 $^{\circ}\text{C}$ / min

Los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo Philips PW 1710 con los siguientes parámetros de operación:

Tabla II Condiciones experimentales seleccionadas para difracción de polvos de rayos-X

Goniómetro	vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Fe
Filtros	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
Calibración del equipo	Patrón externo Silicio
Registro angular	$6 - 80^\circ (2\theta)$

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de $0,05^\circ$ y tiempo de medición en cada posición de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa "Origin 7.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2002, compatible con Windows 98 para Office 2000.

Las características petrográficas y minerográficas se determinaron a través de secciones delgadas y pulidas confeccionadas en el taller de mineralogía del CIPIIMM, donde fueron analizadas en el microscopio polarizador JENAPOL acoplado con la video-cámara SONY, modelo SSC-C 370 e interfase YS- W150, utilizando para ello el analizador de imágenes y el software DIGIPAT para el análisis de los resultados obtenidos.

Los Análisis Químicos de elementos mayoritarios se determinaron teniendo en cuenta el Manual de Procedimientos de la DCM/CIPIIMM, para lo cual se emplearon los métodos de ácido y de fusión con metaborato de litio para la preparación de las muestras.

Se empleó un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP- AES) modelo Spectroflame de la firma SPECTRO de Alemania con las características o parámetros instrumentales que aparecen a continuación:

OPTICAS

- 128 canales analíticos
- 5 sistemas ópticos
- Montaje Paschen – Runge
- Diámetro del círculo de Rowland de 750 mm
- Red holográfica de Zerodur

MONOCROMADOR

- Acceso directo a longitudes de onda
- 4 ranuras de entrada con obturadores conectados mediante fibra óptica a la fuente de luz
- Segmento móvil con 6 ranuras de salida y fotomultiplicadores

GENERADOR

- Potencia máxima de 2,5 kW
- Rutina automática de encendido del plasma estabilizado en potencia
- Frecuencia 27,12 MHz

Las condiciones instrumentales para este equipo se consideran óptimas cuando se obtienen los mejores valores posibles de la relación señal / ruido en las correspondientes zonas del espectro, para lo que existe una metodología descrita en el Manual de Operaciones de este equipo en la DCM del CIPIMM. Se utilizaron además equipos de laboratorio y reactivos de alta pureza.

La técnica de espectrometría Mossbauer se realizó en un espectrómetro MS-10 a velocidad constante con una fuente de ^{57}Co (Rh). Los corrimientos isoméricos se expresaron relativos al Fe metálico. Se obtuvieron espectros a las temperaturas de 80 y 300 $^{\circ}\text{K}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Preparación de las muestras

Chandra D *et. al*, (1983) recomiendan para el estudio mineralógico de las lateritas, el proceso previo de molienda de las muestras durante 15 minutos en un molino de bolas, tiempo mínimo que garantiza el rango de distribución de tamaños de partículas de estas especies minerales, realizándose con posterioridad el proceso de selección y toma de muestras representativas mediante el empleo del método de cono y anillo. A continuación las mismas se separan en 4 fracciones: muestra cabeza, fracciones: $(-0.84+0.315\text{mm})$; $(-0.315+0.074\text{mm})$ y (-0.074mm) . Paralelamente, la segunda fracción se somete a un proceso de separación magnética por vía húmeda, obteniéndose dos fracciones para el análisis: (1) no-magnética y (2) magnética. En la figura 1 se presenta el esquema de preparación propuesto por dichos autores.

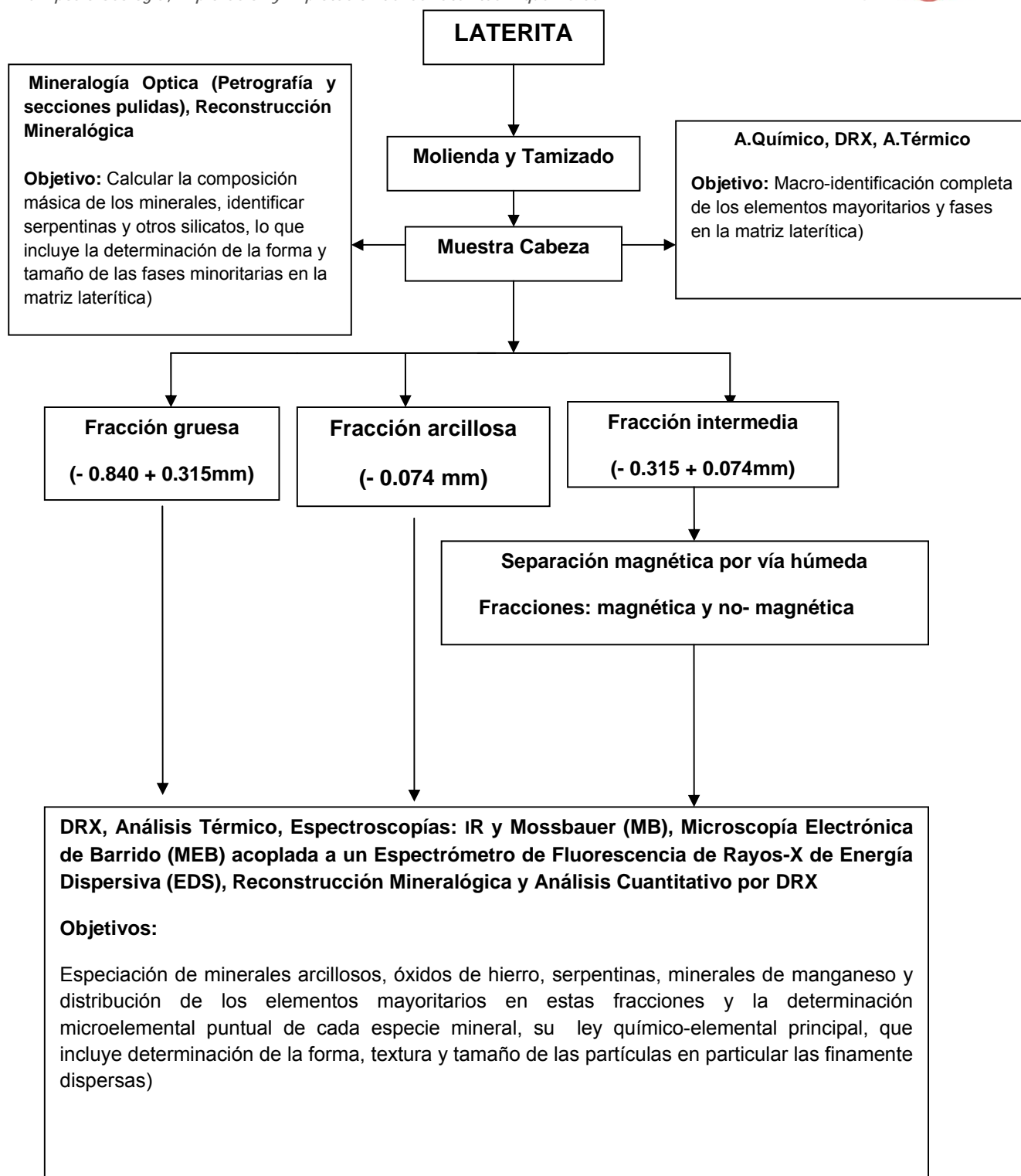


Figura 1 Esquema de preparación y procedimientos analíticos que se proponen para ejecutar los estudios de composición sustancial de las menas lateríticas cubanas.

En el caso de los residuos industriales, no se precisa la molienda de las muestras, dado el pequeño tamaño de partículas en que estos se acumulan en los depósitos artificiales, planteándose entonces la separación en cuatro fracciones: (+0.84mm); (-0.84 + 0.1mm); (-0.1 + 0.038mm), (-0.038mm) y la muestra cabeza, Alfonso-Olmo E *et al.* (2008).

Con posterioridad, la fracción -0.038mm que contiene el 81.6% en peso del total de la muestra se somete a un proceso de separación magnética por vía húmeda obteniéndose dos sub-muestras: *una fracción magnética y otra no-magnética*. El esquema de preparación para los residuos mineralógicos es muy semejante al que se plantea para las lateritas pero con diferencias en las clases granulométricas que se logran.

Diferenciación de tipos de menas lateríticas mediante técnicas instrumentales de Análisis Químico.

La composición química de elementos mayoritarios en las menas lateríticas cubanas presentan características propias, como consecuencia de sus propias asociaciones mineralógicas. En ese sentido, en diferentes etapas de las investigaciones geológicas donde se realizaron numerosos trabajos, entre ellos los de Formell-Cortina F *et al.* (1974), Milia I, (1978), Buguelsky Y.Y, (1979), Formell-Cortina F (2003), Proenza J.A *et al.* (2007) y Rojas-Purón A (2007), se muestran los aspectos generales de interés sobre las características morfoestructurales de las regiones donde se desarrollaron las cortezas de intemperismo niquelíferas cubanas y su mineralización asociada, que incluye el comportamiento químico de las limonitas en los ocreos estructurales e inestructurales, las arcillas nontroníticas, y las ultrabasitas desintegradas y lixiviadas de las regiones de Pinares de Mayarí, Nicaro y Moa correspondientemente.

Por su parte, Cabrera I *et al.* (2003) abordaron estudios de composición sustancial de las menas del Peniplano Camagüey, completando así toda la información química que permite la clasificación litotecnológica de las lateritas cubanas y sus residuos industriales. A manera de resumen en la tabla I se expone la compilación de dichos resultados a través del empleo de métodos analíticos por vía húmeda y las técnicas instrumentales de EAA y ICP-AES.

A partir de los resultados del análisis químico de los trabajos mencionados, los que se muestran en la tabla I, podemos inferir algunas regularidades de distribución química elemental propuesta por Chandra D *et al.* (1983) presente en los tipos tecnológicos y/o litológicos de menas de lateritas cubanas como son las siguientes:

1. Lateritas ferruginosas (asociadas a ocreos inestructurales, concreciones o perdigones de hierro). Los contenidos promedios elementales son los siguientes: 0.55 % NiO; Fe₂O₃ 59 - 63 %; CoO 0,045%; MgO 1,0%; SiO₂ 4,75%, NiO/CoO = 12,2
2. Lateritas niquelíferas fuera de balance. Los contenidos promedios de NiO oscilan 0.9 %; Fe₂O₃ 65.60-61.50; CoO 0.095%; MgO 2 - 3 %; SiO₂ 5,8-7,2%, NiO/CoO = 9,47
3. Lateritas niquelíferas de balance, que se asocian a ocreos estructurales. Los contenidos promedios son: NiO 1.65 %; CoO 0.14%; MgO 2.6-3.6 %; Fe₂O₃ 61 - 66%; SiO₂ 6,6 - 8,0%, NiO/CoO= 11,78
4. Serpentininas fuera de balance del grupo de yacimientos de "Pinares de Mayarí". Para estas se cumplen las siguientes tendencias generales en la composición química: NiO: 0.9 %; CoO: 0.03%; MgO: 15%; SiO₂: 32%; Fe₂O₃: 32%; NiO/CoO = 30
5. Serpentininas de balance, las tendencias químico-elementales promedios son: NiO:1,74%; CoO:0,06%; MgO:14,95%; SiO₂:32,25 %; Fe₂O₃: 23,0%; NiO/CoO = 29
6. Arcillas nontronito-niquelíferas (Peniplano Camagüey). La composición elemental se comporta de la forma siguiente: SiO₂: 47%; Fe₂O₃: 27,5%; MgO: 2,8-13,67; %NiO: 1,85%; CoO: 0.056,

NiO/CoO = 33. Dichas menas se clasifican sobre la base de los contenidos de MgO en: altos, medios y bajos respectivamente.

