

Título: Caracterización del medio supergénico en el yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, SW Iberia. Redistribución de metales base y PGE / Characterization of the supergene zone in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE) deposit, SW Iberia. Redistribution of base-metals and PGE.

Autor: Saioa Suárez Bilbao

Director: Prof. Francisco Velasco Roldán

Centro: Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Vizcaya.

Fecha de lectura: 10 de junio de 2011

Tribunal: Fernando Gervilla Linares (Presidente), Javier Arostegí García (Secretario), Hazel M. Prichard, Lorena Ortega Menor, Francisco J. Martín Peinado

Calificación: Sobresaliente "Cum Laude"

Caracterización del Medio Supergénico en el Yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, SW Iberia. Redistribución de Metales Base y PGE.

/ SAIOA SUÁREZ BILBAO

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Lejona (Vizcaya)

INTRODUCCIÓN

Los gossans, lateritas, y los suelos o placeres asociados a depósitos minerales primarios, representan un punto de referencia único para la prospección minera, ya que permiten localizar y evaluar la posible mineralización de la que provienen. Además son importantes para el potencial aprovechamiento de metales base como Ni o Cu, y metales nobles, como Au, Ag o PGE (Elementos del Grupo del Platino). La fuerte demanda actual de estos metales, junto con las mejoras en la metalurgia del medio supergénico, exigen un conocimiento cada vez más exhaustivo del ciclo exogénico de los metales en zonas de enriquecimiento secundario. El objetivo es una exploración y explotación más efectivas a partir de ellas.

Desde esta perspectiva se ha llevado a cabo la caracterización fisicoquímica y mineralógica del dominio supergénico en el depósito de Aguablanca (Badajoz, Zona de Ossa-Morena). Se trata del único depósito de sulfuros magmáticos Ni-Cu-(PGE) que se conoce en todo el SW de Europa (IGME 2008 y referencias), representando un ejemplo excepcional de estudio. El trabajo ha evaluado el ciclo exogénico del Ni, Cu y de los PGE en las zonas de acumulación secundaria de metales desarrolladas en la reserva minera de Aguablanca, como son:

(i) los perfiles regolíticos, resultado de la meteorización de las rocas gabroicas encajantes afectadas por el halo de dis-

persión de metales. Éstos aparecen aquí asociados a la abundante fracción filosilicatada que compone los perfiles, especialmente a la altura del horizonte B de suelo. El principal propósito de esta parte del estudio ha sido conocer la distribución del Ni y Cu (\pm PGE) a través de los regolitos desarrollados, las principales fases portadoras, así como sus mecanismos de captura.

(ii) Los afloramientos irregulares de gossan, formados tras la alteración de los sulfuros semi-masivos en las zonas someras de los cuerpos mineralizados. Estos afloramientos representan la parte más desarrollada de la zona de oxidación del depósito, y se caracterizan por un elevado contenido total de PGE (hasta 5 ppm). El trabajo documenta por primera vez la distribución total de los PGE en un gossan. Se ha abordado el estudio de las principales asociaciones minerales portadoras de PGEs y su secuencia completa de alteración, junto con el estudio de la dispersión de los PGE con la progresiva alteración del depósito.

Así, los principales objetivos del trabajo se pueden resumir en:

- Estimar el comportamiento del Ni, Cu y los PGE durante la alteración de las menas en el dominio superficial del depósito de Aguablanca.
- Aportar criterios diagnósticos de los perfiles de alteración desarrollados que favorezcan la identificación en superficie de depósitos similares.
- Contribuir al conocimiento de los procesos naturales que afectan a la movili-

dad y distribución del Ni, Cu y los PGE en el medio supergénico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio de los regolitos se muestrearon ocho perfiles completos de suelo ($n=84$ muestras) distribuidos entre las zonas estériles y por encima de la ley de corte minera (> 0.2 wt.% Ni) para su estudio comparativo. Las propiedades fisicoquímicas se analizaron según la metodología habitualmente empleada en Edafología. Para el examen de las principales fases portadoras de metales cabe destacar el uso de microsonda electrónica además de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (Suárez et al. 2011).

