

# Caracterización de serpentinas cubanas por varias técnicas físicas

I. Miliá; F. Cruz; A. Serra; J. Matutes. Dpto. Química Inorgánica, CNIC  
Dpto. Física de Metales, U.H.

## RESUMEN

En el presente trabajo se caracterizan serpentinas, a partir de ellas se originan cortezas de intemperismo níquelíferas. Se complementan los resultados de microscopía óptica y difracción de rayos X con microscopía y difracción de electrones.

Se estudian muestras no alteradas y otras con distintos grados de intemperización.

Se determinan las variedades estructurales constituyentes de cada muestra y las variedades que se encuentran en vetillas y cortezas. Por medio de la espectroscopía Mössbauer se obtiene información acerca del Fe que sustituye al Mg en estos minerales.

## ABSTRACT

In this work are characterized serpentines from which nickeliferous weathering crusts are formed. Results obtained from optical microscopy and X-ray diffraction are complemented with the use of electron microscopy and electron diffraction techniques.

Unaltered samples were considered, as well as samples with different degrees of weathering. In each of them were determined the structural varieties and varieties which are found in veinlets and crusts.

By means of Mössbauer spectroscopy some information was obtained about Fe substituting Mg in those minerals.

## 1. INTRODUCCIÓN

La complejidad química y estructural de los minerales de las cortezas de intemperismo níquelíferas hace necesario su estudio por diferentes métodos cuyas infor-

maciones se complementen entre sí. Este trabajo tiene por objeto relacionar los resultados obtenidos por microscopía óptica y Di-

fracción de Rayos X con las observaciones de Microscopía Electrónica y la Difracción de Electrones, a fin de estudiar aspectos característicos de las serpentinas sobre las cuales se desarrollan

cortezas de intemperismo en los yacimientos Luz Norte y Pinares de Mayarí. De algunas muestras se obtuvo información acerca de la sustitución del Mg por Fe, mediante la espectrometría Mössbauer.

## 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de Luz Norte corresponden a la peridotita serpentizada del basamento (LNB); al basamento alterado (LNBA) y a la serpentina lixiviada (LN10).

Las muestras de Pinares de Mayarí corresponden a la serpentina compacta (PM10-12) y a la serpentina lixiviada que yace inmediatamente sobre esta (PM 6-10).

Se observaron al microscopio de polarización secciones delgadas y dispersiones finas de granos. La micrografía y los patrones de difracción electrónica se tomaron en un microscopio Hitachi HU-11A en regímenes de 75 y 100 KV. Las muestras se prepararon en suspensión según el método de Bradley<sup>(1)</sup>. Los Patrones de difracción se interpretaron haciendo

uso del programa ESTRUCTURA<sup>(2)</sup>.

Los análisis de fases por difracción de Rayos X se llevaron a cabo en un equipo TUR M-62, empleando radiación  $K_{\alpha}$  del Fe.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro modelo Elcint AME-30A. Como fuente se utilizó  $Co^{57}$  en Rh y como calibración nitroproducida de Sodio. Algunos de los espectros se ajustaron en una computadora IRIS 50 utilizando un programa de ajuste por mínimos cuadrados de parámetros no lineales elaborado en el Departamento de Física de los Metales de la Universidad de La Habana<sup>(3)</sup>.

El análisis térmico y la espectrometría infrarroja se utilizaron como métodos complementarios.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### a) Observaciones al microscopio de polarización

La muestra del basamento de Luz Norte es una peridotita serpentizada en cuya sección delgada se observa textura reticular y contiene algunos granos de olivino que aparecen rodeados de la malla de serpentina.

En la muestra de serpentina compacta de Pinares de Mayarí también se observa textura reticular, pero no se observan relictos de olivino ni de otros minerales anteriores al proceso de serpentización y se encuentran granos de magnetita en los ejes de los tabiques de las mallas, lo cual indica un proceso de serpentización más avanzado que el de la muestra anterior.

Tanto la muestra del basamento alterado de Luz Norte como en la serpentina lixiviada de Pinares de Mayarí, la textura reticular

se mantiene, pero se observan los efectos de los procesos de alteración como algunas cavidades vacías en los centros de las mallas y la presencia de oxihidroxidos de Hierro.

