

# Tendencias Composicionales de los Arseniuros de Co-Ni-Fe del Yacimiento de Aghbar (Distrito de Bou-Azzer, Marruecos)

VANESSA COLÁS (1), ISABEL FANLO (1,\*), FERNANDO GERVILLA (2), IGNACIO SUBÍAS (1)

(1) Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)  
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra y Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, C.S.I.C.-Universidad de Granada. 18002, Granada (España)

## INTRODUCCIÓN.

En la parte central del Anti-Atlas marroquí existen un gran número de yacimientos, en los que los minerales de Co y Ni son las principales fases desde un punto de vista económico. Los estudios realizados por Leblanc y colaboradores (Leblanc 1975, 1986; Leblanc y Billaud, 1982; Leblanc y Fischer, 1990) se centraron en los tipos de depósitos, contenido en metales preciosos y origen de los metales. Estudios posteriores (En-Naciri, 1995; En-Naciri et al., 1997; Ahmed et al., 2009), coinciden en la secuencia mineral general para todos los yacimientos del distrito, que empezaría con fases arseniuradas ricas en Ni, seguidas de las ricas en Co y Fe y, finalmente, sulfoarseniuros y sulfuros. Sin embargo, no se han realizado estudios de detalle sobre las relaciones de fase de los diferentes tipos de arseniuros.

En este trabajo se han estudiado textural y analíticamente las distintas asociaciones minerales del yacimiento de Aghbar. Se pretende establecer la secuencia de depósito, las variaciones en la composición química y la extensión de las soluciones sólidas de los diferentes arseniuros.

## CONTEXTO GEOLÓGICO.

El yacimiento de Aghbar, se encuentra situado en la parte noroccidental del distrito minero de Bou-Azzer, del que forman parte más de 20 depósitos. Todos los yacimientos están espacialmente asociados a un cinturón serpentinitico de dirección WNW-ESE, que transcurre a lo largo de la falla Anti-Atlas Central. Dicho cinturón demarca una sutura Panafricana que separa dos unidades tectónicas principales: el Cratón de África Occidental Eburniense (Paleoproterozoico, 2000 Ma) al SE, y el Escudo Orogénico Panafricano

(Neoproterozoico, 600-700 Ma) al NE. Los yacimientos de este distrito se localizan, siempre, en el contacto entre las serpentinitas e intrusiones de cuarzo-dioritas emplazadas durante el periodo principal de la orogénesis Pan-Africana (645±5Ma) (Leblanc, 1981).

## MINERALOGÍA Y PETROGRAFÍA.

Las principales asociaciones minerales de Aghbar están constituidas por arseniuros, sulfoarseniuros, diarseniuros y triarseniuros de Co-Ni-Fe, junto con arsenopirita, sulfuros de Cu-Fe y sulfosales de Cu-Ag. La mineralización se presenta de forma filoniana y reemplazando a la serpentinita adyacente. Se han identificado siete estadios de mineralización: (I) arseniuros y diarseniuros de Ni, junto con oro; (II) diarseniuros de Ni-Co (Mx I), diarseniuros de Ni-Co-Fe (Mx II) y diarseniuros de Fe-Co (Lo I); (III) triarseniuros de Co (Sk I); (IV) sulfoarseniuros de Co y Ni (CG); (V) diarseniuros de Fe (Lo II); (VI) triarseniuros de Co (Sk II) y arsenopirita y (VII), sulfosales de Cu y Ag y sulfuros.

