

DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN EL YACIMIENTO DE Ni-Cu-EGP DE AGUABLANCA

R. PIÑA⁽¹⁾, L. ORTEGA⁽¹⁾, F. GERVILLA⁽²⁾ Y R. LUNAR⁽¹⁾

⁽¹⁾ Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Fac. de Ciencias Geológicas, U. Complutense de Madrid, 28040 Madrid

⁽²⁾ Inst. Andaluz de Ciencias de la Tierra, Fac. de Ciencias, U. de Granada, 18002, Granada

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Ni-Cu-Elementos del Grupo del Platino (EGP) de Aguablanca, localizado en el borde Sur de la Zona de Ossa-Morena del macizo Ibérico, es el resultado del fraccionamiento y cristalización in situ de un fundido sulfurado segregado por inmiscibilidad de un magma silicatado tras su saturación en azufre (Ortega et al., 2004; Piña, 2006; Piña et al., 2006). En el yacimiento se reconocen 3 tipos principales de mineralización: semi-masiva, diseminada y en vetas de calcopirita. La mena semi-masiva representa la cristalización de una mss (solución sólida monosulfurada, a partir de la cual se forma pirrotina y pentlandita por recristalización sub-solidus al descender la temperatura) junto con cantidades minoritarias de líquido sulfurado residual rico en Cu (a partir del cual se forma la calcopirita). La mineralización diseminada representa probablemente la cristalización in situ de un fundido sulfurado original sin fraccionar, mientras que las vetas de calcopirita representan la cristalización del líquido sulfurado residual rico en Cu inyectado en fracturas. Los EGP se distribuyeron de acuerdo con sus coeficientes de reparto entre la mss y el líquido sulfurado rico en Cu (Li et al., 1996): Os, Ir, Ru y Rh se concentraron en la mss (en la mineralización semi-masiva), y el Pd y Pt se concentraron en el líquido sulfurado rico en Cu (bolsadas de calcopirita dentro de la mss y las vetas de calcopirita) (Piña, 2006). En este tipo de mineralizaciones, los EGP pueden aparecer formando minerales propios (Minerales del Grupo del Platino, MGP) o en solución sólida dentro de los sulfuros de Fe-Ni-Cu (principalmente en pirrotina y pentlandita) o arseniuros y sulfoarseniuros (Cabri, 2002).

En este trabajo, se presenta un estudio detallado de la mineralogía de EGP en la mineralización de Aguablanca que incluye los resultados del análisis mediante microPIXE del contenido de Ru, Rh y Pd de la pirrotina, pentlandita, calcopirita y pirita, con el objetivo de contrastar el papel que desempeñan los sulfuros como portadores de EGP.

MINERALOGÍA DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO

Los MGP se identificaron y analizaron cuantitativamente con una microsonda electrónica modelo JEOL Superprobe JXA-8900 M en el Centro de Microscopía Electrónica «Luis Bru» de la Universidad

Complutense de Madrid. Los análisis se obtuvieron empleando un voltaje de aceleración de 20 kv, una corriente de 50 nA y un diámetro de haz de electrones entre 1 y 5 μm . Los tiempos de medida oscilaron entre 20 y 60 segundos y las líneas espectrales analizadas fueron Lá para As, Ru, Rh, Te, Pt, Os e Ir, Ká para S, Cu y Ni, Má para Bi, Lâ para Pd y Kâ para Fe.

