



## ANÁLISIS DE FASES EN ARCILLAS ASOCIADAS A MINERALIZACIÓN NIQUELÍFERA EN LA REGIÓN DE CUBA - ORIENTAL

**José Antonio Alonso-Pérez<sup>(1)</sup>, Ileana Cabrera Díaz<sup>(1)</sup>, Carlos Toledo Sánchez<sup>(2)</sup>, José Castellanos Suárez<sup>(1)</sup>, Abdel Casanova Gómez<sup>(1)</sup>, Asor María Martínez Montalvo<sup>(1)</sup>, Roxana Trueba Gaetano<sup>(1)</sup>, Lucía Canel Carrera<sup>(1)</sup>**

1. Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica, Ministerio de Energía y Minas (MINEM), Carretera de Varona, Km 1<sup>1/2</sup>, Capdevila, Boyeros; e-mail: [joseantonio@cipimm.minem.cu](mailto:joseantonio@cipimm.minem.cu)
2. Instituto de Geología y Paleontología, Ministerio de Energía y Minas (MINEM); Vía Blanca y Carretera Central, San Miguel del Padrón; e-mail: [carlos.ts@igp.minem.cu](mailto:carlos.ts@igp.minem.cu)

### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo consiste en determinar la composición mineralógica de las arcillas presentes en una mena saprolítica, la cual se localiza en un punto de mineralización níquelífera de la región oriental de Cuba y asimismo corroborar, las asociaciones que presentan los principales elementos y los diferentes minerales que se identifican, todo a través del empleo de las siguientes técnicas instrumentales de análisis: (1) Difractometría de polvos de Rayos-X, (2) Espectroscopía IR y (3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), acoplada a un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X dispersivo en energía (EDS).

Los resultados que se logran, muestran la vinculación directa del níquel con el *sulfuro de níquel millerita* (NiS; 58,90% Ni), mineral de rara aparición en cortezas de intemperismo lateríticas, así como el de la arcilla nontronita (1,41 % Ni), fase principal arcillosa que le da la coloración verde olivo intenso a la mena.

En la muestra se identificaron además, otras fases acompañantes tales como: *serpentinás, goethita, pirita y hematita* respectivamente.

Por último, la presencia del *sulfuro de níquel millerita*, así como la asociación de pirita, sugieren que durante la formación de dichas menas, tienen lugar de procesos de meteorización de las serpentinás níquelíferas en condiciones reductoras.

### ABSTRACT

The aim of this study, is to determine the mineralogical composition of the clays in a saprolite ore, which is located at a zone of nickeliferous mineralization on the eastern part of Cuba, and also confirm the associations that present the main elements and different minerals identified, through the use of the following instrumental analysis techniques: (1) powder diffractometry X-ray, (2) IR Spectroscopy and (3) Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to a spectrometer of X-ray fluorescence Energy Dispersive(EDS). The results achieved show the direct relationship with a nickel sulfide millerite (NiS; 58.90% Ni), rare mineral peel appearance lateritic weathering as well as the nontronite (1.41% Ni), clay main phase that gives intense color green olive ore. In the sample other accompanying phases such as: serpentines, goethite, pyrite and hematite, were identified.

Finally, the presence of the *nickel sulfide; millerite*, such as the pyrite mineral, suggest that during the formation of such ores weathering processes in nickeliferous serpentines take place under reducing conditions.

### INTRODUCCIÓN

Según consideran Casañas X y Batista R (2009)<sup>1</sup>, los yacimientos de lateritas Fe-Ni-Co son la mayor riqueza mineral metálica que posee el país. Estos se localizan en la región de Moa-Baracoa y Pinares de Mayarí, asociándose fundamentalmente a menas limoníticas, en las que sus principales minerales lo constituyen oxihidróxidos de hierro (goethita), óxidos de hierro (hematita) y espinelas (magnetita,



maghemita y cromita), hidróxidos de aluminio (gibbsita), oxihidróxidos de manganeso (asbolana, litioforita), serpentinas ferroniquelíferas (lizardita, antigorita, nepouita, garnierita, crisotilo) y minerales arcillosos en menor cuantía (nontronita, montmorillonita, clorita y caolinitas). Otras regiones del país, aunque contienen recursos significativos de lateritas, sus menas no se encuentran aún en actual explotación, como son las Lomas de Cajálbana en Pinar del Río y las del Peniplano Camagüey. En menor proporción aparecen también algunas manifestaciones en San Miguel de los Baños, provincia de Matanzas.