### b) Análisis de fases por Difracción de Rayos X.

Para la identificación de fases por difracción de rayos X se utilizaron los datos de la cartoteca ASTM, de los libros "Yacimientos de crisotilo en la URSS" (ed. Nauka 1968)<sup>(4)</sup> y "Rock Forming Minerals" 'Deer, Howie, Zuzzman 1958)<sup>(5)</sup>. Se atendió a las reflexiones tipo 201 para considerar los ordenamientos ortogonales o monoclinicos y el número de capas por celda unidad.

La muestra del basamento de Luz Norte, según los análisis de fases, está constituida por una fase ortogonal de una capa por celda unidad, el patrón concuerda

con lo reportado para la lizardita. En cantidad mucho menor contiene una fase monoclinica (clinocrisotilo). Se estudiaron por separado los minerales que se encuentran dispersos en distintos puntos de la superficie de la muestra o en vetillas. Estos consisten en un material blanco pulverulento y otro verde, de aspecto vítreo, el primero dio un patrón que concuerda con el clinocrisolito y el segundo con una lizardita. El patrón de la muestra del basamento alterado corresponde a lizardita.

La serpentina lixiviada de Luz Norte fue dividida en varias fracciones según colores y aspectos: una fracción verde a verde amarillenta cuyo patrón de difracción concuerda con la lizardita (10V); una fracción rojiza que constituye gran parte de la muestra y es una mezcla de goethita (como componente mayoritario) y una fase serpentínica (10R); una fracción de color verde oscuro a negro, la cual da un patrón de difracción que contiene reflexiones propias del clinocrisotilo (10N) y una fracción blanca pulverulenta cuyo patrón de difracción concuerda con el del ortocrisotilo.

La serpentina compacta de Pinares de Mayarí dio un patrón de difracción en el cual predominan las reflexiones propias de las serpentinas ortogonales, pero también hay reflexiones correspondientes a una fase monoclinica. Puede interpretarse este patrón como lizardita + clinocrisotilo.

También en la muestra de serpentina alterada de Pinares de Mayarí se encontraron estas fases. En dicha muestra se analizó por separado el relleno de las vetas y su patrón de difracción corresponde a ortocrisotilo.

En todas las muestras, los espectros infrarrojo excluyen la presencia de antigorita, lo mismo se concluye de las curvas ATD y TG obtenidas en los análisis térmicos.

### c) Morfología

En la mayoría de las muestras estudiadas se observa como predominante, la morfología laminar.

Se encontraron láminas grandes de alrededor de  $1\mu\text{m}$  y conglomerados de pequeñas partículas laminares entre  $0,04$  y  $0,14\mu\text{m}$  (figura 1).

Las fibras aparecen en menor cantidad y son cilindros de alrededor de  $0,09\mu\text{m}$  de diámetro con paredes de aproximadamente  $0,02\mu\text{m}$  y hasta  $0,22\mu\text{m}$  de longitud. Estas fibras constituyen el material de las vetillas conjuntamente con partículas alargadas en forma de "listones" (figuras 2 y 3).

Se separaron fracciones de aspecto vítreo y color verde en las cuales se encontró morfología laminar (LNBV y parte de LN 10V). En una de estas fracciones con aspecto de "serpofita" (LNBV) se observaron partículas inestables al haz de electrones que al recibir durante unos segundos la radiación se rompieron y dieron una dispersión fina semejante a un metal evaporado sobre la membrana, algo semejante se había observado por los autores de muestras de "garnieritas".

En algunas fibras y "listones" de las muestras de vetillas (LNBb y LN 10b) se puso de manifiesto el llamado "crecimiento de tubo en tubo" (figura 4) observado por Yada (1967) (6) y Felice y Morandi (1979) (7) en muestras de crisotilo poligonal. En la tabla 1 se resumen las morfologías observadas.