El estudio mineralógico y geoquímico del gossan se realizó con 39 muestras repartidas entre: (a) la parte más alta y desarrollada (Upper Gossan, UG); (b) la parte inferior, en la que se preservan mejor las texturas y la mineralogía originales de la roca (Lower Gossan, LG); y (c) el material ferruginoso que rellena fracturas en las rocas de caja (GF). La concentración de PGEs en las muestras se determinó mediante ensayos Ni-sulphide fire assay. La búsqueda, caracterización y el análisis cuantitativo de los PGM (Minerales del Grupo del Pt) se realizó en 18 probetas pulidas usando SEM-EDS. Para estimar la dispersión de los PGE como trazas a través del gossan se empleó ablación láser (LA) acoplada a un ICP-MS. Se realizaron 28 trayectorias de láser que cortaban

palabras clave: Aguablanca, Sulfuros Ni-Cu-(PGE), Regolitos, Horizonte B, Clorita Niquelífera, Nepouita, Partículas Metálicas de Cu y Ni-Fe, Gossan, PGM, PGE-óxidos/hidróxidos

relictos de sulfuros y sus productos de alteración en 2 probetas (UG y LG) con similar contenido de Pt y Pd para su comparación. La analítica se detalla en Suárez et al. (2010).

RESULTADOS

El proceso de meteorización en el Stock de Aguablanca

Este proceso ha dado lugar a la alteración diferencial de las rocas gabroicas, las cuáles han desarrollado perfiles de suelo relativamente maduros en cuanto a sus características, pero de escasa potencia y carácter residual. Estos perfiles presentan una división de horizontes variable a través del área minera. En las zonas estériles, se forman suelos poco evolucionados o indiferenciados (de tipo ACR, Leptosol eútrico), mientras que en las zonas de alta ley, los suelos son evolucionados (de tipo ABCR, Luvisol epigléico). El estudio edafológico, mineralógico y geoquímico de estos perfiles permitió evidenciar que el horizonte B de suelo, restringido a las zonas afectadas por la mineralización, actúa como una barrera geoquímica para el Ni y Cu. Esto ha permitido catalogarlo como un nivel guía de la mineralización.

Este horizonte medio presenta unas características fisicoquímicas que contrastan en la vertical de los perfiles. Se trata de un nivel delgado (~ 30 cm), con escasas gravas, coloración verdosa (por procesos temporales de reducción del Fe) y textura "arcilla" ($\leq 56\%$). De hecho, duplica el contenido en arcillas respecto al resto de horizontes, lo que coincide con un brusco aumento de la humedad de campo ($\leq 35\%$) y la capacidad de intercambio catiónico (≤ 56.3 cmol_c/kg). Los agregados de suelo muestran revestimientos de arcillas iluviales y propiedades gléicas, típicas de suelos temporalmente saturados en la solución del suelo. Esta saturación le confiere además una cierta hidromorfía, es decir, condiciones más reductoras de las habituales (en este caso entre +0.2 y -0.4 v. para un pH neutro, de 6 a 7). Así, el horizonte es adherente y plástico, aunque las capas más externas y secas presentan texturas de encogimiento y grietas, con una estructura en bloques angulares. En todos los casos, este nivel presenta un enriquecimiento importante de Ni y Cu frente al resto de horizontes. Se obtuvieron valores de hasta un 1% de Ni y Cu, excediendo entre 2000 y 4000 ppm los valores registrados en los horizontes infra- y suprayacentes. La posición fisiográfica y subsuperficial de este horizonte B es óptima para la recepción de las solu-

ciones cargadas de Ni y Cu una vez que los metales han sido liberados tras la alteración de los sulfuros. Pero todo apunta a que la fuerte presencia de arcillas (incluyendo abundantes fases expansibles, que reducen de forma significativa la permeabilidad), y el consiguiente estancamiento de las soluciones (favoreciendo la reducción del Eh), han sido los factores decisivos para esta inmovilización de los metales.