Con respecto al depósito del Peniplano Camagüey, Cabrera I y Alonso-Pérez J.A (2005)<sup>2</sup>, Chang A *et al.* (2005)<sup>3</sup> plantean que sus menas constituyentes son saprolitas en las que sus principales minerales portadores de níquel lo constituyen arcillas esmectíticas (nontronitas), serpentinas (lizardita y crisotilo), con contenidos alternos de espinela trevorita ( $(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_4$ ) y no los minerales limoníticos típicos de las menas de los depósitos de la región Moa-Baracoa (goethitas, hematita, espinelas), además de que en el mismo se detectó un mineral oxidado de manganeso muy diferente, el cual se identificó por Difracción de Rayos-X como ernieniquelita ( $\text{NiMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) según reportaron Rodríguez-Hernández J *et al.* (2001)<sup>4</sup> y constituyó en la etapa inicial de investigación geológica detallada del yacimiento, el primer reporte mineralógico de esta especie mineral asociado a lateritas ferroniquelíferas cubanas.

Casañas X y Batista R (2009)<sup>1</sup> plantean por su parte que de acuerdo con los recursos totales identificados y calculados que se disponen, y sumando las reservas y recursos identificados, existen en Cuba más de 20 millones de toneladas de níquel. Se encuentran en actual explotación los yacimientos “Punta Gorda”, “Yagrumaje”, “La Delta”, “Cantarrana”, “Piloto”, “Pinares de Mayarí” y “Levisa”.

Los depósitos minerales de lateritas ferroniquelíferas se forman en la superficie del terreno y hasta varios metros de profundidad, a causa de la alteración de rocas máficas-ultramáficas, por la acción combinada de los agentes de meteorización química: aguas de lluvia, cambios de temperatura y la acción de los microorganismos del suelo. Este proceso provoca la concentración de algunos elementos químicos (Fe, Ni, Co) en las menas de lateritas, mientras que otros se infiltran por las grietas de las rocas hacia la profundidad (Mg, Si). De este modo, las lateritas se convierten en importantes reservas de hierro, níquel y cobalto, contenidas en una serie de minerales de tipo óxidos y oxihidróxidos de Fe, Mn así hidróxidos de aluminio, los cuales constituyen las menas. Asimismo, en la profundidad, bajo las lateritas se localizan vetas de calcedonia, ópalos y magnesita, también de interés minero (Casañas X y Batista R; 2009)<sup>1</sup>.

Por lo anterior, el hallazgo de nuevos minerales en dichas menas siempre resulta de interés, por dicho motivo, el presente trabajo aborda la caracterización de una mena saprolítica en un punto de mineralización niquelífera atípico en la región de Moa oriental con probable presencia de arcillas esmectíticas y altos contenidos de níquel.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### (a) Preparación de muestras

La muestra objeto de evaluación se recibió en el laboratorio de Mineralogía y Análisis de Fases de la DCM del CIPIMM, separándose en dos fracciones: (1) *muestra cabeza* y (2) *fracción enriquecida en minerales metálicos*.



### **(b) Equipos y selección de parámetros instrumentales**

Para el análisis mineralógico, se utilizó un microscopio óptico binocular MEIJI, acoplado a una cámara de video SONY, modelo SSC-C 370, interfase YS-W150, con analizador de imágenes. El procesamiento de resultados se realizó con el software DIGIPAT.

