

Mineralogía del proceso de enriquecimiento supergénico de Co en los depósitos lateríticos de Ni tipo silicato hidratado

Cristina Domènech (1,2*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Joaquín A. Proenza (1), Esperança Tauler (1), Laura Lara (1), Salvador Galí (1), Josep M. Soler (3)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

(2) Grup MAiMA, Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia. Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

(3) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC, 08034 Barcelona (España)

* corresponding author: cristina.domenech@ub.edu

Palabras Clave: Cobalto, Asbolana, Lioforita, Laterita Ni, Caribe. **Key Words:** Cobalt, Asbolane, Lithiophorite, Ni-laterite, Caribbean.

INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal estratégico con una gran importancia industrial y económica que, desde el año 2011, se encuentra en la lista de materias primas consideradas críticas para la economía europea (European Commission, 2020). El Co, junto con el Ni, las Tierras Raras y el Li, es básico para la transición hacia las energías limpias (Alves Dias et al., 2018; Seck et al., 2022). Aunque el 70 % de la producción mundial de Co proviene de los depósitos de Cu en sedimentos de la República Democrática del Congo, el Co también se extrae como subproducto de los depósitos lateríticos de Ni. En este tipo de depósito, el Co se encuentra asociado preferentemente a óxido-hidróxidos de Mn y/o Fe, en el horizonte limonítico o en la transición del horizonte saprolítico a limonítico. Conocer mejor en qué minerales se encuentra el Co en el contexto de los depósitos lateríticos permitirá mejorar la eficiencia de la extracción de los mismos. En este estudio se presenta una caracterización detallada de los minerales de Mn de dos perfiles representativos de los depósitos lateríticos de Ni y Co de tipo silicato hidratado de la región del Caribe: Loma Caribe (distrito de Falcondo en la República Dominicana), y Loma de Hierro (norte de Venezuela), con el fin de identificar las fases portadoras de Co y definir los procesos responsables de su formación. En ambos perfiles, se han observado mineralizaciones de Mn-Co, de grano fino, formando pátinas sobre el material saprolítico y/o limonítico, concreciones en diaclasas y rellenando fracturas. Se han estudiado 5 muestras de estas mineralizaciones, tres de Loma Caribe, y dos de Loma de Hierro, mediante DRX, FRX, ICP-MS, microscopía óptica, FE-SEM y EMPA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contenidos (indicados siempre en % en peso) de Mn en las muestras analizadas se encuentran entre el 1,36 y el 8,42 % MnO, mientras que los de Co están entre el 0,17 y el 1,23 % Co. Estos valores son significativamente más altos que los contenidos en MnO y Co de las rocas en los perfiles, que oscilan entre 0,11 y 0,67 % MnO y 0,01 y 0,17 % Co (Aiglsperger et al., 2016; Domènech et al., 2020). En las muestras de Loma Caribe, más ricas en Mn, se ha identificado lioforita ((Al,Li)MnO₂(OH)₂), mediante la presencia de picos a 9,4 y 4,7 Å en DRX. Los difractogramas de Loma de Hierro no permiten identificar claramente la presencia de lioforita u otro mineral de Mn. En Loma Caribe, los minerales de Mn-Co-Ni se presentan en forma de agregados coliformes, de tamaño micrométrico, con 14-33 % MnO, 4-20 % NiO y 4-10 % CoO. También se presentan como agregados esferulíticos-globulares, a veces formando tubos huecos con goethita/gibbsita en el interior; con contenidos entre 19-34 % MnO, 3-7 % NiO, 6-12 % CoO y más ricos en Al (12-22 % Al₂O₃) que los agregados coliformes. Finalmente, se han identificado granos idiomórficos micrométricos dentro de los agregados esferulíticos-globulares con contenidos elevados en Ba (10-11 % BaO) y en Mn (54-59 % MnO) que tentativamente corresponden a romanechita. En las muestras de Loma de Hierro también se han identificado texturas coliformes con contenidos del 20-41 % MnO y cantidades variables de Ni y de Co (8-20 % NiO, 3-11 % CoO). Son particularmente interesantes unos granos con un núcleo rico en Mn (76-80 % MnO) y pobre en Ni y Co (< 0,3 % NiO y < 2% CoO), recubiertos de capas más empobrecidas en Mn y enriquecidas en Ni y Co (hasta 8 % NiO y 6 % CoO) (Fig. 1). Finalmente, también se