Tabla 1. Resumen de las morfologías observadas al microscopio electrónico

LNB (basamento de Luz Norte)	láminas fibras en menor cantidad	
LNBb	fibras y "listones"	fracciones separadas
LNBv	láminas pequeñas	de la roca del basamento

Tabla 1. (Continuacion)

LNBA (basamento alterado)	láminas grandes láminas pequeñas fibras y "listones"	
LN 10 serpentina lixi- viada de Luz Norte	R - láminas y partículas de goethita N - "listones" y láminas muy pequeñas V - láminas pequeñas b - fibras	fracciones separadas de la serpenti- na lixiviada
PM 10-12 (serpentina no al- terada de Pinares	láminas grandes láminas muy pequeñas fibras grandes	
PM 6-10 serpentina lixiviada de Pinares	láminas grandes y pequeñas pocas fibras	

d) *Difracción electrónica*

Las láminas grandes dan patrones de difracción de puntos dispuestos según un motivo hexagonal (figura 5). Para la asignación de índices se utilizó el programa "estructura". El eje de zona del corte es la dirección [001] es decir el eje cristalográfico c (figura 6).

Este patrón ha sido reportado para la lizardita. Los conglomerados de partículas pequeñas dan patrones de anillos, las distancias interplanares medidas en ellos corresponden a las medidas en los patrones de puntos anteriormente descritos. No se encuentran en estos patrones de anillos ningún plano (001). Se puede interpretar el conglomerado de partículas como un conjunto texturado cuyo eje de fibra es el eje c.

Todo lo anterior está en concordancia con la conocida orientación preferida de la lizardita según la dirección del pinacoide básico.

Las partículas fibrosas dan patrones texturados muy característicos, propios del crisotilo, en los cuales los puntos se disponen en líneas de capas (figura 7).

Para la interpretación de di-

chos patrones se calibró el microscopio para el ángulo de rotación del patrón con respecto a la imagen,, utilizando trióxido de molibdeno. Se determinó que el eje del cilindro era perpendicular al corte de las diferentes zonas de Laue con la placa. Además, es interesante destacar el hecho de que las zonas son periódicas, siendo semejantes las zonas 0,  $\pm 2 \pm 4$ , etcétera, y también las zonas  $\pm 1$ ,  $\pm 3$ , etcétera.

Las líneas de capa demuestran la existencia de un eje de textura a lo largo del eje del cilindro, este corresponde a la dirección [100], o sea, que contiene al eje cristalográfico a. Los puntos del patrón se ven ensanchados en la dirección perpendicular al eje longitudinal de la partícula debido al pequeño grosor de las paredes del cilindro y a defectos estructurales dentro del mismo.

Tomando como base los resultados de la difracción de rayos X, se hizo la asignación de índices (figura 8).

e) *Correlación entre las observaciones al microscopio de polarización y al microscopio electrónico.*

Bajo el microscopio de polari-

zación se observó que las muestras estudiadas tienen textura reticular constituida por celdillas de forma aproximadamente rectangular rodeadas por un borde en el cual la birrefringencia es más alta.

Es conocido (8) que en la textura reticular hacia los centros de las mallas se encuentra serpentina mal cristalizada y en ocasiones, permanecen aún relictos de minerales anteriores al proceso de serpentización. Los bordes que rodean estos centros contienen serpentina bien cristalizada.

Los distintos elementos texturales pudieran reconocerse bajo el microscopio electrónico: láminas grandes de lizardita con buena cristalinidad, pequeñas láminas de lizardita mal cristalizadas, las cuales dan patrón de difrac-

ción de anillos y, en menor cantidad fibras de crisotilo. Hay concordancia con los resultados del análisis de fases de difracción de Rayos X y también la hay en el caso de las muestras de las vetillas que corresponden a crisotilo. La morfología de algunas partículas de estas muestras sugiere la posible presencia de serpentina poligonal (6, 7, 8) para confirmarlo por difracción electrónica hubiera sido necesario obtener un patrón en el plano b - c.

Estas serpentinas de textura reticular formadas fundamentalmente por lizardita 1T con crisotilo 2M como fase minoritaria responden a un proceso de formación a temperaturas poco elevadas que durante la serpentización se mantuvo constante o en descenso (9, 10, 11)

## ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

La sustitución del Mg por Fe es habitual en las serpentinas lixiviadas; no obstante, aún en el mineral de las rocas serpentizadas no lixiviadas puede existir esta sustitución, aunque en menor grado.