Por último, las observaciones microestructurales se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de tipo ambiental, de la firma VEGA -TESCAN, modelo TS5130SB, del LCC - MININT. La microcomposición química elemental, se determinó a través de una microsonda de fluorescencia de rayos-X, dispersiva en energía. Las condiciones de registro de cada imagen se consignan en las microfotografías correspondientes.

### **(b) Equipos y selección de parámetros instrumentales**

Los difractogramas se realizaron por el método de polvos, en un equipo marca Philips, modelo PW-1710, con los siguientes parámetros instrumentales de operación:

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

Los registros se obtuvieron según la variante de medición punto a punto; paso angular 0,05°, tiempo de medición en cada posición angular; 3 segundos. Los resultados de: Intensidades relativas vs. Dispersión angular, se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo de la Hoja de Cálculo para PC; "Origin"; versión 8.0, compatible con Windows 7 "Ultimate" para Office.

El análisis cualitativo de fases por DRX, se realizó con el programa de PAnalytical "X Pert High Score"; versión 2003, además se emplearon, la Instrucción de Operación 14: "Manejo del difractómetro de rayos-X Philips PW-1710" y el Procedimiento Técnico (PT-10-002) de la DCM: "Análisis cualitativo de fases mediante DRX".

Con la finalidad de determinar la especiación geoquímica del níquel con los minerales y elementos de interés presente en las menas, se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la firma TESCAN, modelo VEGA-TS5130SB, del LCC-MININT. La microcomposición químico-elemental, se determinó a través de una microsonda de fluorescencia de rayos-X, dispersiva en energía (EDS), acoplada al MEB. Las condiciones de registro de cada imagen se consignan en las microfotografías que en cada caso se obtuvieron.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **(a) Difracción de rayos-X (DRX)**



En la figura 1 se muestra el difractograma de polvos que caracteriza al mineral de cabeza, el cual se distribuye de forma homogénea en el punto de mineralización de interés, para así precisar el tipo específico de arcilla y serpentina presente.

En el registro correspondiente, se observan los principales máximos de difracción de la *arcilla esmectítica rica en Fe, variedad nontronita*:  $d = 15,7, 4,51, 2,56$  y  $1,562 \text{ \AA}$ . Como minerales secundarios en la composición sustancial de la muestra se identifican: (1) *serpentina del tipo lizardita*;  $d = 7,34, 3,63, 2,51 \text{ \AA}$ ; (2) *goethita*;  $d = 4,18, 2,69$  y  $2,45 \text{ \AA}$  (3) *óxidos amorfos de silicio (mezcla de ópalo y/o calcedonia)* y (4) *millerita*;  $d = 4,77$  y  $2,74 \text{ \AA}$ , respectivamente.

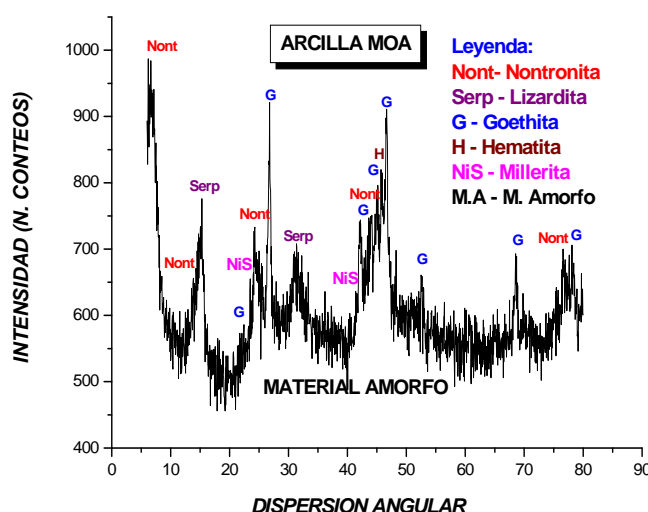


Figura 1. Difractograma de la arcilla nontronítica con presencia de NiS

Los resultados composición sustancial obtenidos por DRX, señalan que la litología de la muestra es típica de menas saprolito- nontroníticas con mineralización de Ni, dada la presencia de la arcilla esmectítica nontronita, serpentina, goethita y el sulfuro de níquel millerita, este último un sulfuro de rara ocurrencia en menas lateríticas cubanas.