Se localizaron un total de 301 granos de MGP en 45 láminas pulidas representativas de los 3 tipos de mineralización. La mayoría de los MGP aparecen en las muestras con mineralización semi-masiva y con vetas de calcopirita, en estrecha asociación espacial con los sulfuros magmáticos de Fe-Ni-Cu. Los MGP aparecen en el interior de sulfuros (76 % del total), en el contacto entre sulfuros y silicatos (11 %) y entre sulfuros (6 %), y en el interior de silicatos (7 %). La mayor parte de los MGP son bismutotelururos de Pd-Pt-Ni (merenskyita, PdTe_2 , 53 % del total de granos identificados; melonita paladinífera, NiTe_2 , 19 %; michenerita, PdTeBi , 17 %; y moncheita, PtTe_2 , 4 %), mientras que el resto son arseniuros de Pt (esperrillita, PtAs_2 , 5 %) y fases muy minoritarias de Os-Ir-As-S (probablemente, algún miembro de la solución sólida osarsita-irarsita) e Ir-Pt-As sin analizar cuantitativamente debido a su pequeño tamaño. Otros minerales identificados durante este estudio son: fases de la solución sólida cobaltita-gersdorfito (CoAsS-NiAsS) con cantidades minoritarias de Ir (hasta 1.8 % en peso) y Rh (hasta 1.7 % en peso), argentopentlandita [$\text{Ag}(\text{Fe,Ni})_8\text{S}_8$], tsumoita (BiTe), bismutinita (Bi_2S_3), tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) y telurobismutina (Bi_2Te_3).

Merenskyita, PdTe_2

Forma granos redondeados-subredondeados (<5-25 μm , generalmente < 12 μm) situados en el interior de pirrotina, pentlandita y calcopirita, y más raramente en la interfase entre los sulfuros (Fig. 1 A-B). Es el mineral más abundante en las vetas de calcopirita, donde aparece como granos redondeados (< 10 μm) generalmente dentro de calcopirita. Presenta una amplia sustitución de Pd por Ni (0.4-6.5 % en peso) y Pt (< 17 % en peso) (Fig. 2), y de Te por Bi (4.5-29 % en peso).

Melonita, NiTe_2

Sólo aparece en la mineralización semi-masiva como granos redondeados o elongados (generalmente < 10 μm) incluidos dentro de pentlandita (Fig. 1 C) y, menos co-