Acerca del hierro presente en la estructura de las serpentinas como sustituto del Magnesio, se obtuvo información por medio de la espectrometría Mössbauer. Aún en muestras de roca no lixiviada se encontró Fe incorporado estructuralmente a la serpentina. Se obtuvieron los espectros de las muestras de Luz Norte.

Una vez obtenidos los datos experimentales se construyó un programa de computación para ajustar una curva teórica a dichos datos, siendo utilizado en el ajuste del espectro de la muestra LNBB (mineral de las vetillas de la muestra del basamento)

Se propuso inicialmente un modelo de ajuste consistente en dos dobletes cuadrupolares asimétricos (figura 9). Este fue aceptable estadísticamente según el criterio de chi cuadrado.

El doblete formado por las dos líneas exteriores del espectro se debe a la presencia de  $Fe^{2+}$  y el doblete interior a la presencia de  $Fe^{3+}$ . Los valores del efecto cuadrupolar son 2,9 mm/seg y 0,65 mm/seg respectivamente.

De acuerdo con estos resultados se concluye que el Fe en estado de oxidación 2+ se encuentra en un estado de alto espín y tiene número de coordinación 6, pero no se puede plantear con exactitud el número de coordinación en el caso del  $Fe^{3+}$ , debido a que el valor 0,65 mm/seg puede corresponder a  $Fe^{3+}$  con número de coordinación 4 ó 6.

Se calculó el área de los picos de los dobletes para  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  y la razón entre dichas áreas es 0,5 esto indica que debe existir el doble de átomos de  $Fe^{3+}$  que de  $Fe^{2+}$ . Se propuso un nuevo ajuste con tres dobletes, de ellos dos corresponden al  $Fe^{3+}$  que se encuentra en posiciones octaédricas no equivalentes. De la medida de las áreas se obtiene que la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  es 1,2.

Este último modelo es el físicamente correcto debido a que los

anchos de líneas son iguales y cercanos al valor esperado, mientras que en el primer modelo

planteado, existe una gran diferencia en los anchos de líneas de los diferentes dobletes.

## CONCLUSIONES

En las rocas no alteradas hay distinto grado de serpentización; completa en la muestra de Pinares de Mayarí e incompleta en la de Luz Norte.

La variedad estructural de serpentina formada en ambos casos, como fase mayoritaria es lizardita 1T acompañada de clinocrisotilo como componente minoritario. La textura en ambos casos es reticular.

El tipo de textura y las variedades formadas indican un proceso de serpentización sin intervención de elevadas temperaturas ni deformación. A este proceso se ha seguido la acción del intemperismo. En vetillas o diseminados por distintos puntos de las muestras se encuentran las siguientes fases:

Ortocrisotilo en las vetas de la serpentina intemperizada de Pinares de Mayarí.

En la serpentina intemperizada de Luz Norte se encuentra ortocrisotilo en pequeñas vetillas que

se mantienen inalteradas aún después de la destrucción por el intemperismo del resto de las fases serpentínicas. En partes menos alteradas de esta muestra se encontraron vetillas de clinocrisotilo.

En la vetillas de la roca del basamento de Luz Norte se encuentra clinocrisotilo y hay indicios morfológicos de la presencia de serpentina poligonal, aunque esta última no pudo ser confirmada mediante la difracción de electrones.

Hay también un mineral poco cristalino del tipo "garnierita", diseminado en la serpentina de Luz Norte.

La sustitución del Mg por Fe se estudió en las muestras de Luz Norte, se encontró aún en las muestras de roca no alteradas. El Fe, en las muestras estudiadas por espectrometría Mössbauer, se encuentra tanto en estado de oxidación 2 como en estado de oxidación 3, este último se halla en dos posiciones no equivalentes.

Figura 1. Láminas grandes superpuestas y pequeñas partículas.