### (b) Microscopía Óptica

En la figura 2, se presenta la imagen que se logra bajo el microscopio óptico binocular, que muestra pequeños cristales que predominan en la matriz mineral, de color oscuro y textura deleznable (arcillas). En la foto se aprecian también, cristales de colores rojizos de óxidos de hierro, blancos de sílice coloidal y un mineral metálico brillante ( $\text{FeS}_2$ , pirita).



**Figura 2. Imagen al microscopio binocular de los minerales de la matriz (Aumento 1,5x)**

Por su parte, la figura 3 muestra la imagen del microscopio óptico de cristales fibrosos con brillo metálico y color amarillo latón, que aparecen en fisuras dentro de los minerales de la matriz (arcillas). Al respecto, es de interés señalar que, el mineral fibroso se encuentra formando incrustaciones dentro de los minerales, pero estos se disgregan fácilmente con la aguja separadora. En la foto de la figura 4, se muestra la imagen de las fibras del mineral metálico ya disgregadas, de la cual se separó una fracción enriquecida de dicho mineral.



**Figura 3. Imagen al microscopio binocular de un mineral metálico fibroso que se observa dentro de fisuras del mineral arcilloso de la matriz (aumento 1,5x)**



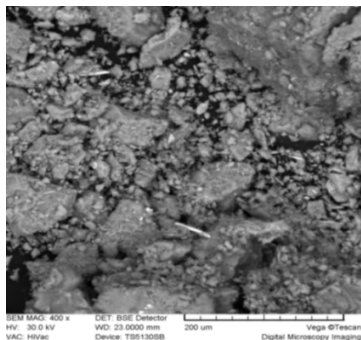
**Figura 4. Imagen bajo microscopio binocular del mineral metálico fibroso (aumento 1,5x)**

### **(c) Microscopía Electrónica de Barrido- Fluorescencia de rayos-X (MEB-EDS)**

En la microfotografía que se logra (*figura 5*), se muestra la imagen MEB del mineral de cabeza. En la misma se observa que, y en primer lugar, la distribución heterogénea de tamaño en las partículas que componen la matriz, señalándose presencia visible de tres granulometrías entre sus minerales

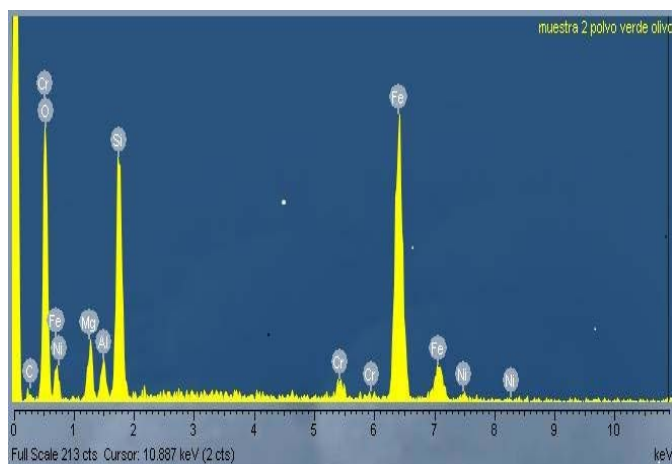


constituyentes: (1) 100 -200 $\mu$ m; (2) 50 - 60  $\mu$ m (agujas brillantes al haz de electrones retrodispersados del MEB); (3) partículas entre 5 - 20  $\mu$ m.



**Figura 5. Imagen MEB general de la muestra cabeza**

Por su parte, el análisis de microcomposición elemental de la matriz se presenta en el espectro EDS (figura 6, tabla I). Dicho análisis reporta, altos contenidos de silicio y oxígeno que se vinculan a óxidos de silicio, concentraciones adicionales de hierro, magnesio, cromo, aluminio y níquel, dada la presencia de óxidos de hierro (goethita y/o hematita), aluminosilicatos (arcillas y/o serpentina) de difícil identificación al microscopio óptico por su pequeñísimo tamaño de partículas, además de cromita y un mineral portador de níquel, en poca cuantía.