Tabla III Clasificación de los diferentes tipos tecnológicos y litológicos de lateritas cubanas a partir de los resultados de la composición química (en Buguelsky Y.Y, 1979, Cabrera I y Alonso J *et al.* 2003)

Grupo de yacimientos	Tipo tecnológico y/o litológico	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	NiO (%)	CoO (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	PPI (%)
Pinares de Mayarí	Lateritas Ferruginosas	63.99	4.03	0.87	13.14	0.54	0.040	0.64	2.24	10.8
	Laterita niquelífera fuera de balance (FB)	65.60	5.83	3.29	7.31	0.84	0.090	0.73	2.13	11.55
	Laterita niquelífera de balance (LB)	63.40	8.03	3.56	5.59	1.50	0.150	0.66	1.01	11.46
	Serpentina niquelífera fuera de balance (SFB)	31.90	37.70	14.88	1.67	0.90	0.030	0.47	0.80	11.65
	Serpentina niquelífera de balance (SB)	14.90	29.53	15.13	3.80	1.58	0.060	0.39	0.96	11.71
Nicaró	Laterita niquelífera de balance	66.27	6.60	3.63	4.36	1.69	0.130	0.30	3.45	13.56
	Serpentina desintegrada de balance	23.08	35.3	25.40	1.60	1.90	0.053	0.23	1.17	11.28
	Serpentina compacta	17.87	41.5	22.50	0.23	2.09	0.044	0.14	0.15	15.47
Moa	Lateritas Ferruginosas	58.76	5.57	1.13	13.58	0.56	0.050	0.80	2.84	16.70
	Laterita niquelífera fuera de balance (FB)	61.50	7.25	2.23	9.54	1.03	0.11	0.65	2.71	14.98
	Laterita niquelífera de balance (LB)	61.47	7.66	2.61	9.78	1.62	0.14	0.67	2.73	13.32
	Serpentina niquelífera desintegrada de balance	31.19	30.2	14.97	4.46	1.99	0.06	0.45	1.54	15.14
Peniplano Camagüey	Arcillas nontronito-serpentiníticas (menas de alto magnesio)	21.45	47.0	13.67	3.01	2.14	0.044	0.33	1.25	11.11
	Arcillas nontronito-serpentiníticas (menas de mediano contenido de magnesio)	29.19	47.71	5.54	2.85	2.05	0.066	0.52	1.37	10.31
	Arcillas nontronito-serpentiníticas (menas de bajo magnesio)	34.09	46.51	2.80	3.40	1.66	0.068	0.70	1.47	9.30

Composición química de los residuos del proceso carbonato amoniacal de las Empresas niquelíferas “René Ramos Latour” y “Ernesto Guevara”.

Se analizaron un total de 6 informes que se relacionan con el depósito de colas “Ensenada Arroyo Blanco” y el de “Cola Viejas” de Nicaro, correspondientes a investigaciones y proyectos geológicos de los años 1968, 1986, Ponce *et al.* (1979) y Figueredo *et al.* (1997), obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla IV Resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios en los residuos de la planta René R. Latour (Nicaro)

Analito	% en peso		
	E. Arroyo Blanco 2857/1979	Ponce N. (1979)	Colas Viejas 3465/1986
Fe₂O₃	37.65	35.54	43.22
FeO	18.85	22.32	15.61
SiO₂	19.19	17.83	17.35
MgO	12.47	10.45	11.24
Al₂O₃	4.43	4.23	3.73
Cr₂O₃	2.72	3.07	3.66
CaO	0.50	0.50	0.50
MnO	0.72	0.68	1.06
Na₂O	0.33	0.20	0.05
NiO	0.50	0.48	0.41
CoO	0.082	0.092	0.10
PPI	2.54	4,61	1.09
Ni/Co	6.09	5.22	4.10

Como se observa en la tabla II, el óxido predominante es el Fe₂O₃, y seguidamente el FeO. Los óxidos restantes que juegan un papel significativo en la composición de las colas de Nicaro son: SiO₂, MgO, Al₂O₃ y Cr₂O₃. Los resultados obtenidos en el análisis de las colas Viejas de Nicaro, muestran una gran similitud de los contenidos, lo cual reafirma el criterio sobre la similitud de los materiales depositados en ambos yacimientos, independientemente de la diferencia en cuanto a la edad de los mismos.

En el estudio realizado por Ponce N *et al.* (1979) se plantea que los contenidos de SiO₂, MgO, Na₂O, NiO y FeO tienden a aumentar con la profundidad, mientras que los contenidos de Al₂O₃, MnO, CoO y Fe₂O₃, tienden a disminuir. Los contenidos de Al₂O₃ y Cr₂O₃, no muestran ninguna regularidad.

Los citados estudios sobre la composición química de las colas amoniacales de Nicaro permiten señalar que las colas son más o menos análogas a las hematinas pardas y contienen algunas mezclas útiles (Ni y Co), pero se caracterizan por un contenido alto de Cr. El alto contenido de cromo puede en cierto grado influir en el procesamiento tecnológico. La relación Cr: Ni supera la norma admisible (1,5) para la producción de fundido de aleación natural Cr-Ni.

Las colas del dique Viejo de Nicaro, resultan un material muy homogéneo, en general son semejantes a las de Arroyo Blanco, existiendo un mayor grado de oxidación del material. En las colas del dique Viejo de Nicaro debe tenerse en cuenta que, aunque el contenido de Cromo es menor que en las colas Arroyo Blanco, aún es alto y puede influir en el procesamiento tecnológico de las mismas. Se señala también los altos contenidos de Cobalto en el orden del 0.107 %.

Desde el punto de vista químico no existe una marcada diferencia entre los residuos del proceso de lixiviación y los de recuperación de amoníaco, pues sólo se observan determinadas fluctuaciones, de

forma puntual, en los valores de la SiO_2 , Fe_2O_3 , CoO , MnO y NiO en los residuos de lixiviación, siendo por tanto más heterogéneos con relación los residuos de recuperación de amoníaco.

Los residuos sólidos que se obtienen durante el proceso CARON de la planta “Che Guevara” de Moa son esencialmente ricos en hierro, presentando además contenidos significativos de SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 y Al_2O_3 . Con cantidades menores de 1 % se presentan el MnO , NiO y CoO . La Tabla IV refleja los resultados obtenidos.

Tabla V Análisis químicos de los residuos del proceso CARON (etapa de recuperación del amoníaco y de lixiviación).

Analito	% en peso	
	Rojas-Purón A <i>et al.</i> (2003)	
	R	L
SiO_2	12.00	11.81
Al_2O_3	3.40	3.50
Fe_2O_3	67.95	66.24
MgO	7.10	7.13
MnO	0.91	0.95
NiO	0.37	0.35
CoO	0.10	0.08
Cr_2O_3	5.05	5.09
Ni/Co	3.70	4.37

Nota: Las muestras que se designan con la letra R, corresponden a la etapa tecnológica de recuperación de amoníaco, mientras que las muestras designadas con L, corresponden al proceso de lixiviación.

Como un aspecto de interés se señala que la relación Ni/Co en los residuos del proceso CARON de la Empresa “Ernesto Guevara” son menores que en la Empresa “René Ramos Latour”, debido fundamentalmente a la mejor eficiencia tecnológica del proceso de extracción de los metales de interés, y por otra, en las diferencias de la ley de (níquel + cobalto) de las menas que se procesaron.

Composición química de los residuos del proceso de Lixiviación Ácida - Alta Presión (HPAL) de la Empresa “Pedro Soto Alba”; Moa-Níquel, S.A

Los datos sobre composición química de las colas de Moa, correspondientes al proceso HPAL de la Planta Pedro Soto Alba se obtuvieron a partir del análisis de 2 informes geológicos que se realizaron en los años 1984 y el trabajo presentado por Ponce N *et al.* (1986).

Los resultados (tabla VI) muestran que el óxido predominante es el Fe_2O_3 , con contenidos que oscilan entre el 67.9 al 69.22 %. Los óxidos restantes que juegan un papel significativo en la composición de las colas de Moa, son: SO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 y CaO .

Tabla VI Análisis químicos de las colas de Moa, planta “Pedro Soto Alba” (proceso HPAL).

Analito	% en peso	
	Informe geológico (1984)	Estudio mineralógico Ponce <i>et al.</i> (1986)
Fe ₂ O ₃	67.9	69.22
Al ₂ O ₃	6.42	6.92
SiO ₂	4.26	4.83
FeO	0.25	0.29
Mg	0.37	0.51
CaO	1.42	1.24
MnO	0.56	0.72
Na ₂ O	0.05	0.196
K ₂ O	0.05	0.196
Ni	0.09	0.126
Co	0.016	0.019
Cr ₂ O ₃	2.44	2.84
SO ₃	7.75	8.32
PPI	12.78	3.82
S	2.89	2.95
Ni/Co	5.62	6.63

Composición química de los escombros lateríticos

En la Tabla VII se muestra la composición química de los escombros lateríticos de los yacimientos del macizo Moa-Baracoa (Castellanos *et al.* 1986 y Coello *et al.* 1998).

Tabla VII Composición química de los escombros lateríticos

Elemento	%
Fe total	40 – 52
Al	6,5 -13,3
Cr	2,0 – 4,0
Mg	1,2 – 4.5
Co	0,07 – 0,13
Ni	0,5 – 1,22
Ni/Co	7.14-9.38

Identificación de minerales lateríticos y residuos de los procesos CARON y HPAL mediante difracción de rayos-X.

El comportamiento por DRX de los minerales lateríticos y los residuos sólidos del procesamiento industrial de la industria del níquel, ha sido también un tema extenso y abordado en el país por numerosos investigadores, reportándose los primeros trabajos realizados por Vletter D.R, 1946; además de las importantes investigaciones de generalización mineralógico-geoquímica ejecutadas en la década de los años 70 por Kudelasek V *et al.*, 1972; en Hernández-Estrada S *et al.*, 1972; Buguelskyi Y.Y, 1979; Formell-Cortina F *et al.*, 1974, y más aún recientemente en el país por investigadores como Rojas Purón A, 2007; Pérez N y Proenza J.A *et al.*, 2007 entre otros, para las menas del macizo Moa-Baracoa del norte oriental del país. A continuación se describen las particularidades analíticas de estos analitos mineralógicos a través del empleo de esta técnica instrumental, la que sin dudas constituye la herramienta fundamental de investigación de fases en las matrices lateríticas oxidadas de hierro de diversa cristalinidad y litologías.