encuentran mineralizaciones de Mn en forma de fibras de pocos micrómetros de longitud, con 19-35 % MnO, hasta 20 % NiO y hasta 4 % CoO, dentro de vetas de serpentina secundaria rica en Ni. Los minerales de Mn-Co identificados presentan mayoritariamente una composición intermedia entre asbolana rica en Ni $((\text{Ni},\text{Co})_x\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ y litioforita. En la transición del horizonte limonítico al saprolítico se produce un aumento de pH del agua que se infiltra, de ácido a ligeramente básico. Según cálculos termodinámicos, el Mn es más estable en solución en la zona limonítica debido al pH ácido y a la presencia de compuestos orgánicos (entre otros), de manera que se favorece la lixiviación de Mn. Al llegar al horizonte saprolítico, el aumento de pH entre otros factores, facilita la oxidación del Mn(II) a Mn(IV) y su posterior precipitación en forma de oxihidróxidos. El Co(II) queda retenido en la superficie de los óxido-hidróxidos de Mn gracias a la elevada capacidad de adsorción de los mismos. Mediante la reducción del Mn(IV) a Mn(III), el Co(II) se oxida y se incorpora en la estructura del mineral como Co(III). La incorporación de Al en estos minerales (que proviene de gibbsita y/o arcillas) aumenta la estabilidad de los mismos, ya que el Al inhibe la reducción del Mn(III) (Lambiz Dzemua et al., 2013). Estos procesos de oxidación-reducción necesitan condiciones oxidantes tales como las que se dan cerca del nivel freático, con lo que indica que se forman en condiciones supergénicas.

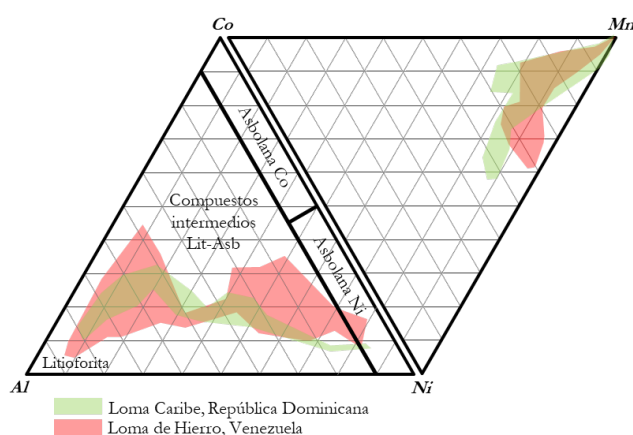


Fig 1. Diagrama Mn-Ni-Co-Al (proporciones cationicas calculadas en base a 100 oxígenos) obtenido de los análisis de EMPA en minerales portadores de Mn de Loma Caribe (verde) y Loma de Hierro (en rojo).

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PID2019-105625RB-C21 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/.

REFERENCIAS

- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F., Ďurišová, J. (2016): Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **73**, 127–147. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.010.
- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C.; Arvanitidis, N. (2018): Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility, EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-94311-9. DOI: 10.2760/97710, JRC112285.
- Domènech, C., Galí, S., Soler, J.M., Ancco, M.P., Meléndez, W., Rondón, J., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A. (2020): The Loma de Hierro Ni-laterite deposit (Venezuela): Mineralogical and chemical composition. *Bol. Soc. Geol. Mex.*, **72**, A050620. DOI: 10.18268/BSGM2020v72n3a050620.
- European Commission (2020): Critical Raw Materials Resilience: charting a path towards greater security and sustainability. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions 2020, COM/2020/474 final. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>.
- Lambiv Dzemua, G., Gleeson, S.A., Schofield, P.F. (2013): Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon. *Miner. Deposita*, **48**, 155–171. DOI: 10.1007/s00126-012-0426-3.
- Seck, G.S., Hache, E., Barnet, C. (2022): Potential bottleneck in the energy transition: The case of cobalt in an accelerating electro-mobility world. *Resour. Policy*, **75**, 102516. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102516.