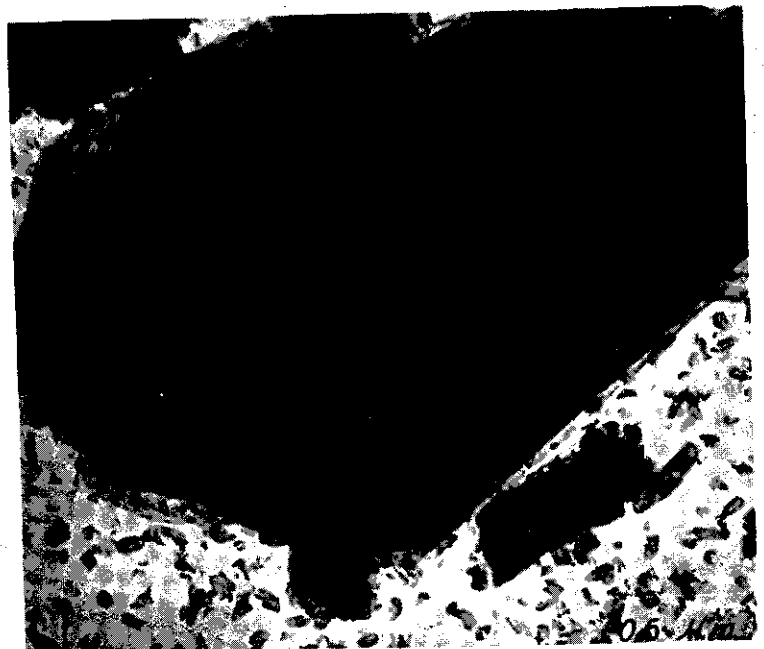


Figura 2. Partículas  
tubulares



Figura 3.  
Partículas en  
forma de "lis-  
tón" en la cual  
se aprecian la  
parte central y  
los márgenes.

0.5 μm

Figura 4.  
Crecimiento de  
"tubo" en "tubo"

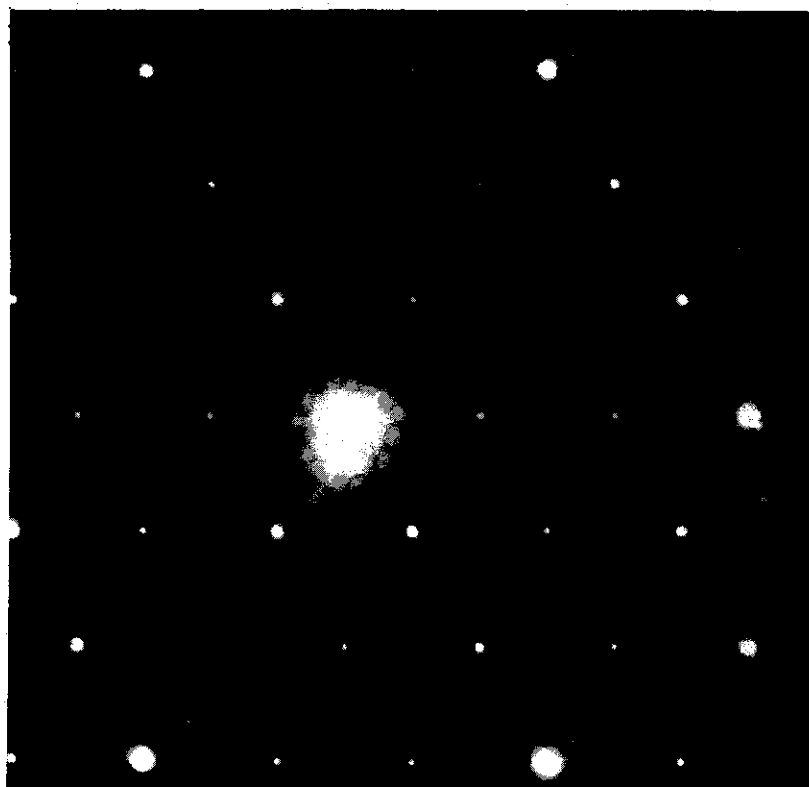


Figura 5.  
Patrón de difrac-  
ción electrónica  
de una lámina de  
lizardita.