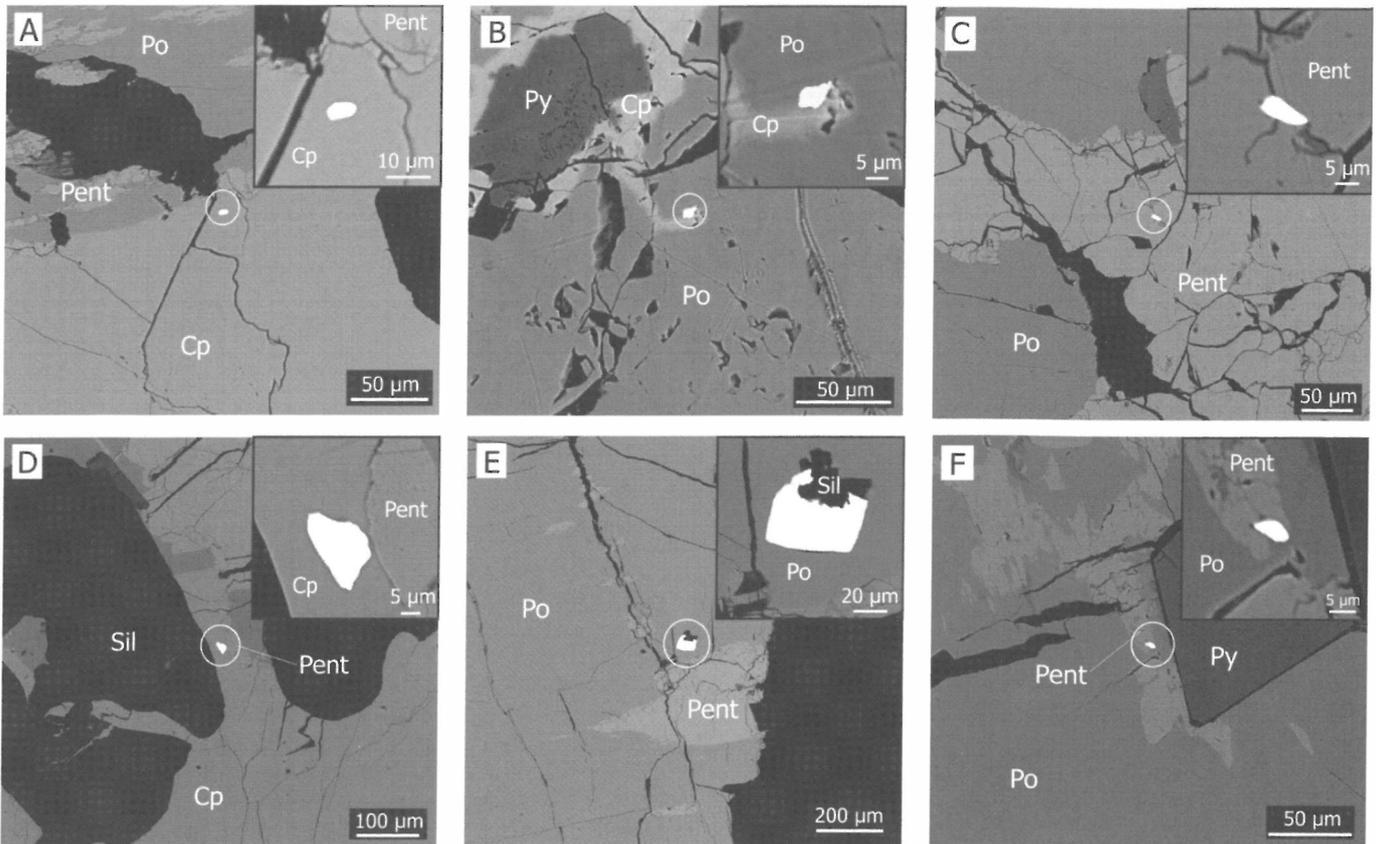


Figura 1: Imágenes de electrones retrodispersados de MGP. A) Merenskyita en el interior de calcopirita (cp); B) Merenskyita en la interfase pirrotina-calcopirita (po-cp); C) Melonita en el interior de pentlandita (pent); D) Michenerita en el interior de calcopirita; E) Esperrillita idiomorfa corroída por un silicato (sil) en pentlandita; F) Moncheita en la interfase pirrotina-pentlandita.

múnmente, de pirrotina y a lo largo de la interfase pentlandita-silicato. Presentan una amplia sustitución de Ni por Pd (3.46-12.30 % en peso) y Pt (< 7.6 % en peso, aunque dos granos tienen contenidos de 12.58 y 16.75 % en peso, respectivamente) (Fig. 2) y de Te por Bi (4.43-18.67 % en peso).

Michenerita, PdTeBi

Aparece tanto en la mineralización semi-masiva como diseminada, pero está ausente en las vetas de calcopirita. Su morfología y tamaño varía considerablemente, apareciendo como granos individuales con bordes generalmente redondeados (Fig. 1 D). Los minerales encajantes más comunes son pirrotina, pentlandita y, en menor medida, calcopirita. El contenido de Pd oscila entre 32 y 36 % atómico, el de Te entre 33 y 39 % atómico y el de Bi entre 26 y 34 % atómico. El contenido de Pt es siempre inferior al límite de detección y el Ni aparecen en cantidades inferiores a 1 % en peso.

Esperrillita, PtAs₂

Aparece en la mineralización semi-masiva y diseminada en forma de granos euhedrales cúbicos con tamaños que oscilan desde 4 μm hasta 100 x 90 μm, generalmente en el interior de pirrotina y pentlandita. La morfología de algunas esperrillitas idiomorfas situadas en el interior de los sulfuros se torna mucho más irregular cuando el grano aparece en contacto con una fase silicatada reflejando a algún proceso de corrosión o disolución del mineral (Fig. 1 E). Un análisis cuantitativo del mineral silicatado indica que se trata de clorita, por lo que es probable que el

mismo fluido hidrotermal a partir del cual se formó la clorita haya sido el responsable de la disolución parcial de la esperrillita (p. ej. Seabrook et al., 2004). La esperrillita es prácticamente estequiométrica, (Pt_{0.93-1.03} Fe_{0.04-0.1} Ni_{<0.01})Σ1.01-1.08 (As_{1.87-1.94} S_{0.03-0.08} Te_{<0.01}) Σ1.92-1.99.