**Figura 6. Espectro EDAX de la muestra cabeza**

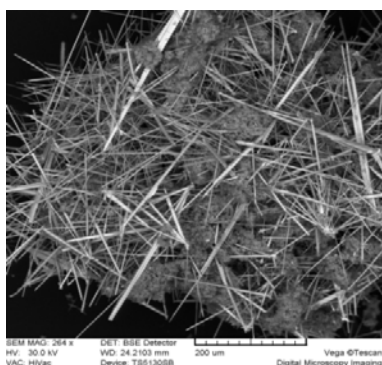
**Tabla I.** Microanálisis cuantitativo EDS de la muestra cabeza (color verde olivo intenso)

Muestra	O (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)	Total (%)
Mineral Cabeza (verde olivo)	59,49	5,60	2,24	14,65	1,70	15,00	0,70	100



Con la finalidad de esclarecer la identidad de cada fase mineral, se obtuvo la imagen MEB (figura 7) del mineral metálico, color amarillo-latón, obteniéndose el espectro EDS (figura 8) y el microanálisis elemental cuantitativo correspondiente (tabla II).

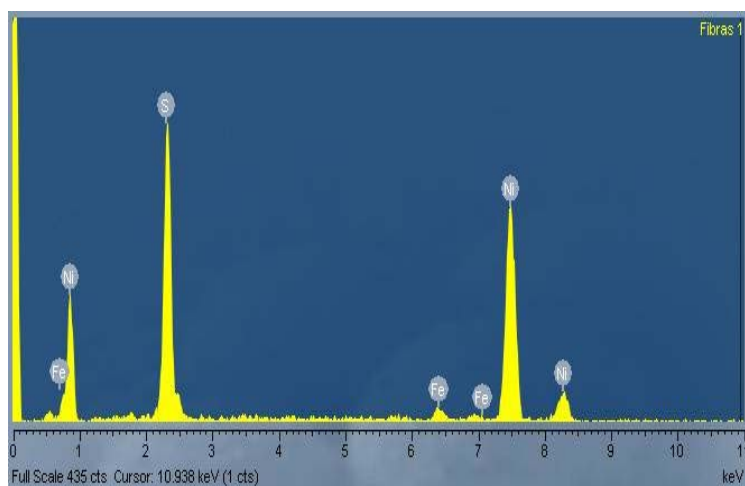
En la microfotografía MEB del mineral, se aprecia como los cristales presentan hábito de fibras, formando agregados capilares radiales entre ellos, los que se entremezclan e incrustan semejando alfileros de agujas con los agregados cristalinos arriñonados (goethita) y terrosos deleznales (arcillas), los que componen el cemento de la muestra.



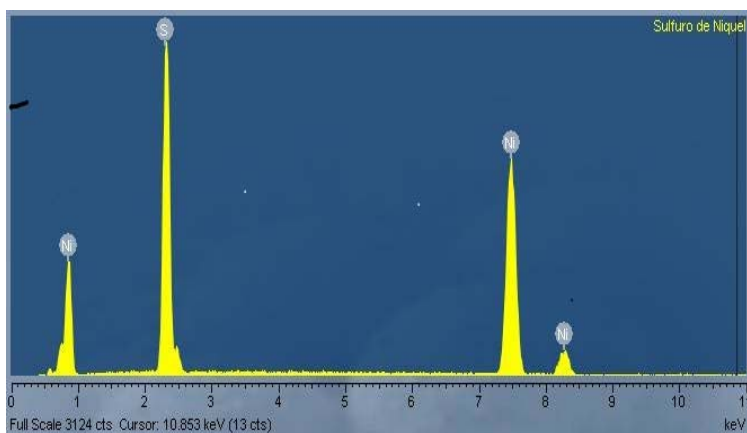
**Figura 7. Imagen MEB de la fracción enriquecida (fibras) del mineral de Moa**

Por otra parte, la *figura 9* muestra el espectro EDS de una muestra de referencia de la *Base de Datos del laboratorio MEB del MININT*, la cual coincide plenamente con el del sulfuro de níquel; millerita (NiS).