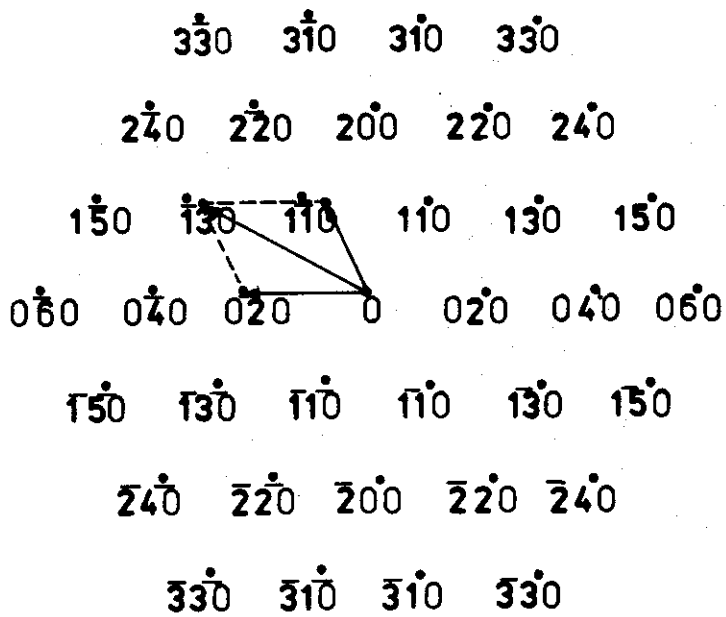


Figura 6. Corte de la red recíproca que corresponde al patrón de la Figura 5.



Figura 7. Patrón de difracción electrónica de una fibra.

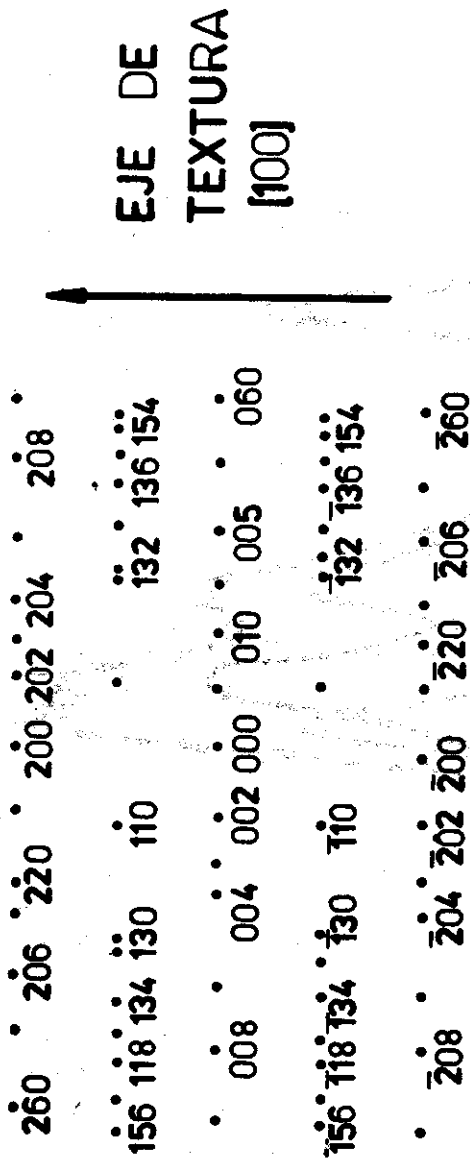


Figura 8. Corte de la red recíproca que corresponde al patrón de la Fig. 6.