Serpentinas. Constituyen los minerales mayoritarios presentes en el horizonte saprolítico o menas serpentiniticas niquelíferas de balance (SB) y fuera de balance - mineral de rechazo, escombros lateríticos (FB)- en los depósitos de cortezas de intemperismo lateríticas, y en ocasiones en contenidos menores asociado a los horizontes limoníticos de las lateritas de balance (LB).

Como se conoce dichas especies se clasifican en tres tipos polimórficos: crisotilo (orto, clino, para); antigorita y la lizardita Brown G, 1961; Nemecz E, 1980. EL criterio común que se utiliza en la difracción de polvos de rayos-X para la identificación de dichos politipos minerales, lo constituye la aparición de sus cinco máximos típicos (huella dactilar), a valores de distancias interplanares $d(\text{\AA})=7,30; 3,66; 2,52; 2,16; 1,79$ y su diferenciación sobre la base de las relaciones de intensidad que existen entre los reflejos $d(\text{\AA})= 2,52; 2,16$ y $1,79$, cuando se tratan de fases puras o fracciones enriquecidas en minerales de serpentinas (figuras 2 y 3).

De forma paralela Cabrera I *et al.*, 2007 empleó con éxito la Microscopía Óptica en su variante petrográfica y la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) combinada con la Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X Dispersiva de Energía (EDS) para la diferenciación de las serpentinas cubanas de la región de Moa. Como un aspecto de interés se señala que existe un criterio analítico muy sólido y generalizado en la práctica mineralógica para la identificación de estos silicatos magnesiales que utiliza la Espectroscopía IR a partir de los trabajos desarrollados por Yarif S y Heller- Kallai L, 1975.

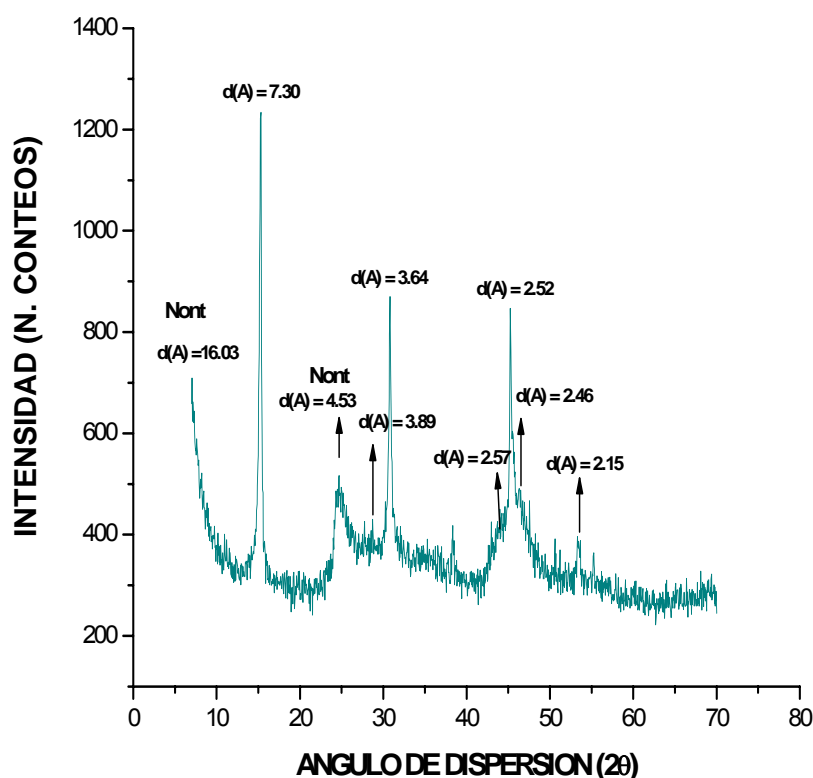


Figura 2 Difractograma de una muestra de serpentina variedad lizardita, con presencia además de la arcilla esmectítica nontronita de la zona de nontronitización del "Peniplano Camagüey"

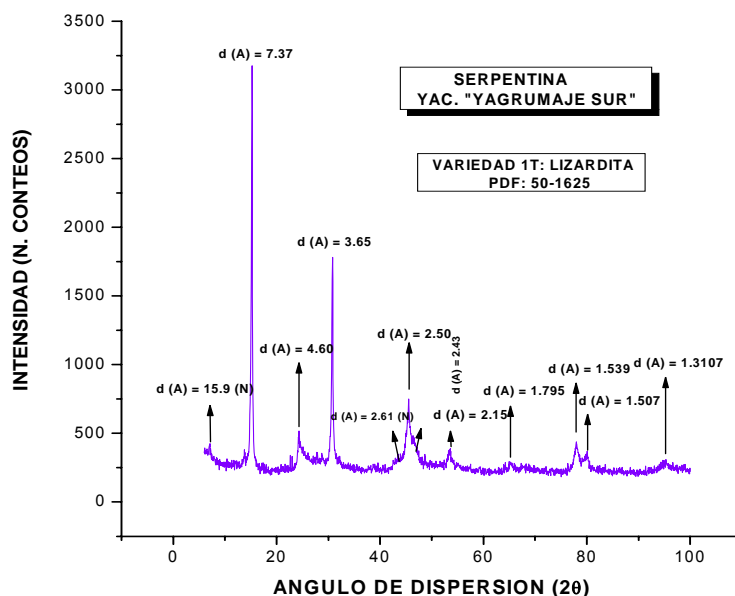


Figura 3 Difractograma de una muestra de serpentina (variedad lizardita, politipo 1T) del horizonte saprolítico del yacimiento "Yagrumaje Sur" en Moa. Se observa en ella poca arcilla nontronítica

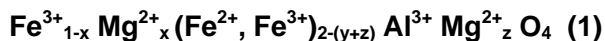
Oxidos y oxihidróxidos de hierro. En las menas de balance (LB) y fuera de balance (FB) de los horizontes limoníticos -ocres estructurales e inestructurales-, los minerales de hierro fundamentales son: la mezcla goethita-hidrogoethita (cuasiamorfa), la hematita, y las espinelas magnetita (Fe_3O_4) -maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (figuras 4 y 5).

La presencia de goethita en ambos tipos de menas (figura 4), se confirma en los registros por los máximos; $d(\text{Å}) = 4,18, 2,69, 2,57, 2,45$ y $2,20$, que son sus reflexiones más intensas, y en el caso de la primera libre de interferencias. Como un aspecto de interés se señala que en el caso de observarse el corrimiento de los máximos de difracción: $d(\text{Å}) = 2,69, 2,57, 2,45$ y $2,20$ a valores menores de distancias interplanares (figura 5), estamos en presencia entonces de las especies isomórficas de la goethita, en particular las alumogoethitas, en donde la sustitución de iones Al^{3+} por Fe^{3+} en el retículo cristalino del mineral oscila entre el 2 y 17% atómico Proenza J.A *et al.*, 2007, para las cortezas de intemperismo del macizo Moa-Baracoa.

Por su parte, en las espinelas $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, Fe-Cr^{3+} y Fe-Ni^{2+} , que se asocian por procesos genéticos también a las lateritas cubanas y los residuos de la industria del níquel (figura 6), la aparición del máximo $d(\text{Å}) = 2,96$ señala la presencia de ambas espinelas magnetita y maghemita, por el corrimiento que tiene lugar para esta reflexión a valores de distancias interplanares menores: $d(\text{Å}) = 2,95$ y $2,94$, como plantean Rojas-Purón A, 2003.

De forma paralela, González C.R (1979) propone como criterio difractométrico complementario, el trío de reflejos que se registran a valores angulares mayores de 50° (2θ); $d(\text{Å}) = 1,71; 1,61$ y $1,48$, el cual resulta seguro para la identificación de las espinelas magnetita (Fe_3O_4) – maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), no obstante, cuando existe mezcla entre ambas, como es el caso de los residuos del proceso CARON (figura 6), dicho criterio de selección no resulta preciso debido a la superposición que ocurre entre estos máximos en ambas espinelas, y por ello prevalece el criterio de desdoblamiento de los máximos $d(\text{Å}) = 2,96\text{-}2,94$ y $2,09\text{-}2,08$ ya mencionado.

Es importante también destacar, que en los estudios realizados por Cruz C, 1981 con el empleo de la Espectroscopía Mossbauer y el Análisis de Difracción de Neutrones, se demostró que la espinela magnética de Nicaro del proceso CARON presenta sustitución isomórfica de aluminio y magnesio en su estructura cristalina, proponiéndose el siguiente modelo estequiométrico de distribución catiónica:



Por otra parte, la cromita constituye una fase que se advierte en los diferentes tipos litológicos de menas a partir de los Análisis Químicos y de Mineralogía Óptica convencionales que se realizan, sin embargo, resulta de difícil diagnóstico por la técnica de DRX dado los fenómenos de interferencias que se presentan en la matriz con las espinelas mencionadas, por ello es imprescindible para su identificación el empleo de técnicas instrumentales alternativas como la Microscopía Óptica y la Electrónica de Barrido y el Microanálisis Elemental de Fluorescencia de rayos-X de Energía Dispersiva (EDS), combinada con la Espectrometría Mossbauer, según consideran Cruz C, 1981; Herrera V *et al.*, 1991 - 1994 y Díaz A *et al.*, 2001 entre otros.

Como un aspecto de interés se señala en esta especie la presencia de aluminio estructural, el cual se identificó en los residuos del proceso CARON por Cruz C (1981) y Herrera V *et al.* (1994, 2003), parámetro de la celda elemental $a_0 = 0,8290 \pm 0,0005 \text{ nm}$, planteándose el siguiente modelo de distribución catiónica y cuyo patrón de DRX se asemeja al de la cromopicotita:

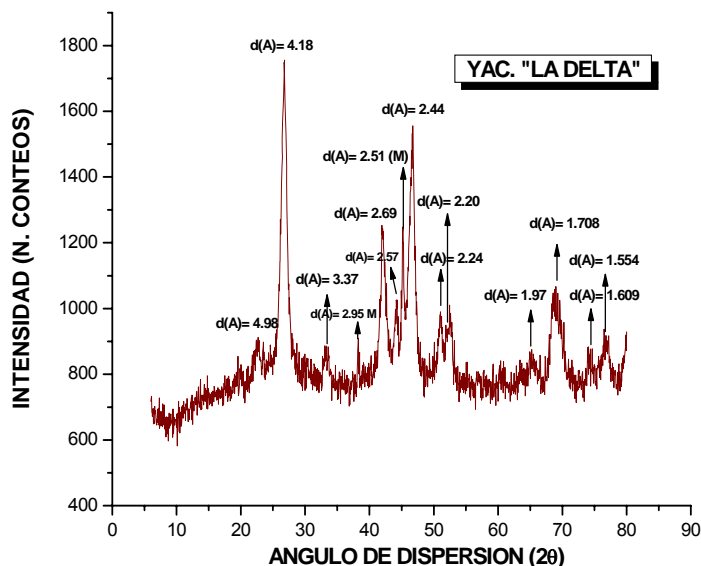
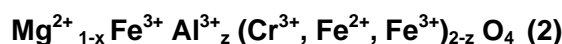


Figura 4 Difractograma de una muestra del horizonte limonítico (LB) del yacimiento "La Delta" en Moa, en la que predomina el oxihidróxido goethita, observándose además presencia de la espinela maghemita (M) y material amorfo.