El estudio de la química mineral mostró que las principales fases hipogénicas heredadas que componen los suelos no presentaban contenidos significativos de Ni y Cu ($\leq 0.4\%$; igual que en la roca fresca infrayacente). Sin embargo, el clinocloro heredado (aunque modificado estructuralmente a baja temperatura), y los minerales de la arcilla neoformados (esmectita, vermiculita, corrensita y Nilizardita/nepouita), presentaban unos contenidos brutos de hasta un 44% Ni y un 9% Cu, convirtiéndose así en las principales fases portadoras de metales en la zona de meteorización.

Los microanálisis e imágenes de alta resolución muestran que una parte importante del Ni, y menos Cu, han sido incorporados a la estructura de estas fases reemplazando cationes octaédricos (Mg²⁺ y Fe²⁺). Pero además, presentan una fuerte dispersión de partículas de Cu nativo de hasta 1200 nm (93% de pureza, estructura FCC) incluidas en los dominios alterados y expandidos. La hidrólisis de estos filosilicatos en el medio supergénico parece haber sido el factor clave para el origen de las partículas de CuO, que podrían haberse formado por la reducción del Cu²⁺ tras la oxidación del Fe²⁺ coordinado octaédricamente. La excepción a este proceso generalizado en los perfiles lo representa la nepouita. Contiene mucho más Ni estructural que el resto de filosilicatos (hasta 1.94 afu), pero no Cu, así como nanopartículas intermetálicas de Ni-(Cu-Fe) asociadas (~ 50 nm de tamaño). Por tanto, aunque es un mineral accesorio, representa la principal fase silicatada portadora de Ni en el medio superficial. Parece tratarse de una fase tardía, exclusivamente asociada a la clorita meteorizada (quizá con el Cu ya inmovilizado), que se encuentra en zonas de borde de cristal o como revestimientos de defectos texturales en la clorita. Esto sugiere que la propia precipitación progresiva de la serpentina a expensas de la clorita y en presencia de Ni, podría haber reducido localmente los iones Ni a borde de los cristales para formar las partículas. De esta manera se incrementa el potencial de retención de metales en este tipo de silicatos hidratados de Ni.

Estas fases describen una distribución y retención selectiva del Ni y Cu en un ambiente arcilloso natural, y en niveles específicos de los suelos asociados a un yacimiento.

El gossan Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca. Evolución de los PGM

El gossan de Aguablanca aparece en afloramientos discontinuos, autóctonos, y de escasa potencia. Están compuestos básicamente por varias generaciones de goethita (Gt), hematites (Hm) y limonita. Hay cuarzo y geles coloidales de Si-Fe-Al derivados de la alteración de silicatos. Además hay relictos de sulfuros: piritita (Py) y calcopiritita (Ccp), sobre todo en el LG. Malaquita, calcocita y covellita son productos comunes de alteración. Como accesorios destacan los PGM, Au, Ag, barita e ilmenita. La geoquímica del gossan refleja altos contenidos en peso de Fe ($\leq 81\%$), Ni ($\leq 3.7\%$), Cu ($\leq 4.5\%$), Pt (≤ 8 ppm) y Pd (≤ 2.6 ppm); variables de Co ($\leq 0.3\%$); y bajos de As, Mn, Zn y Pb. La alta concentración de PGEs en el gossan (LG>UG) suscitó el estudio de su distribución y mineralogía, pocas veces abordado en detalle en este tipo de rocas. En este gossan, el Pt y Pd dominan sobre el Rh y los IPGE, con ratios que sugieren su removilización postmagmática, y una mayor tendencia a la dispersión del Pd frente al resto de PGEs.