$${}^{57}\text{Fe} \quad \Delta E_0 = 2,90 \delta = 0,99 \quad (\text{mm/seg})$$

### ESPECTRO MÖSSBAUER

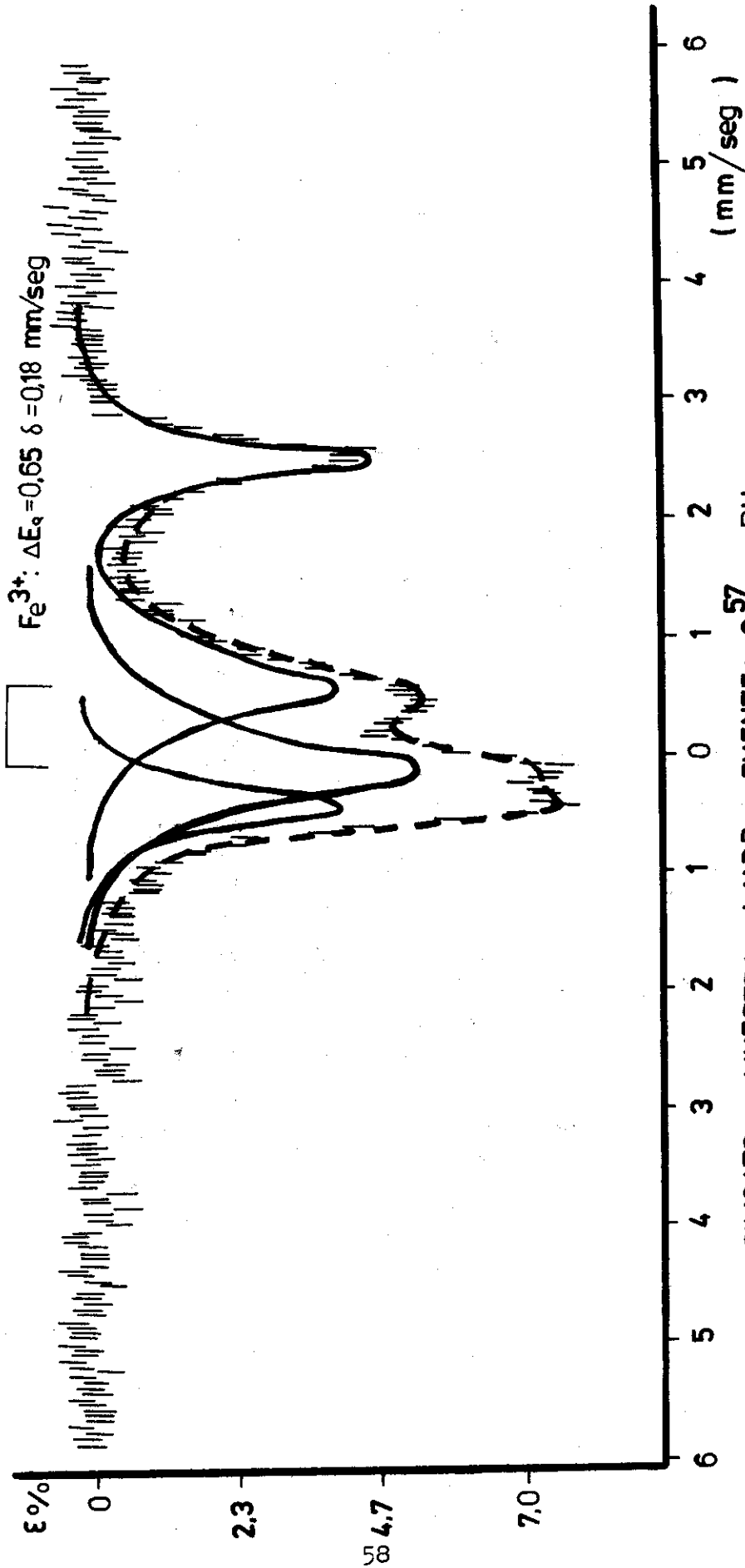


Figura 9. Espectro Mössbauer de la muestra LNBB y primer ajuste propuesto.