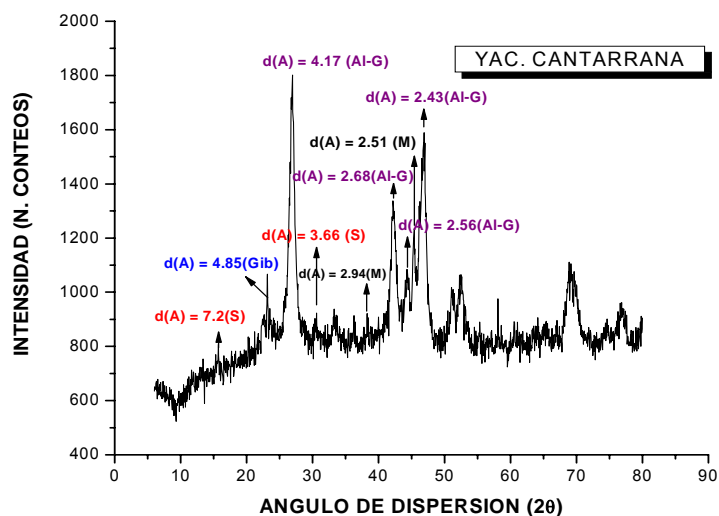


Figura 5 Difractograma de una muestra del horizonte limonítico del yacimiento "Cantarrana" (Moa), en la que predomina el oxihidróxido alumogoethita y presencia de la espinela magnetita (M), serpentina (S) material amorfo.

Por otra parte, la hematita, el óxido de hierro III anhidro presente también en las lateritas, presenta una dificultad analítica para su diagnóstico por DRX, pues sus líneas más intensas están interferidas con las de la goethita, magnetita y serpentina, excepto para el caso de los residuos (colas) del proceso HPAL donde esta fase es mayoritaria (figura 7). Las líneas útiles para el diagnóstico son: $d(\text{\AA})=3,68$ y $1,84$, pero González C.R ,1979 plantea además que los máximos $d(\text{\AA})= 1,48$; $1,45$, son muy útiles para su identificación, dada la notable intensidad de dichas reflexiones en los difractogramas que se logran.

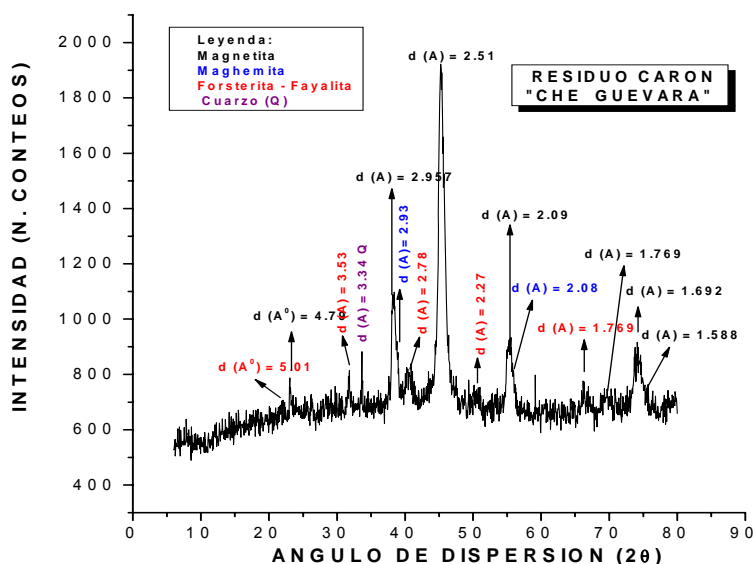


Figura 6 Difractograma del residuo industrial del proceso CARON de la Empresa "Che Guevara" (Moa) donde se observa presencia abundante de mezclas de espinelas de hierro magnetita y maghemita como fases mayoritarias.

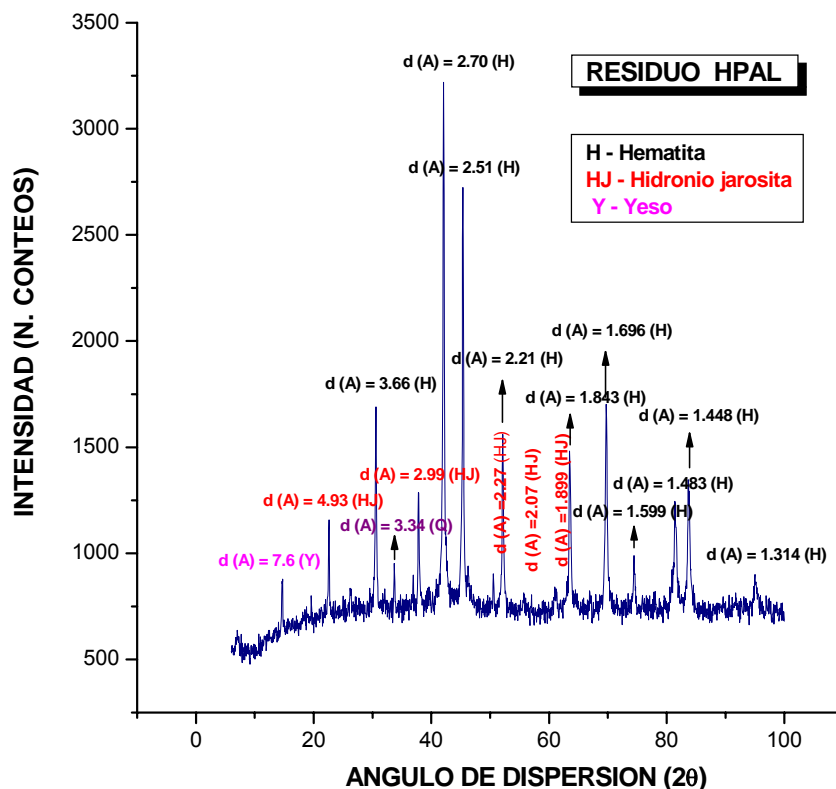
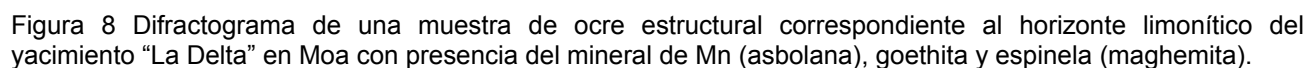


Figura 7 Difractograma del residuo del proceso HPAL de la Empresa "Pedro Soto Alba" (Moa) con presencia de hematita, sulfatos y trazas de cuarzo.

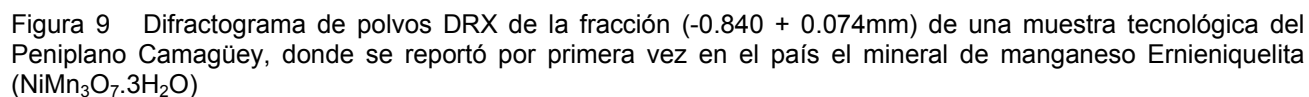
Oxidos de manganeso. Constituyen la principal asociación mineralógica del cobalto en las lateritas cubanas, ya sea en su forma de óxidos hidratados u oxihidróxidos en contenidos variables, y concentrándose fundamentalmente en las fracciones granulométricas gruesas ($-0.840 + 0.074$ mm) de estas menas Rojas-Purón A *et al.*, 2007; Proenza J.A *et al.* 2007.

González C.R (1978) y Cordeiro C (1981), identificaron en el yacimiento "Pinares de Mayarí" el oxihidróxido de Mn-Co nombrado en la literatura rusa como elizabethinskita, utilizando para ello los róentgenogramas de referencia de los patrones de polvos compilados por Mijeev V.I ,1957.

Con posterioridad, Rojas-Purón A *et al.*, 2007; Pérez N , 2007 y Proenza J A *et al.*, 2007, identificaron las especies asbolana y litioforita, cuyos patrones de referencia en ambos casos se reportan en la Base de Datos de Patrones de Difracción de Polvos (PDFWIN) de la ASTM / 2002 para PC, señalándose además que en el caso de la asbolana el patrón que se obtuvo resultó ser muy similar al reportado de elizabethinskita, por esta razón pensamos de que se trata de la misma fase con diferente nombre mineralógico (figura 8).



Como un aspecto de interés se señala además que en el yacimiento de arcillas níquelíferas del Peniplano Camagüey se identificó como fase portadora de manganeso el óxido de manganeso hidratado ernieniquelita ($\text{NiMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) por Rodríguez-Hernández J *et al.*, 2001, lo que de hecho constituyó el primer reporte del mineral en Cuba (Fig. 9).





Silicatos laminares (arcillas). A este grupo de aluminosilicatos se asocian las esmectitas (nontronita, montmorillonita), clorita, caolinita y/o halloysita, y el talco pero en muy poca proporción. Para las esmectitas, los máximos que se identifican son: $d(\text{\AA}) = 16,0-15,0$, y la banda de índices de Miller (001) y (100), $d(\text{\AA}) = 4,51-4,48$, los que definen sin dudas su identidad, mientras que para el caso de las cloritas los reflejos típicos $d(\text{\AA}) = 14,2-14,0$; $7,2-7,1$, $4,78$ y $3,58$ resultan ser los característicos y más intensos. En las figuras 10 y 11 se muestran difractogramas de lateritas de los yacimientos “La Delta” y del Peniplano Camagüey, donde se identificaron ambas arcillas: clorita (variedad clinocloro) y nontronita respectivamente.

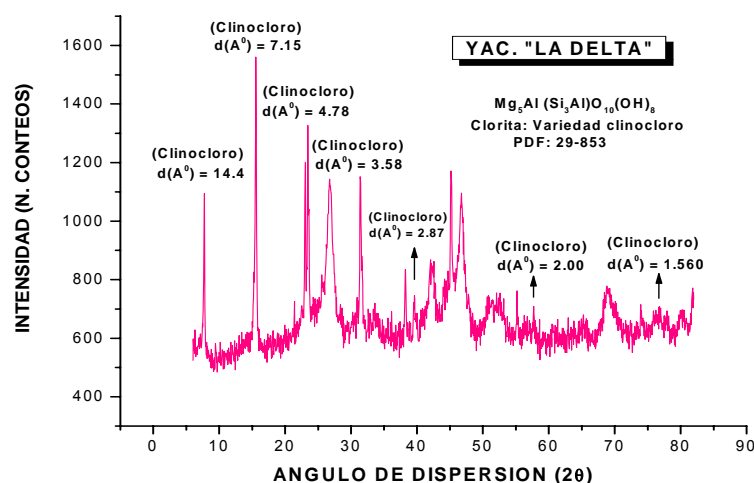


Figura 10 Difractograma de una muestra enriquecida en la arcilla clorita (variedad clinocloro) del yacimiento “Cantarrana” en Moa con presencia de goethita, espinela (maghemita) y gibbsita.