Como se observa, existe similitud entre ambos espectros, no obstante, en la muestra de interés, se detectan pequeños contenidos de hierro (figura 6, tabla II), que según plantea la literatura (Manual de Mineralogía, versión digital, 2004-2011)<sup>5</sup> y A. Betejtin (1970)<sup>6</sup>, pueden encontrarse también en la millerita, en contenidos que oscilan entre el 1 y 2 % Fe.



**Figura 8. Espectro EDS de la fracción enriquecida de la muestra cabeza (fibras)**



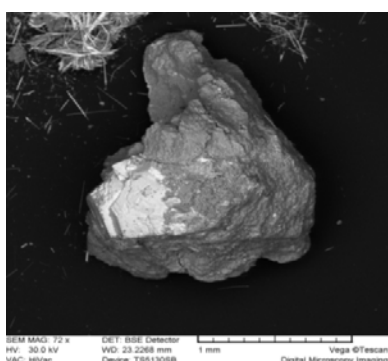
**Figura 9. Espectro EDS de la muestra de referencia de la Base de Datos MEB (mineral NiS, millerita)**

**Tabla II. Microanálisis elemental cuantitativo de la fracción enriquecida (fibras)**

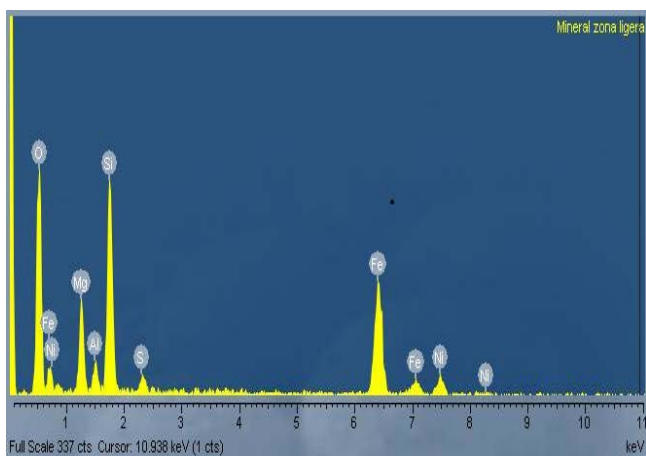
<b>Muestra</b>	<b>S (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Resto (O+Mg+Al+Cr) (%)</b>
<i>Fracción enriquecida (fibras)</i>	58,90	1,54	29,17	100

De forma paralela, se procede para el análisis e identificación microestructural detallada de minerales primarios y secundarios presentes en la matriz, como se muestra en las microfotografías siguientes (figuras 10 y 11).

En la figura 10, se observa el hábito de un cristal irregular de composición elemental ligera, compacto, tamaño mayor de 1 mm, el cual se encuentra entrecrecido con otro más pesado (brillante al haz de electrones retrodispersados del MEB) de morfología cúbica (pirita).



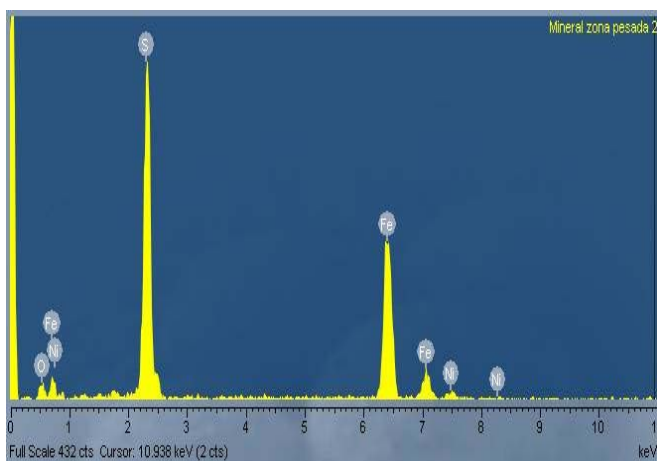
**Figura 10. Imagen MEB del mineral ligero (color más oscuro) y pesado (brillante de pirita del mineral de Moa. Se observan además pequeñas agujitas de millerita)**