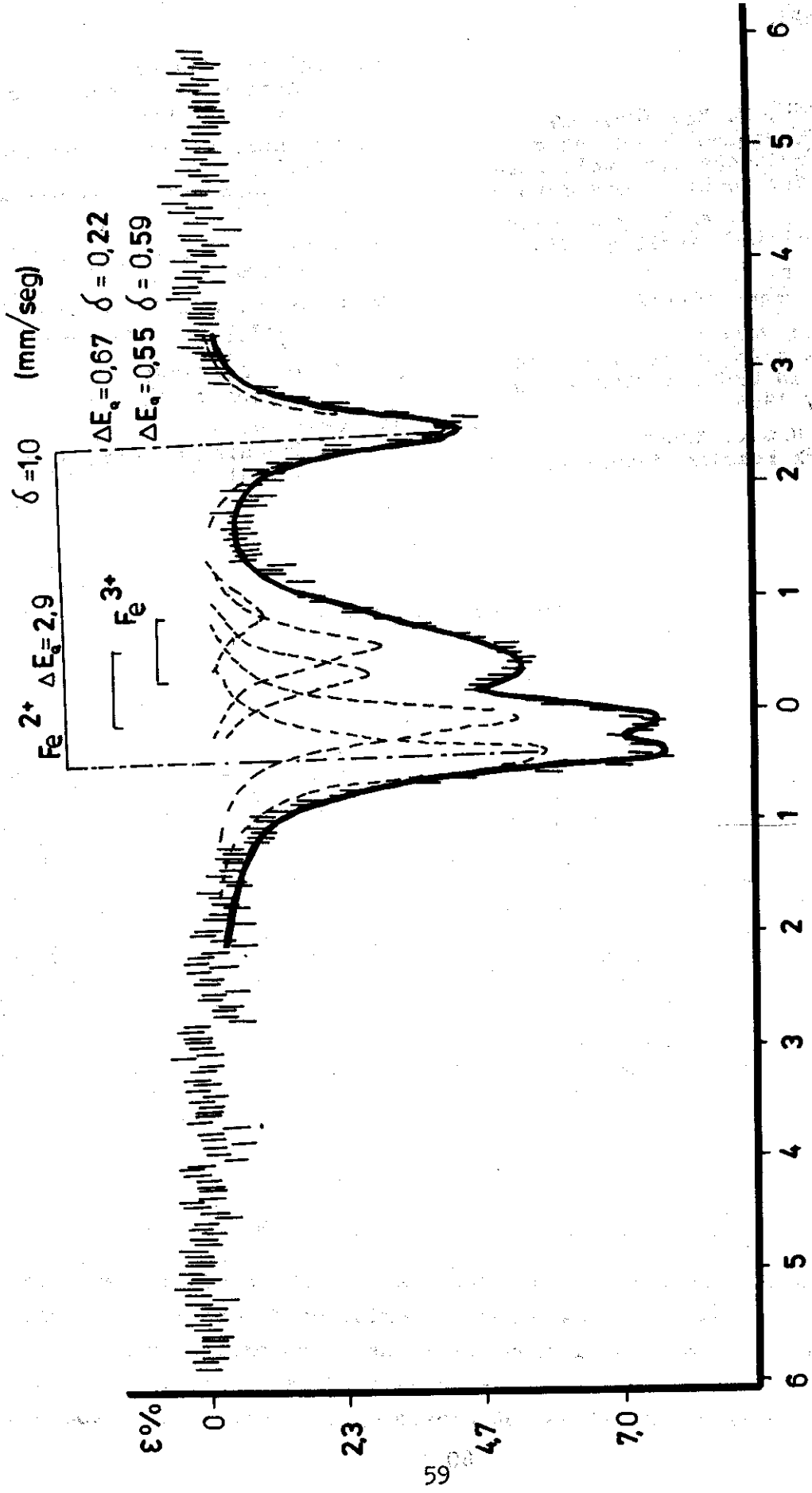


Figura 10. Espectro Mössbauer de la muestra LBNb y segundo ajuste propuesto.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Desmond, H. Kay (editor)  
Techniques for electron  
microscopy Blackwell Scien-  
tific Publications Osford.
2. Cruz F.; M. Anton y A. Serra  
Programa "Estructura".
3. Matutes, J.  
Programa LORFIT
4. Autores varios.  
Yacimientos de crisotilo  
de la URSS. Editorial Nau-  
ka, 1968.
5. Deer, Howie, Zussman  
Rock Forming Minerals.
6. Yada, K. (1971).  
Acta Crystallographica  
A 27 659-664.
7. Morandi, N. and G. Felice.  
(1979)  
Mineralogical Magazine 43  
135-140.
8. Wicks, F.J., C.S. Whittaker  
Canadian Mineralogist
9. Cressey, B.; J. Zussman (1979)  
Canadian Mineralogist 17  
741-756
10. Moody, J. (1976)  
Lithos 9 125-138.
11. Cressey, B., J. Zussman (1979)  
Canadian Mineralogist 17  
307-313.

Recibido: 11/12/84