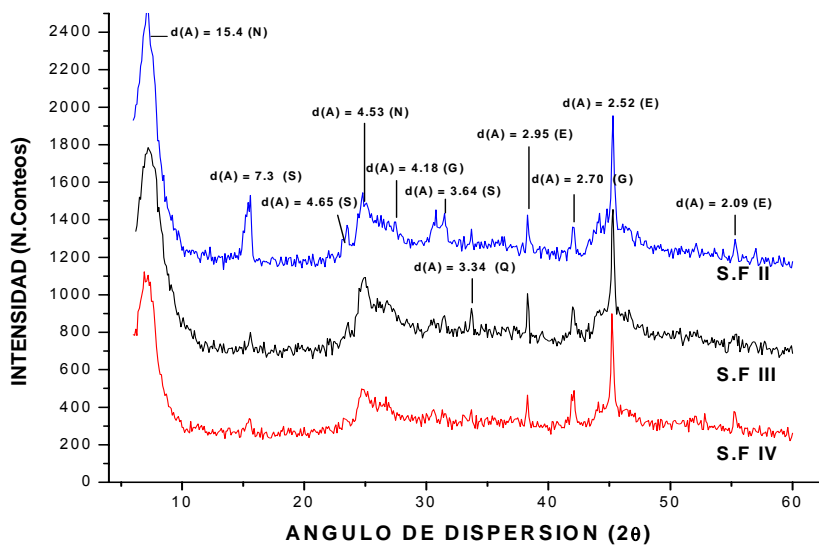


Figura 11 Difractogramas de polvos de rayos-X de muestras del Peniplano Camagüey con nontronita (fase principal), acompañada de serpentina, goethita y la espinela Fe-Ni trevorita.



En el caso de las arcillas del grupo de las kanditas (caolinita, dichita, nacrita y halloysita) que se encuentran en los horizontes arcillo-ocrosos altamente intemperizados de las menas lateríticas, presentan un cuarteto de máximos de difracción importantes en sus registros difractométricos: d (Å) = 7,1-7,2; 4,45; 3,56 y 2,56, que se diferencia al registro de las cloritas por la ausencia del máximo d = 14,2-14,0 Å. Se señala además que para la variedad halloysita el máximo d (Å) = 7,1-7,2 es muy ancho y poco intenso si se compara con la banda de índices de Miller (h,k,0), por lo que este hecho como considera Brown G, 1961 establece la diferencia fundamental con respecto a la especie caolinita.

Por último, en las menas lateríticas se reporta la arcilla talco con d (Å) = 9,1- 9,3 y 3,12, planteándose que este mineral arcilloso pudiera confundirse con la asbolana, sin embargo, el máximo principal de esta fase de manganeso siempre excede el valor de distancia interplanar de 9,3 Å, como se reporta en sus patrones de difracción de polvos, por ello no debiera confundirse si se tiene en cuenta este detalle en particular.

Hidróxido de aluminio. Como miembro principal de este grupo se encuentra el mineral gibbsita o hidragilita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Su presencia se advierte en los registros por el reforzamiento de sus máximos fundamentales d (Å) = **4,85, 4,34; 4,30 y 2,37 Å** (figura 12).

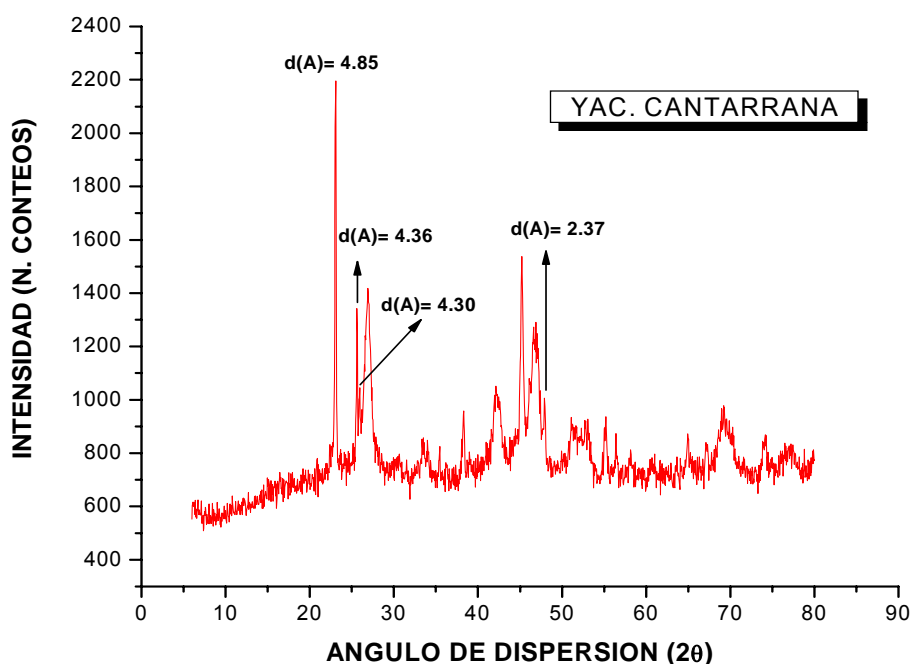


Figura 12 Difractograma de una muestra correspondiente al horizonte limonítico enriquecida con el mineral gibbsita (yacimiento "Cantarrana", región de Moa).

Otros silicatos. A este grupo mineralógico se asocian el olivino, los piroxenos y anfíboles como fases principales de las rocas ultrabásicas harzburgíticas que dieron origen posterior a las cortezas de intemperismo lateríticas. En el caso del olivino esta fase mineral aparece además en los residuos del proceso carbonato-amoniaco (CARON) como producto de descomposición de las serpentinas. Haces C y López S, 1978 utilizando la DRX, y Herrera V *et al.*, 1994 empleando la DRX, definieron la composición de esta fase en la Empresa "René Ramos Latour", que resultó ser intermedia entre los

miembros forsterita-fayalita u hortonolita y fórmula estequiométrica: $(\text{Fe}_{0.62}, \text{Mg}_{0.38})_2\text{SiO}_4$. Sus máximos de difracción principales son: d (Å): 5.1, 3.88, 4.79, 2.79, 2.26 y 1.75 (fig. 6).

Por último, existe también la posibilidad de detectar en las lateritas silicatos del grupo de los anfíboles que se caracterizan por la aparición de sus tres máximos más importantes, d (Å): 8.3- 8.4; 3,27 y 3,12 respectivamente.

Oxido de silicio. Este caso corresponde se identifica el cuarzo, con su máximo principal d (Å)= 3,34, el que define su presencia siempre en baja cuantía tanto en las lateritas como los residuos del procesamiento tecnológico e industrial.

Sulfatos. Los sulfatos cristalinos que se forman durante el proceso tecnológico de lixiviación a alta presión (HPAL) de la Empresa Pedro Soto Alba, Moa-Níquel S.A corresponden a mezclas de sulfatos básicos de aluminio del grupo de la hidronio (alunita-jarosita) que se identifican con sus distancias interplanares características: d (Å)= 4,98; 2,98, 2,30, 1.89; 1,74. Se señala además la presencia en estos residuales de los sulfatos de calcio dihidratado yeso, con su máximo principal d (Å) = 7,7 y su homólogo deshidratado anhidrita d (Å)=3.50. En ocasiones se identifica en dependencia del contenido de magnesio de la mena laterítica inicial el sulfato de hidratado hexahidrita d (Å) =4,39.

Análisis de minerales lateríticos y productos residuales de la industria del níquel mediante técnicas termoanalíticas.

Alonso J.A *et al.*, 2002 entre otros autores en el país, plantean que el Análisis Térmico en las variantes comúnmente utilizadas en la práctica mineralógica: ATD, DTG, TG y T, constituyen desde los inicios de aplicación, una técnica de inestimable valor para los estudios de composición sustancial de las lateritas cubanas y los residuos industriales y tecnológicos, en sus aspectos de diagnóstico tanto cualitativo como cuantitativo, dada las características térmicamente activas de sus principales fases componentes.

Los minerales lateríticos y sólidos residuales térmicamente activos en estas matrices analíticas se dividen de forma general para su identificación en siete grandes grupos: (1) los óxihidróxidos de hierro, (2) hidróxido de aluminio; (3) los oxihidróxidos de manganeso, (4) las espinelas de hierro (magnetita y maghemita), y hierro-cromo (cromita); (5) los minerales de arcillas (nontronita, montmorillonita, clorita, caolinita); (6) las serpentinas y (7) los sulfatos.

Oxihidróxidos de hierro. Corresponden a este grupo termoanalítico los minerales de la serie goethita (α -FeOOH) y su especie homóloga cuasi-amorfa hidratada: hidrogoethita; $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, además del isomorfo alumogoethita con diferentes grados de sustitución de aluminio; $\text{Fe}_x(\text{Al})_{1-x}\text{OOH}$, principales fases presentes en los horizontes limoníticos de los perfiles de lateritas cubanas de balance (LB) y fuera de balance (FB).

El comportamiento térmico de estos minerales se caracteriza según consideran Ivanova V.P *et al.*, 1974 y Mackenzie R.C, 1970 y otros, por la presencia en el termograma ATD de un amplio efecto endotérmico de gran contenido energético ($\Delta H < 0$) a la temperatura pico entre 280-310°C, que se debe a la pérdida del agua hidroxílica (estructural) del mineral con formación del óxido de hierro hematita, y al que corresponde una pérdida de masa de agua teórica del -9,88%- en la curva TG y TGD (figura 13). De la misma forma se observa un efecto de la misma naturaleza endotérmica similar al anterior en el termograma pero a la temperatura entre los 120 y 130°C, si se trata de la variedad hidrogoethita. Como un aspecto importante se infiere que el semiancho del efecto -a la mitad de la altura- puede variar en las diferentes muestras de un mismo tipo geoquímico de mena debido a las imperfecciones cristalinas que tienen lugar en el retículo cristalino del mineral durante el proceso geológico de formación de las cortezas de intemperismo.

Por otra parte, la presencia de los isomorfos de aluminio de la goethita a través de los estudios realizados por Solymár K y Kenyeres- Süke S *et al.*, 1970; Jónás K y Solymár K, 1970, permitieron definir la presencia de ambas especies en los termogramas ATD y TGD, dada la aparición de efectos contiguos al $T_p = 280-310^{\circ}\text{C}$ a valores mayores de temperatura, los que pueden alcanzar en el caso de las lateritas hasta los $370-380^{\circ}\text{C}$, cuando el por ciento de sustitución iónica de iones Al^{3+} por Fe^{3+} alcanza entre el 17-25 % iónico máximo (figura 14). Para diferenciar en los termogramas dichas especies es conveniente realizar el tratamiento de la muestra 1 hora con NaOH en la cual la gibbsita se lixivia completamente no así la goethita, delimitándose en el termograma que se registra con posterioridad la presencia de la segunda.