Durante el estudio se localizaron 421 granos de PGE en 12 muestras de gossan (el 91% en el LG), en general asociados a Gt ± Sil o incluidos en sulfuros. Las fases detectadas se han dividido en cuatro grupos según su orden de formación (deducido en base a la composición y estado de alteración). Estos grupos son: (1) PGM poco alterados, asociados a los sulfuros y previos al gossan (21% de abundancia). Aparecen fracturados o con bordes corroídos en Gt y son: esperrilita (muy estable), moncheita-merenskyita (sólo persisten incluidos en sulfuros), y michenerita y fases tipo keithconnita (los menos estables). Hay que señalar que todas las fases de Pd encontradas aparecen alteradas en ambas partes del gossan. (2) PGM parcialmente oxidados (3%), con una concentración variable de O₂ entre 3 y 14%. Aquellos con menos oxígeno son escasos, alargados, y con una composición ideal cercana a "Pt₂O". Más habitualmente, son fases ricas en Cu+Fe que forman granos compuestos de hasta 30 μm con relictos de PGM. Su composición ideal es "(Pt,Pd)O". (3) PGE-óxidos e hidróxidos (68%), las fases portadoras de Pt y Pd más abundantes del gossan. Forman granos compuestos ricos en Cu-Fe, Bi-Te o sólo Fe, pero siem-

pre con un contenido más elevado de O₂ (14-30%), Pd (hasta 50%), Ni, Cu, Fe y Co que los PGM parcialmente oxidados. Los Pd-Cu-hidróxidos aparecen en los bordes de los PGE-óxidos ricos en Bi y Te. Forman masas porosas, oscuras, con cierres analíticos deficientes aunque muy constantes. Indican un grado mayor de alteración a borde de los granos, al contacto con la Gt. Todos los PGE-óxidos en el gossan de Aguablanca parecen haberse formado tras la alteración de los PGM primarios in situ para formar pseudomorfos, y no hay evidencias de la recristalización de PGEs en nuevos puntos. Su composición refleja una pérdida de Bi, Te, y sobre todo de Pd y Cu con la alteración progresiva de las menas. El estado de alteración más avanzado de los PGM está representado por (4) los óxidos de Fe/Cu±PGE (5%), fundamentalmente Pd, Pt, y Bi y Te (≤ 10 wt.%). Suelen aparecer como masas o rosetas, a veces con pequeños relictos de PGM en el núcleo, o bien, como masas irregulares que rodean relictos de PGM. Estos compuestos sólo se preservan cuando están parcialmente protegidos de la alteración por fases más resistentes como cuarzo. Sería posible incluir un 5º grupo de minerales de PGE en el gossan de Aguablanca si se tiene en cuenta a aquellas fases del gossan (Gt, Hm, Sil) que contienen trazas de los seis PGE detectados por LA-ICP-MS.

Los análisis de LA-ICP-MS evidencian una dispersión variable de los PGE entre ambas partes del gossan. En el *Lower Gossan*, donde la alteración es menos intensa, los seis PGE permanecen en las primeras generaciones de Gt, en zonas de contacto con los relictos de sulfuros (que incluyen hasta 0.9 ppm de PGEs). Mientras que el Pt, Rh e Ir son los principales PGE detectados cerca de los sulfuros, el Pd es mucho más abundante en la goethita masiva de zonas más alteradas (sin sulfuros). Por el contrario, los PGE muestran una mayor dispersión en el *Upper Gossan*. Se concentran en el contacto entre fases, pero además se incorporan a generaciones de óxidos de Fe más tardías del gossan. Al contrario que en el LG, aquí los seis PGE no siempre ocurren juntos. De nuevo, el Pt, Rh e Ir, con menores proporciones de Pd y Ru, aparecen en la Gt cercana a los relictos de sulfuros (aunque en este caso el Pd siempre se localiza en posiciones más alejadas). En las zonas más alteradas, los seis PGE pueden concentrarse en la goethita masiva de las muestras, pero aquí son capaces de incorporarse a venas o rellenos tardíos de óxidos/oxihidróxidos de Fe.

Estas observaciones proporcionan evidencias críticas de la secuencia de cam-

bios mineralógicos que sufren los minerales portadores de PGE desde su formación en las menas magmáticas hasta la alteración supergénica. Se describe así una parte importante del ciclo de los PGE en el ambiente supergénico.