**Figura 11. Espectro EDS del mineral ligero de Moa**

El espectro EDS del mineral ligero (figura 11), corresponde a: (1) *mezcla de óxidos de silicio*, (2) *aluminosilicatos*, (4) *óxidos de hierro*, y contenidos adicionales de níquel asociados al sulfuro de níquel *millerita* (*señal del azufre, La 2.3 keV*), hecho que se confirma mediante el microanálisis elemental que se logra (tabla III).

De la misma forma, el espectro EDS del mineral de mayor densidad (figura 12), corrobora la identidad del *sulfuro de hierro pirita*, en asociación con *millerita*. Como un aspecto de interés se señala que se detectan pequeñas cantidades de la señal de oxígeno en el espectro EDS ( $L\alpha = 0,55 \text{ keV}$ ), el cual se vincula con goethita y/o hematita.



**Figura 12. Espectro EDS del mineral pesado pirita ( $\text{FeS}_2$ ) con trazas de millerita ( $\text{NiS}$ )**

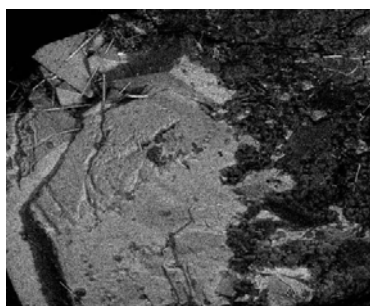
**Tabla III. Microanálisis elemental cuantitativo de la zona pesada y ligera (figuras 11 y 12)**



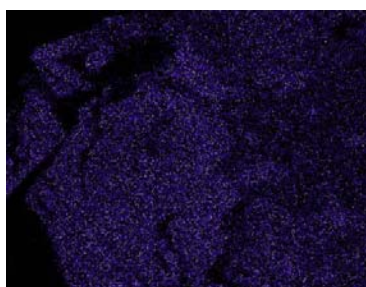
Muestra	O (%)	Mg (%)	Al (%)	S (%)	Fe (%)	Ni (%)	Si (%)	Total (%)
Mineral ligero (aluminosilicatos)	69,74	8,14	1,6	0,93	27,88	1,41	12,27	100
Mineral pesado (pirita + millerita + goethita)	28,53	-	-	42,18	28,18	1,11	-	100

Por último, en las figuras 13, 14, 15y 16, se

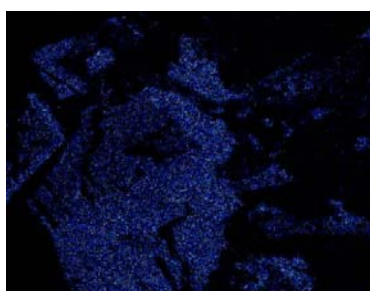
presenta, el mapeo elemental de los tres minerales principales que conforman la muestra objeto de investigación: (1) *fibras brillantes al haz de electrones retrodispersados*, (2) *cristales cúbicos de pirita (gris claro)*, (3) *mineral del cemento (zona oscura del MEB)*, que corroboran los argumentos que se exponen acerca de la caracterización mineralógica de la muestra objeto de estudio.



**Figura 13.** Imagen MEB de los minerales principales presentes en la muestra objeto de evaluación: (1) campo gris (cristales de pirita, hábito cúbico), (2) cemento silicatos (parte derecha zona oscura), (3) fibras brillantes incrustadas de millerita (vista superior izquierda).