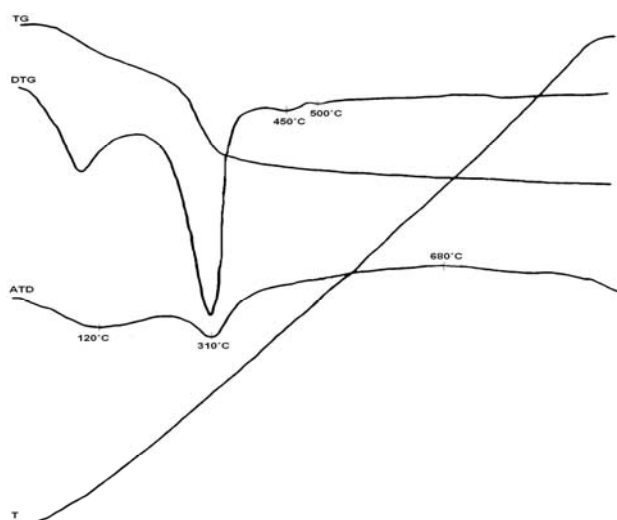


Figura 13 Termogramas ATD -TGD -TG de una muestra del horizonte limonítico del depósito "Yagrumaje Norte" en Moa, donde se aprecia el sistema de efectos térmicos característicos de la goethita (-) 310°C ; las arcillas: nontronita (-) 460°C ; montmorillonita (-) 500°C y las espinelas magnetita-maghemita y/o cromita (+) 680°C .

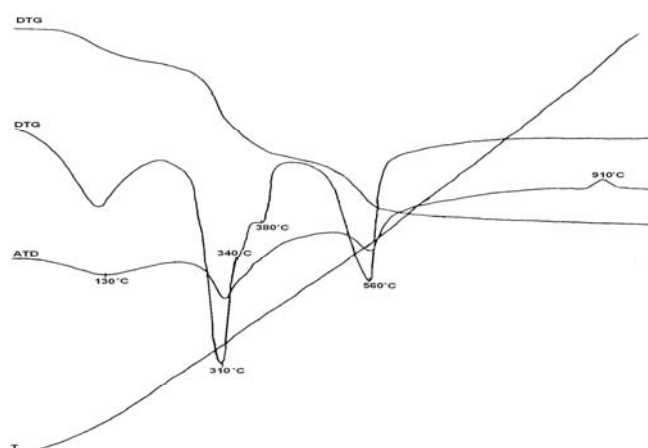


Figura 14 Termogramas ATD -TGD -TG de una muestra del horizonte limonítico -ocre inestructural- del depósito "Yagrumaje Norte" en Moa, donde se aprecia un sistema contiguo de efectos térmicos en forma de



hombros y característicos de las especies: goethita (-) 310°C; gibbsita (-) 340°C; 380°C (20% Al iónico) y la arcilla caolinítica halloysita (-) 560°C y (+) 910°C

Gibbsita (hidrargilita). El termograma ATD típico de este hidróxido en las lateritas se caracteriza por un efecto endotérmico en forma de hombro de mayor o menor intensidad contiguo al de la goethita – hidrogoethita a la temperatura que oscila entre 310-340°C, y al que corresponde una pérdida de masa del 2,88 % en el termograma TG (ver fig. 14).

Oxidos espinelas (Fe^{3+} - Fe^{2+} , Fe^{2+} - Cr^{3+} , Fe^{2+} - Ni^{2+}). El comportamiento térmico de las óxidos espinelas magnetita-maghemita y cromita, presentes en los residuales del proceso carbonato-amoniaco CARON, así como también de la trevorita, la cual se identificó en el yacimiento del “Peniplano Camagüey” (figura 15), se caracteriza por la presencia de un sistema de procesos exotérmicos de oxidación de los iones metálicos correspondientes: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ en la superficie e interior de los cristales, según plantea Ivanova V.P *et al.* (1974) en intervalos temperaturas pico que oscilan entre los 300-500°C y los 600 y 800°C, señalándose que la intensidad y amplitud de estos define el tamaño general de partícula de las espinelas presentes. En el caso de las lateritas y productos residuales, dichos analitos sustanciales se advierten por la elevación en la trayectoria de la línea base del termograma en relación al inicio del registro térmico ATD ($\Delta T = 0$).

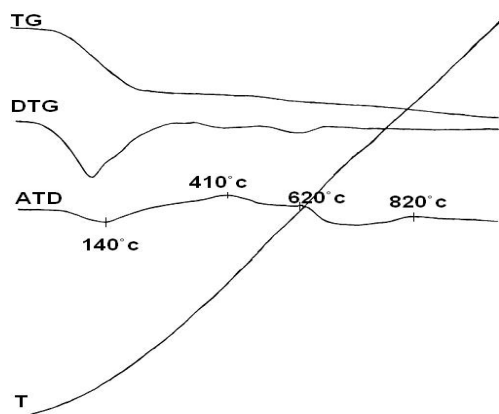


Figura 15 Termogramas ATD-TGD -TG de una muestra de residuo del proceso CARON, en el que se aprecia el sistema de efectos exotérmicos característicos de las espinelas de Fe (magnetita-maghemita) y/o Fe-metal (cromita y trevorita); (+) 410°C y (+) 820°C.

Minerales arcillosos. Las arcillas que con mayor regularidad de distribución se identifican en la composición sustancial de las lateritas cubanas, lo son sin dudas las esmectitas dioctaédricas de la serie montmorillonita-nontronita, particularmente presentes en los tipos litológicos de nontronitas niquelíferas y serpentinas nontroníticas harzburgíticas, y cuyo miembro representativo principal lo constituye sin dudas el depósito de arcillas ferro-cobalto-niquelíferas del Peniplano Camagüey.

Los minerales arcillosos de este grupo presentan un comportamiento térmico típico que comienza en la zona de bajas temperaturas del termograma ATD y con la aparición de un endoeffecto muy intenso y cuyo máximo se localiza a la temperatura pico que oscila entre $T_p=140-150^\circ\text{C}$, y corresponde con la salida del agua interlamilar o de capas en estas especies. A continuación se observa otro efecto similar en forma de hombro a la temperatura pico 210-220°C que se asocia a la salida del complejo agua entre capas y los cationes de cambio, en este caso bivalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) dado el quimismo de las aguas someras según criterios de Mackenzie R.C (1970) e Ivanova V.P *et al.*, 1974 y otros. Con posterioridad y cercano a los 350°C tiene lugar en el caso de la nontronita un proceso lento de



pérdida del agua estructural que se refleja en una endoreacción de mediana intensidad a la temperatura pico entre 450-500°C (nontronita) y entre 520 - 540°C si se tratara de montmorillonita, la cual culmina alrededor de los 600-700°C con una pérdida de masa teórica que oscila entre 6.6 y 7.0 % para las nontronitas niquelíferas y de 7,2 - 7,5 % para la montmorillonita de la región de Nicaro-Moa. Es de señalar que tal comportamiento corresponde a minerales con sustitución apreciable de iones hierro (III) por Mg^{2+} en la capa octaédrica, lo que provoca la disminución de la capacidad de hinchamiento del mineral y otras propiedades, como ocurre en las arcillas nontroníticas. El calentamiento posterior y gradual del mineral da lugar a la aparición de un pequeño efecto endotérmico que provoca la destrucción de la estructura cristalina del mineral, con la consiguiente reorganización y formación de nuevas fases (cristobalita, mullita) a $T = 840-890^{\circ}C$. En la figura 16, se muestra el termograma característico de la muestra de referencia nontronito-niquelífera del yacimiento "San Felipe" (SF III) y sus impurezas térmicamente activas: endoeffecto (+) 320°C y la serpentina endoeffecto (+) 600°C correspondientemente.

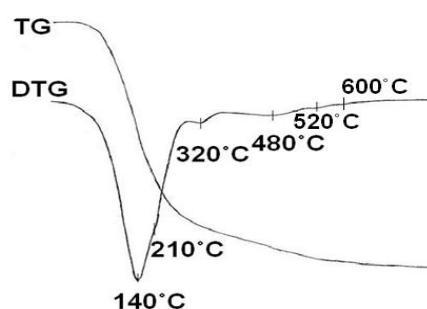
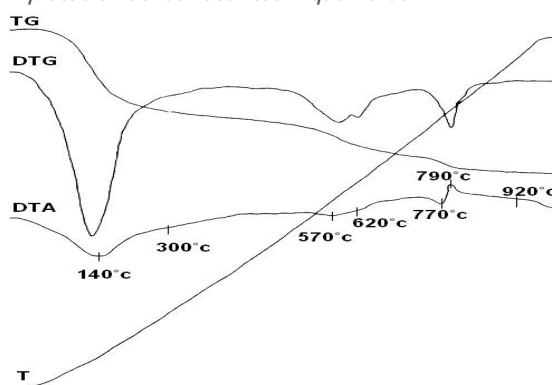


Figura 16 Termogramas TG y TGD de la muestra tecnológica (tipo III) de la arcilla niquelífera nontronítica del Peniplano Camagüey con presencia de goethita (-) 320°C, muy poca montmorillonita (-) 520°C, y trazas de serpentina (-) 600°C.

Otro grupo importante de arcillas que se identifican en los perfiles geológicos lateríticos, lo constituyen las cloritas ferro-magnesiales, magnesiales y las caolinitas en sus diversas variedades, asociadas a los productos intemperizados arcilloso- ocrosos – redepositados, y en las zonas de menas ferruginosas goethito-hematíticas según consideran Bugelskyi Y.Y, 1979 y Formell -Cortina F *et al.*, 1974 y otros.

Estos minerales presentan un sistema de efectos de naturaleza endo y exotérmica en el termograma ATD en la zona media y de alta temperatura. En el caso de los endosistemas - uno de muy alto contenido energético y otro de menor energía - y en donde tiene lugar la pérdida combinada del agua estructural de la arcilla a la $T_p = 620$ y $770^{\circ}C$, mientras que el exotérmico se debe al proceso de recristalización una vez que se perdió toda el agua estructural del mineral en las dos etapas; $T_p = 790-800^{\circ}C$ en Mackenzie R.C, 1970.

En el caso de la caolinita el endoeffecto de desprendimiento del agua estructural ocurre en un solo paso, pero respecto a las cloritas, este aparece a una temperatura pico inferior ($T_p = 560-570^{\circ}C$). A continuación y con el aumento gradual de temperatura tiene lugar un proceso exotérmico de reordenamiento estructural de intensidad variable, y muy cercano a los $910-980^{\circ}C$. En la figura 17, se presentan los termogramas ATD-TG-DTG de una muestra enriquecida en ambas especies minerales.