Moncheita, Pt Te₂

Es mucho menos abundante que el resto de bismutotelururos de Pd-Pt-Ni. Aparecen en la mineralización semi-masiva en forma de granos subredondeados (< 10 μm) situados en el interior de

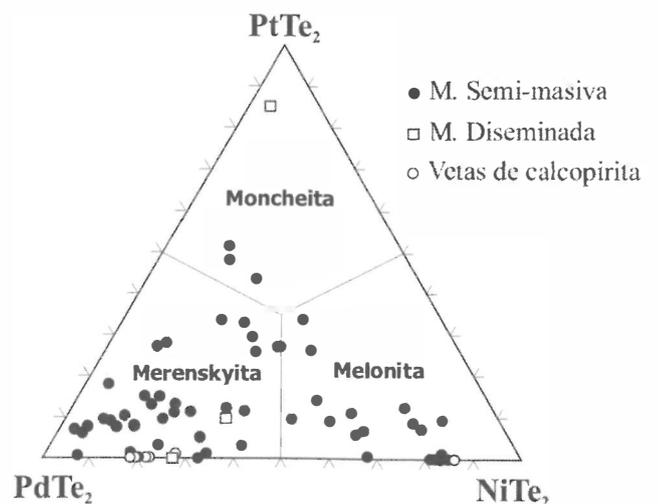


Figura 2: Proporción molar de merenskyita, melonita y moncheita en el diagrama PdTe₂-PtTe₂-NiTe₂

pentlandita y en la interfase pirrotina-pentlandita (Fig. 1 F). Presenta una extensa sustitución de Pt por Pd (hasta 10.46 % en peso) y Ni (1.70-12.12 % en peso) (Fig. 2) y de Te por Bi (11.39-25 % en peso).

Contenido de Ru, Rh y Pd en los sulfuros

Los análisis de micro-PIXE de los sulfuros se llevaron a cabo en el Department of Physics de la Universidad de Guelph, Ontario (Canadá). Las condiciones de medida fueron: una corriente entre 3.75 y 8 nA, una carga de 2.5 μC , un tamaño de haz de $3 \times 6 \mu\text{m}$ y un tiempo de medida entre 120 y 190 segundos. Los límites de detección varían en los siguientes rangos: 6-15 ppm para el Pd, 6-13 ppm para el Rh y 4-11 ppm para el Ru. Debido al solapamiento de los picos PtL α con ZnK β , PtL β con SeK α y PtL γ con SeK β , y la presencia de Se en todos los sulfuros, no es posible determinar las concentraciones de Pt. De la misma forma, tampoco es posible determinar las concentraciones de Os e Ir a causa de las interferencias con el pico CuK β . Los análisis han revelado que las concentraciones de Ru, Rh y Pd siempre aparecen por debajo del límite de detección de la técnica en todos los granos analizados.

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

La presencia de los MGP en asociación espacial con los sulfuros indica claramente su origen magmático. Los EGP se concentraron en el fundido sulfurado tras su segregación, permaneciendo en solución sólida dentro de la mss e iss (solución sólida intermedia a partir de la cual se forma la calcopirita). La composición de las merenskyitas en Aguablanca indica que cristalizaron a una temperatura inferior a 500°C, de acuerdo con la presencia de michenerita en la paragénesis, estable por debajo de 480°C (Hoffman & MacLean, 1976). Recientemente, Helmy et al. (2005) han concluido que la asociación merenskyita-moncheita-melonita solo se puede formar a temperaturas inferiores a 370°C. Estos datos indican que los bismutotelururos de Pd-Pt-Ni de Aguablanca se formaron a muy bajas temperaturas, probablemente por la exsolución del Pd y el Pt de la pirrotina, pentlandita y calcopirita durante la etapa de reequilibrio sub-solidus de los sulfuros. Los resultados obtenidos mediante micro-PIXE apoyan este modelo genético, ya que los sulfuros no contienen concentraciones de Pd superiores a 6 ppm. Esto, unido al hecho de que las concentraciones absolutas de Pd en la mineralización están mejor correlacionadas con el Te (coeficiente de correlación, $\rho = 0.71$) que con el S ($\rho = 0.55$) (Piña, 2006), sugiere que la mayor parte del Pd se ha exsuelto de los sulfuros en forma de telururos. Muy probablemente, como sugirieron Paktunc et al. (1990), la disponibilidad de Bi y Te en el sistema jugó un papel importante en la escasa presencia del Pd en solución sólida dentro de los sulfuros.