CONCLUSIONES

- El dominio de alteración en el depósito de Aguablanca presenta un espesor limitado en comparación con muchos depósitos de Ni-Cu-(PGE) de categoría world-class. Pero los distintos medios supergénicos desarrollados presentan criterios diagnósticos útiles para el reconocimiento de la mineralización en profundidad. Estas zonas han permitido diferenciar cuatro procesos de baja temperatura, correlacionados entre sí, en Aguablanca: (1) alteración progresiva de los sulfuros in situ; (2) meteorización físico-química del encajante, (3) dispersión geoquímica de los metales alrededor de la mineralización, y (4) fijación de los metales en los regolitos desarrollados.
- El estudio de los perfiles de suelo en esta área ha mostrado que la meteorización y lixiviación de las menas han liberado altas concentraciones de metales a los suelos. También, que el análisis de horizontes específicos de suelo como el B, supone una herramienta efectiva para la detección de indicios mineros, ya que pueden actuar como auténticas guías de la mineralización. Las características más relevantes del horizonte B para su actuación como barrera geoquímica en Aguablanca se pueden resumir en: (1) textura arcilla, (2) alta capacidad de intercambio catiónico y humedad de campo, y (3) hidromorfía, al menos temporal, y estancamiento de las soluciones cargadas en metales.
- El estudio de la redistribución del Ni, Cu y los PGE en los regolitos muestra que los filosilicatos juegan un papel muy importante en la retención de estos metales en condiciones de baja temperatura (llegando a constituir auténticas menas). En este trabajo se han reconocido al menos dos factores claves que afectan al modo y tiempo de este proceso de retención de metales: (1) La baja estabilidad química/estructural de las fases, y (2) las condiciones locales de alteración (Eh-pH), especialmente a la escala de grano, que han permitido:
 - La incorporación de iones Ni²⁺ y Cu²⁺ en la estructura de los filosilicatos
 - La formación de partículas metálicas e intermetálicas ricas en Cu o Ni-Cu±(Fe), a la escala de grano, vía

reducción y en presencia de los agentes reductores adecuados. La formación de estas partículas puede ser relevante a escala de un depósito, ya que representan una parte importante de los metales capturados en el medio superficial.

- El gossan de Aguablanca actúa como indicador directo de la mineralización en profundidad. El estudio de la evolución de los PGM primarios durante la alteración ha permitido describir una secuencia completa de alteración en etapas. En todos los casos esta secuencia parece ser la formación de PGE-óxidos e hidróxidos que pseudomorfizan a los PGM primarios, seguida de la dispersión de parte de los PGE, sobre todo del Pd. Los altos regímenes Eh-pH estimados en el gossan: Eh= [0.4–1.0] y pH= [4–7], junto con predominio del proceso de oxidación frente al de erosión, parecen ser factores importantes que han favorecido la formación de óxidos e hidróxidos de PGE en vez de aleaciones de PGE (típicas en otros tipos de medios superficiales como los depósitos de tipo placer).
- En resumen, este trabajo describe los principales procesos exogénicos que tienen lugar en el depósito Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca y muestra la tendencia de redistribución de los metales más valiosos en condiciones de baja T. Se indican además las zonas y la mineralogía secundaria favorables para la inmovilización de los metales, que pueden resultar criterios útiles en la exploración de prospectos similares al de Aguablanca.

AGRADECIMIENTOS

A Río Narcea Recursos SA (Monesterio); a los Drs. F. Velasco (UPV/EHU), F. Nieto, F.J. Martín (UGR), H.M. Prichard, I. McDonald y P. Fisher (Cardiff University); a SGIker y CIC; al MEC por la beca FPU.

REFERENCIAS

- IGME (2008): El yacimiento de Ni-Cu-(EGP) en Aguablanca (Macizo Ibérico). Serie: Recursos Minerales N° 8, 254 p.
- Suárez, S., Prichard, H.M., Velasco, F., Fisher, P., McDonald, I. (2010): Alteration of PGM and dispersion of PGE during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Miner. Deposita*, 45, 331-350.
- Suárez, S., Nieto F., Velasco F., Martín F.J. (2011): Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates. *Eur. J. Mineral*, 23, 179-296.