Serpentinas. En el caso de los minerales serpentiniticos, presentes en los horizontes saproliticos de los yacimientos de lateritas, el mineral de rechazo, y los escombros lateriticos (figuras 18 y 19), los procesos termicos que tienen lugar durante el calentamiento segun el termograma ATD, corresponden en primer lugar, a la perdida del agua higroscopica a la temperatura de 105-110°C. A continuacion tiene lugar el lento desprendimiento del agua hidroxilica que comienza a partir de la temperatura de los 400°C con un maximo endotermico intenso a la temperatura pico entre los 610-640°C (serpentina) que culmina a los 700°C, y al que corresponde una perdida de masa teorica (%P.P) que oscila entre 11,00 y 12,00 % en las serpentinas niqueliferas cubanas. Con el aumento progresivo de la temperatura tiene lugar la ruptura de la red cristalina del mineral y la reorganizacion estructural de la misma con formacion de la fase forsterita y silice amorfa, la que se caracteriza por la aparicion de un maximo exotermico intenso a la temperatura entre los 780 y 810°C. El mecanismo termico de transformacion termica que tiene lugar es segun Ivanova V. P *et al.*, 1974 el siguiente:

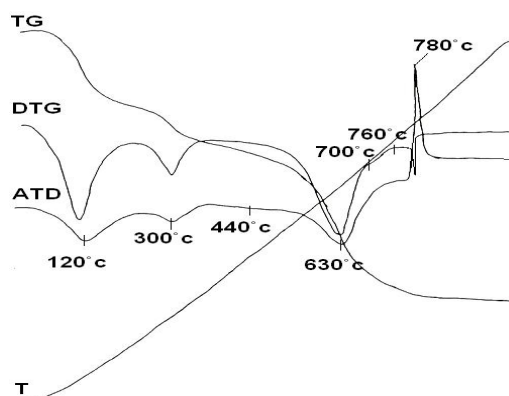
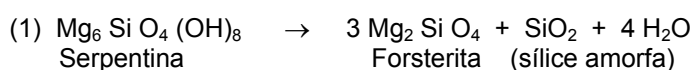
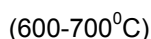


Figura 18 Termogramas ATD, TG y DTG de una muestra correspondiente al horizonte saprolítico de serpentinas de la región de Moa Oriental, con predominio de la variedad de serpentina lizardita: (-) 630°C; (+) 780°C, goethita (-) 300°C, poca antigorita (-) 700°C y asbolana (-) 440°C

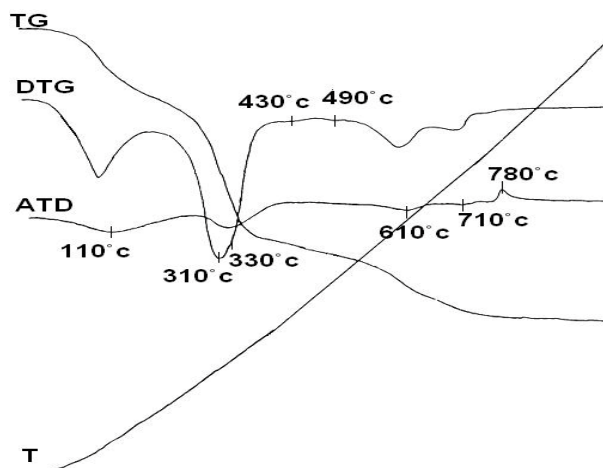


Figura 19 Termogramas ATD, TG y DTG del mineral de rechazo de Moa con predominio de goethita (-) 310°C, gibbsita (-) 330°C, asbolana (-) 430°C, nontronita (-) 490°C y mezclas de serpentinas: crisotilo (-) 610°C; (+) 780°C y antigorita (-) 710°C.

Sulfatos. Presentes en los residuos sólidos del proceso HPAL (figura 20), estos se detectan con menor límite de detección que mediante el empleo de la difracción de rayos-X. Dichas oxisales o sulfatos básicos del grupo de la alunita – jarosita, resultan características del proceso de lixiviación a presión en autoclaves con ácido sulfúrico con el mineral laterítico del grupo de yacimientos de Moa, y se identifican por una serie de endoreacciones de pérdida de agua estructural y la disociación del componente gaseoso en forma de trióxido de azufre de las mismas, las que se observan a las temperaturas pico de: 400-500°C (OH⁻ jarosita); 500 - 600°C (OH⁻, alunita); 700-800°C (SO₃; jarosita) y 800-900°C (SO₃; alunita) en sus respectivos termogramas ATD. Como un aspecto importante se señala que en estos residuos se observan endoreacciones que se vinculan a las pérdidas de agua de composición e hidroxílica del sulfato de calcio en forma de yeso (T_p = 180°C) y el sulfato de magnesio hexahidrita (T_p = 370-380°C), además de los endoeftos que identifican a la goethita (T_p = 280-300°C) y la gibbsita (T_p = 310-320°C) correspondientemente. Por último se señala en estos termogramas de residuos del proceso HPAL la aparición de endoeftos a temperaturas mayores de 900°C que sin dudas se adjudican a la pérdida de trióxido de azufre en los sulfatos de aluminio amorfos o de muy baja cristalinidad y que no se detectan con claridad por la técnica difractométrica de DRX, por ello contribuyen en parte a la elevación del fondo que se observa en los difractogramas que se obtienen para estos productos.

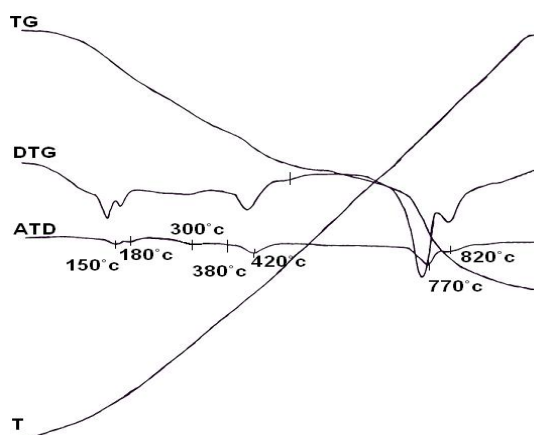


Figura 20 Termogramas ATD, TG y DTG de una muestra de residuo del proceso HPAL con presencia de mezclas de sulfatos: yeso (-) 1500°C y 180°C; (-) 300°C goethita; jarosita (-) 420 °C y (-) 770°C, alunita (-) 490°C y 820°C.

Minerales de manganeso. El comportamiento térmico de los oxihidróxidos de manganeso del tipo asbolana asociado a las lateritas se caracteriza según plantea Ivanova V. P et. al.; 1974 por un proceso endotérmico de pérdida de agua estructural muy cercano a los 400°C. Por su parte, en el depósito de arcillas nontroníticas del Peniplano Camagüey (figura 21), se presenta el termograma típico de la fracción enriquecida del mineral ernieniquelita, y donde aparecen un sistema de efectos endotérmicos característicos de la pérdida de agua no enlazada estructuralmente, (-) 90°C, el que se vincula con la salida de los tres moles del agua de cristalización de la especie de manganeso identificada, (-) 230°C; y el que corresponde a la pérdida del agua estructural de la goethita, (-) 290°C. A continuación en el termograma se aprecia el exoeffecto con máximos característicos de la oxidación del Fe^{2+} - Fe^{3+} a la temperatura pico de 580°C, 630 y 670°C de las espinelas (magnetita+trevorita).

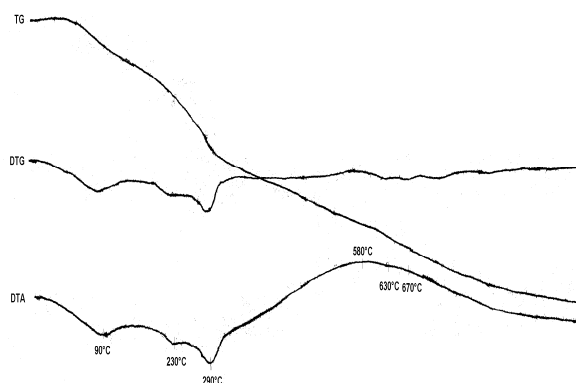


Figura 21 Termogramas ATD, TG y DTG de una muestra del Peniplano Camagüey con presencia de mezclas de: ernieniquelita (-) 230°C; goethita (-) 290°C; (+) 580, 630 y 670°C de mezclas de espinelas magnetita y trevorita.

Mineralogía Óptica (Reconstrucción Mineralógica y Petrografía)

Para facilitar el estudio mineralógico de las lateritas por esta técnica es necesario apoyarnos en el análisis granulométrico previo de las muestras por vía húmeda, ya que por vía seca se ha demostrado en la práctica que no es posible separar mediante una clasificación directa en los depósitos ninguna fracción, ya que existen en las fracciones gruesas una gran cantidad de finos aglomerados con alto contenido de níquel que dan uniformidad al contenido de dicho metal en todas las fracciones. A continuación se les realiza un conteo de partículas bajo el microscopio y el proceso de recálculo (reconstrucción mineralógica) de las proporciones en peso de acuerdo a los pesos específicos de los diferentes minerales para las fracciones por encima de 0.074 mm y de los análisis de difracción de Rayos -X y Análisis Termogravimétrico para las fracciones finas.

Las muestras del Peniplano Camagüey en general están constituidas por esmectitas (nontronita y montmorillonita), óxidos e hidróxidos de hierro ricos en trevorita, minerales de serpentinita, SiO_2 libre, cloritas, otros minerales presentes en pequeñas cantidades son la Moscovita, cromita, óxidos de manganeso con Ernieniquelita los cuales posteriormente fueron identificados por

DRX y MEB – EDAX.

Las muestras de menas lateríticas de balance de Moa están constituidas por óxidos e hidróxidos de hierro (goethita-hidrogoethita fundamentalmente) según estudios realizados enriquecidas con nepouita, garnierita y revdinskita en su mayor por ciento, esmectitas (montmorillonita), serpentina, gibbsita, cuarzo, otros minerales son clorita cromita y óxidos de manganeso.

Los resultados de la caracterización mineralógica y la composición sustancial de las 4 muestras tecnológicas del Peniplano Camagüey y cuatro de Moa Oriental se muestran en la tabla VIII.

Tabla VIII Recálculo mineralógico de las diferentes muestras estudiadas del Peniplano Camagüey y de la región de Moa

MINERAL	B4+B5	B6	M5/M6	S.F.III	S.F. IV	S.F. V	P. SOTO MOA -1	E. Guevara MOA-2
Biotita	0.33	0.56	0.00	0.24	0.0	0.00	0.00	0.0
Crisotilo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.22
Cromita	1.34	2.56	2.69	0.54	2.66	1.66	2.08	2.62
Concreciones Fe	4.01	0.34	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00	0.0
Clorita	3.58	3.65	3.98	0.13	2.28	2.00	0.17	7.02
Gibbsita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.49	4.25
SiO₂* libre	18.54	19.99	5.89	15.02	12.05	12.65	3.95	5.95
Limonita**	22.97	14.08	11.63	10.05	7.92	9.83	68.98	45.87
Magnetita	6.26	6.97	3.81	5.27	12.75	8.15	7.74	5.77
Moscovita	0.00	0.00	0.90	0.00	0.35	1.26	0.00	0.44
Esmectita	41.04	48.18	38.80	58.58	49.11	50.27	9.02	7.89
Oxidos de Mn	0.69	0.62	0.45	1.95	2.03	1.22	1.03	1.76
Serpentina	1.24	3.08	31.30	8.22	10.85	2.15	2.54	17.21
Total	100.00	100.02	99.45	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Notas: *Opalo, cuarzo y otras formas de sílice libre.