Aunque no existen datos de micro-PIXE para el Pt, su baja solubilidad en los sulfuros (Ballhaus & Ryan, 1995) y el hecho de que esté mejor correlacionado con el Te ($\rho = 0.54$), e incluso con el As ($\rho = 0.26$), que con el S ($\rho = 0.21$) (Piña, 2006), sugiere que el Pt se comportó de forma similar al Pd, exsolviéndose de los sulfuros en forma de telururos y arseniuros. La diferencia entre las correlaciones Pt-Te y Pt-As podría tener significado mineralógico,

ya que el Pt aparece más frecuentemente en forma de telururos (solución sólida entre merenskyita-moncheita) que de arseniuros (esperrilita).

La escasez de fases de Os, Ir, Ru y Rh y la buena correlación de estos elementos con el S ($\rho = 0.79-0.87$) (Piña et al., 2005; Piña, 2006) sugiere que estos metales podrían encontrarse en solución sólida en los sulfuros, especialmente en pirrotina y pentlandita, como ocurre en otros depósitos como en Noril'sk, Rusia (Czamanske et al., 1992), Jinchuan, China (Chai et al., 1993) o en las mineralizaciones del gabro Akarem, Egipto (Sharara et al., 1999). Los resultados de micro-PIXE indican que las concentraciones de Ru y Rh en los sulfuros son siempre inferiores a sus límites de detección (4-11 ppm para el Ru y 6-13 ppm para el Rh), pero estos resultados no descartan que los sulfuros alberguen contenidos del orden de pocos ppm o ppb de Os, Ir, Ru y Rh que respondan a las concentraciones absolutas de la roca.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Río Narcea Recursos S.A. las facilidades dadas para el muestreo y los trabajos realizados en la mina. Este estudio ha sido financiado con el Proyecto BTE2003-03599 del Ministerio de Educación y Ciencia.

REFERENCIAS

- Ballhaus, C. y Ryan, C.G. (1995). *Contr. Min. Petr.*, 122-3, 241-251
- Cabri, L.J. (2002): The platinum-group minerals, In «The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements», L.J. Cabri, ed. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Petroleum, 54, 13-129
- Chai, G., Naldrett, A.J., Rucklidge, J.C. y Kilius, L.R. (1993). *Can. Mineral.*, 31-1, 19-30
- Czamanske, G.K., Kunilov, V.E. y Zientek, M.L. (1992). *Can. Mineral.*, 30-2, 249-287
- Seabrook, C.L., Prichard, H.M. y Fisher, P.C. (2004). *Can. Mineral.*, 42, p. 485-497
- Helmy, H.M., Ballhaus, C. y Berndt-Gerdes, J. (2005). *Geochemistry, mineralogy and petrology*, v. 43, p. 87-92
- Hoffman E. y MacLean, W.H. (1976). *Econ. Geol.*, v. 71, p. 1461-1468
- Li, C., Barnes, S.J., Makovicky, E., Rose-Hansen, J. y Makovicky, M. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60, 1231-1238
- Ortega, L., Lunar, R., García Palomero, F., Moreno, T., Martín Estévez, J.R., Prichard, H.M. y Fisher, P.C. (2004). *Can. Mineral.*, 42, 325-350
- Paktunc, A.D., Hulbert, L.J. y Harris, D.C. (1990). *Can. Mineral.*, 28-3, 475-488
- Piña, R. (2006). Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 372 pp.
- Piña, R., Gervilla, F., Ortega, L. y Lunar, R. (2005). *MACLA*, 3, 157-158
- Piña, R., Gervilla, F., Ortega, L. y Lunar, R. (2006). *Enviado a Min. and Petrol.*
- Seabrook, C.L., Prichard, H.M. y Fisher, P.C. (2004). *Can. Mineral.*, 42, 485-497
- Sharara, N.A., Wilson, G.C. y Rucklidge, J.C. (1999). *Can. Mineral.*, 37-5, 1081-1097