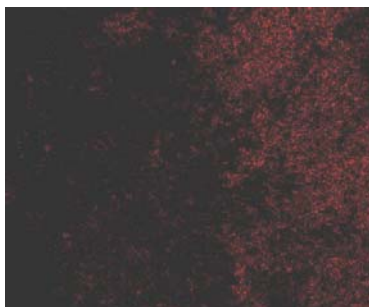


**Figura 14.** Mapeo elemental de Fe en la microfotografía MEB (figura 13). Se observa la distribución homogénea del elemento, que indica su abundancia en los principales minerales metálicos (pirita y millerita) presentes en la muestra.





**Figura 15. Mapeo elemental de S en la microfotografía MEB (figura 13). Se observa la distribución homogénea del elemento, que indica su abundancia relativa en los principales minerales metálicos (pirita + millerita) presentes en la muestra.**



**Figura 16. Mapeo elemental de Si en la microfotografía MEB (figura 13). Se observa su distribución localizada solo en el cemento (en color rojo), lo que indica su relativa abundancia en los aluminosilicatos constituyentes (arcillas y serpentina).**

## CONCLUSIONES

1. El mineral no-metálico presente en la muestra objeto de evaluación, lo constituye la esmectita nontronita acompañado de serpentina (lizardita), ambas identificadas por técnicas instrumentales de DRX y MEB-EDS respectivamente.
2. El mineral metálico principal de la muestra lo constituye la millerita ( $\text{NiS}$ ). Dicho sulfuro se presenta formando microagregados aciculares (fibras capilares de color amarillo latón), semejando a un alfilerero con agujas, las que se incrustan a su vez dentro de los minerales de la arcilla nontronítica, fracturándose estos con la aguja bajo el microscopio binocular.
3. La microcomposición elemental por EDS de la fracción enriquecida del sulfuro de níquel millerita ( $P.E = 5,37 - 5,5 \text{ g/cm}^3$ ), es la siguiente: S -29,17%; Ni - 49,49 y Fe - 1,54 %, señalándose que el hierro se encuentra en este caso como sustituyente isomórfico del níquel en la estructura cristalina del mineral, según reporta la literatura mineralógica.
4. Como minerales metálicos secundarios presentes en la composición sustancial de la muestra de Moa, se detectó el sulfuro pirita y mezcla de óxidos de hierro goethita y hematita.
5. La presencia del mineral sulfuroso millerita, de rara ocurrencia en menas nontronito-niquelíferas cubanas, así como de la *pirita*, sugiere que durante la formación de dichas menas tuvieron lugar procesos de meteorización de las saprolitas niquelíferas en un ambiente reductor con déficit de dioxígeno.



## BIBLIOGRAFÍA

**Betejtin, A (1970).** Curso de Mineralogía, Edit. MIR, Moscú

**Casañas, X; Batista, R 2009.** Geología de Cuba para todos, Cap10 118-124, Ed. Científico-Técnica. Colectivo de autores, Editor científico Prof. Dr. Manuel Iturralde Vinent.

**Cabrera Díaz, I; Alonso Pérez, J.A y otros 2005.** Evaluación de los minerales portadores de níquel en ultrabasitas del Peniplano Camagüey y comparación con depósitos del macizo Moa-Baracoa, I Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, MIN 2-14, ISSN 959-7117-03-7

**Chang Rodríguez, A 2005.** Caracterización geólogo-geoquímica y mineralógica del yacimiento de lateritas níquelíferas San Felipe, provincia Camagüey, I Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, MIN 2-4, ISBN 959-7117-03-7

**Handbook of Mineralogy, Copyright 2004-2011,** Mineralogical Society of America, MCMXIX.

**Rodríguez Hernández, J; Cabrera, I; Alonso, J.A 2001.** Primer hallazgo del mineral Ernieniquelita  $\text{NiMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en Cuba. Memorias de la 6ta Convención Internacional de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje, METANICA, Palacio de las Convenciones, La Habana, Julio, Publicación en soporte magnético, ISSN 1607-628.1