** Agregados deleznales de óxidos e hidróxidos de hierro y amorfos de goethita y hematita

1. El mayor por ciento de mineral serpentinita se presenta en la muestra de S.F II (M5/M6) esta es la única muestra estudiada con contenidos medios de Mg.
2. En las muestras del predomina los mayores por cientos de mineral arcilloso del tipo nontronita mientras que en las muestras de Moa este tipo es bajo predominando las arcillas férricas, estos minerales son los principales portadores de níquel en las menas.
3. En el Peniplano Camagüey los minerales de sílice son ópalo o calcedonia y cuarzo. El ópalo predomina en las fracciones gruesas, en tanto que los cristales de cuarzo son más abundantes en las fracciones finas en esta fracción también se puede observar sílice libre pulverulenta (marchalita) esta es un fino polvo de sílice de color blancuzco amarillento, en las muestras de Moa la Sílice es cuarzo y se encuentra en contenidos entre el 4 y el 6%.

En relación a las muestras de serpentina podemos decir que en las muestras de Moa encontramos gran variedad de serpentina predominando la Lizardita rica en Nepouita, siendo este un hidrosilicato de Ni.

La antigorita en mezclas con Lizardita (figura 23), que también la encontramos en Moa proviene del mineral olivino y es del tipo Apo-Dunita, con una estructura orientada – cataclástica (muy fragmentada con grietas en diferentes direcciones) y de textura reticular, la misma se caracteriza por formas de agregados reticulares formado por hojuelas de antigorita en ocasiones mezclada con crisotilo, estos encierran gránulos amorfos de serpofita como un retículo bandeado por magnetita, además se observan algunos cristales de ortopiroxeno (probablemente hiperstena) (figura 22).

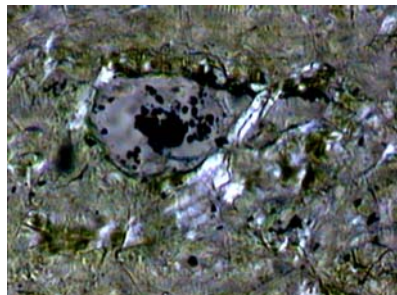


Figura 22. Gránulos amorfos de Serpofita (Se), rodeados de Antigorita (An), Clorita (Cl), Nicoles II.



Figura 23. Hojuelas de serpentina antigorítica con placas de Lizardita, Nicoles II.

CONCLUSIONES

- ✓ Sobre la base de la información analítica que se presenta en el presente trabajo de recopilación, es factible establecer la posterior sistematización adecuada con el uso de las técnicas instrumentales que aquí se abordan y determinar así las regularidades de distribución y composición sustancial de las menas lateríticas y los residuos industriales de la industria cubana del níquel, que permitan más tarde realizar y presentar una obra monografía que será de gran utilidad tanto para geólogos como tecnólogos del Grupo Empresarial y la Unión del Níquel, además que permitirá en un futuro próximo ofertarlo a los clientes extranjeros para ejecutar proyectos de prospección geológica y estudios tecnológicos en el marco del ALBA y que incluyen claro está la caracterización mineralógica de las menas.

BIBLIOGRAFIA

- Alfonso E, Bugallo F, Alonso J.A y otros, 2008. Obtención de sales de hierro a partir de residuos industriales del níquel. Informe de etapa. Proyecto 62002 (CIPIMM), PRAERIN, MINBAS.
- Alonso J.A, Vega N y otros, 1990. Análisis Termogravimétrico Cuantitativo de montmorillonita en arcillas. Memorias del evento QUIMINDUSTRIA, Palacio de Convenciones, La Habana, Cuba.
- Alonso J.A, Vega N y otros, 1990. Análisis Termogravimétrico Cuantitativo de zeolita total y montmorillonita en arcillas. Memorias del evento QUIMINDUSTRIA, Palacio de Convenciones, Ciudad de La Habana, Cuba.



- Brown G 1961. X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, ed. Mineralogical Society: London: 544 pag.
- Buguelskyi Y.Y., 1979. Sobre la velocidad de formación de los procesos de intemperismo de las ultrabasitas en las condiciones climáticas de los trópicos. *Corteza de Intemperismo*, 14, Edit. Nauka, Moscú.
- Cabrera I, Alonso J.A y otros, 2003. Evaluación comparativa de la presencia de arcillas en minerales de níquel con la aplicación de técnicas modernas, Informe de Investigación, CIPIMM.
- Cabrera I, Alonso J.A y otros, 2007. Caracterización de menas serpentiniticas en yacimientos niquelíferos cubanos aplicando técnicas modernas, 2^{da} Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Palacio de Convenciones, GEOMIN 2007, ISBN 978-959-7117-16-2, Marzo 20-23.
- Castellanos J, Onishin B.P, Parada A, 1986. Producción de aleaciones Fe-Cr-Ni a partir de la mena niquelífera de baja ley y el Cr_2O_3 y/o cromita. *Rev. Tecnológica*, Vol. XVI, Minería, 2, 55-63.
- Chandra D, Ruud C.O, Siemens R.E, 1983. Characterization of lateritic Nickel Ores by Electron-Optical and X-Ray Techniques, Bureau of Mines Report of Investigations, United States, Department of the Interior.
- Coello A. L y otros, 1998. Distribución fraccional de los valores metálicos en el escombros laterítico de Moa. *Rev. Minería y Geología, ISMM Moa*, Vol. XV, N°1, ISSN 0258-5979.
- Colectivo de autores de la Empresa Geólogo-Minera Oriente, 1968. Resumen del Informe geológico con el cálculo de reservas de las colas de la planta René Ramos Latour de Nicaro, Oficina Nacional de Recursos minerales (ONRM), INV: 1633.
- Colectivo de autores Empresa Geólogo-Minera Oriente, 1979. Resumen del Informe final sobre la Exploración Detallada del depósito de Colas de Nicaro. Cálculo correspondiente, ONRM, INV: 2857.
- Colectivo de autores Empresa Geólogo-Minera Oriente, 1986. Resumen del Informe final sobre la Exploración Orientativa y Detallada del yacimiento "Colas Viejas de Nicaro". Materia prima para la Industria Siderúrgica, ONRM, INV: 3465.
- Colectivo de autores Empresa Geólogo-Minera Oriente, 1984. Resumen del Informe sobre la Exploración Orientativa y Detallada "Colas de Moa", ONRM, INV: 3180.
- Cordeiro C, 1981. Análisis químico de fases en menas lateríticas cubanas, Tesis doctoral, Universidad de La Habana, Facultad de Química.
- Figueredo O, Trootman J, Leyva E, Ortiz J, 1997. Resultados de los trabajos de investigación de las colas de las industrias del níquel, *Rev. Minería y Geología*, Vol. XIV, 17
- Formell-Cortina F, 2003. Diferencias en el desarrollo morfoestructural de las regiones metalogénicas exógenas de Oriente septentrional y Camagüey Central y su influencia en la formación de las cortezas de intemperismo niquelíferas, Taller Internacional de la Geología y Minería del Níquel Cubano, TGMNI 02, V Congreso Cubano de Geología y Minería, 24-28 Marzo, La Habana, Cuba, ISBN 959-7117-11-8.
- Formell-Cortina F, Buguelskyi Y.Y., 1974. Sobre la existencia en Cuba de lateritas ferroniquelíferas redepositadas sobre calizas. Contribución a la Geología de Cuba, ACC, La Habana.
- González C.R, Barrios J.F, 1979. Elaboración de una metodología preliminar de análisis roentgenofásico cualitativo de materiales de interés geológico. Informe Final, Centro de Investigaciones Geológicas, Informe final Laboratorio Central de Minerales José I. del Corral, 121pag.
- Grice J y otros, 1996. Mineralogical report of a new manganese mineral: ernieniquelite, *Canadian Mineralogist*, Vol. 32, 333.
- Haces C, López S, 1978. Determinación de la composición de los olivinos formados durante el proceso de la planta "René Ramos Latour", *Revista CENIC, Ciencias Físicas*, 9, 1, 97-104.
- Hernández S, Castellanos J, Granda O, Cisneros M, Cortés R, 1972. Metalurgia Extractiva de los minerales oxidados de níquel, pag. 115-150, ed. Instituto Cubano del Libro, La Habana.
- Ivanova V.P, Kazatov V.K, Krazavina T.N, Rozinova E.L (1974); Análisis Térmico de rocas y minerales, Editorial Nedra, Moscú.
- McKenzie R. C (1970); "Differential Thermal Analysis", Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets, Vol. 2, pp 505-514, Academic Press Inc. New York.
- Mijeev V.I (1957). Determinación roentgenométrica de minerales, 752, ed., gosgusoeatejzdat, Moscú.
- Milia I (1978). Contribución al estudio de la mineralogía del yacimiento "Pinares de Mayarí", Parte I y II, *Revista CENIC*, Vol. 9, No. 1, 39-55.
- Nemecz E, 1981, Clay Minerals, ed. Akadémiai Kiadó: Budapest, 538 pag.
- Pérez Melo N, Proenza J.A, 2007. Principales fases portadoras de níquel y cobalto en un perfil representativo del depósito laterítico Yagrumaje Norte. Publicación en soporte electrónico, Memorias de la 2^{da} Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Palacio de Convenciones, Marzo 20-23, ISBN 978-959-7117-16-2.
- Ponce, N y otros, 1979. Composición sustancial del yacimiento artificial "colas de Nicaro". *Revista: La Minería en Cuba*, Vol. 5, N° 3, MINBAS.



- Ponce, N y otros, 1986. Composición sustancial del yacimiento artificial "colas de Moa". Revista: Tecnológica, Serie Geología, N° 2, MINBAS.
- Proenza J.A, Galí S y otros, 2007. Nuevos datos sobre los minerales portadores de níquel y cobalto en los perfiles lateríticos de Cuba Oriental, Memorias de la 2^{da} Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Palacio de Convenciones, Marzo 20-23, ISBN 978-959-7117-16-2.
- Rodríguez J, Alonso J.A, Cabrera I (2001). Acerca del primer hallazgo del mineral ernieniquelita en Cuba. 6^{ta} Convención y Feria Internacional de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje, METANICA. Publicación en soporte magnético, ISSN 1607-628.1, Palacio de Convenciones, La Habana, Cuba.
- Rojas-Purón A y otros, 2003. Características mineralógicas de los residuales no lixiviados del proceso CARON en Moa, Holguín, Cuba. Publicación en soporte electrónico, Memorias del V Congreso Cubano de Geología y Minería, GEOMIN 2003, ISBN 959-7117-11-8.
- Rojas-Purón A y otros, 2007. Presencia de fases de óxidos de manganeso en perfiles lateríticos del yacimiento Punta Gorda, Moa, Holguín. Publicación en soporte electrónico, Memorias de la 2^{da} Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Palacio de Convenciones, Marzo 20-23, GEOMIN 2007, ISBN 978-959-7117-16-2.
- Solymár K, Jónás K, 1970. The study of the isomorphous substitution by thermoanalytical method on synthetic alumo-goethite model. Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Budapest.
- Solymár K, Kenyeres-Süke S, 1970. Recent results in Derivatographic phase analysis of bauxites and red muds. Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Budapest.
- Yarif S, Heller – Kallai L, 1975. The relationship between the IR spectra of serpentines and their structures, Clays and Clay Minerals, Vol. 23, pp 145-15