Durante el estadio I se forma rammelsbergita masiva incluyendo pequeños cristales de niquelita y oro nativo. La niquelita también rellena fracturas en la rammelsbergita; en este caso está muy alterada a favor de planos de partición. Durante el estadio II, se desarrollan filones en los que primero precipitan cristales con composiciones intermedias de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (Mx I) de forma masiva englobando, en ocasiones, pequeñas masas de rammelsbergita. Continúa con la precipitación de cristales de composiciones intermedias entre rammelsbergita-safflorita-lollingita (Mx II) idiomorfos y zonados, con centros enriquecidos en Ni y en Co y Fe hacia los bordes. Estas fases Mx I y Mx II están incluidas en masas de skutterudita (Sk

I). En la serpentinita mineralizada se produjo la precipitación de cristales husiformes de la serie safflorita-lollingita (Lo I) con fuertes oscilaciones en los contenidos de Co y Fe. Esta fase de cristalización fue seguida por la precipitación de skutterudita (Sk II, estadio VII). Los cristales mixtos de cobaltita-gersdorffita del estadio IV se presentan idiomorfos y zonados, con núcleos enriquecidos en Ni y bordes en Co. Están englobados por cristales de lollingita (Lo II) en los filones y por Lo II y Sk II en la serpentinita mineralizada. A diferencia de los cristales de Lo I, los de Lo II no presentan zonación. La Sk II precipita como grandes cristales idiomorfos, zonados en función del contenido en S.

## QUÍMICA MINERAL.

Se han estudiado un total de 50 secciones pulidas mediante microscopía de luz transmitida y reflejada, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica.

### Triarseniuros.

La skutterudita I (Sk I) se caracteriza por presentar los contenidos más altos en Ni y Fe:  $(\text{Co}_{0.31-0.70}\text{Fe}_{0.11-0.36}\text{Ni}_{0.22-0.34})\text{As}_{2.85-2.99}\text{S}_{0.11}$ . El S puede sustituir al As hasta un 1.3% en peso. Por su parte, en la skutterudita II (Sk II)  $(\text{Co}_{0.50-0.97}\text{Fe}_{0.03-0.28}\text{Ni}_{0.23})\text{As}_{2.73-2.99}\text{S}_{0.22}$ , el As es sustituido por el S hasta un 2.5% en peso. Ambos tipos de skutterudita muestran una tendencia clara de sustitución de Co por Fe y Ni, aunque con pendientes diferentes (Fig. 1).

### Diarseniuros.

La rammelsbergita se caracteriza por presentar contenidos mínimos en S (hasta un 0.10% en peso) y Fe (hasta un 0.07%), llegando el Co a sustituir al Ni hasta un 5.8% (Fig. 2). La fórmula estructural es  $(\text{Ni}_{0.82-1.00}\text{Co}_{0.04-0.21})\text{As}_{1.96-1.99}$ . Los cristales de rammelsbergita-safflorita (Mx I) muestran un amplio

**palabras clave:** Arseniuros de Co-Ni-Fe, Aghbar, Bou-Azzer

**key words:** Co-Ni-Fe Arsenides, Aghbar, Bou-Azzer

grado de sustitución de As por S (hasta un 6.5%), y escasos contenidos en Fe (máximo, 3%):  $(\text{Ni}_{0.31-0.91} \text{Co}_{0.08-0.54} \text{Fe}_{0.0-0.10})\text{As}_{1.61-1.99}\text{S}_{0.02-0.39}$ .

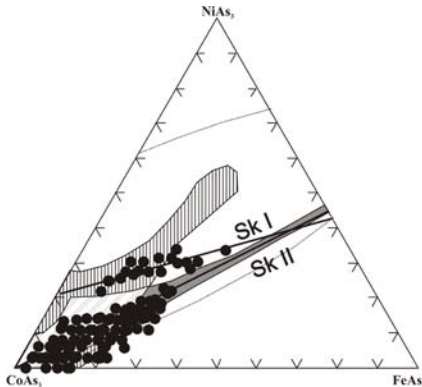


fig. 1. Composición química de los cristales de skutterudita I y II con sus tendencias composicionales. Compilación de datos de skutteruditas naturales (campo rayado) y experimentales a 650°C (campo sombreado, Hem y Makovicky, 2004). El área de rayas inclinadas representa las composiciones de solapamiento de ambos campos. El área entre las líneas punteadas representa el campo de solución sólida obtenido por Roseboom (1962).

Por su parte, en los cristales Mx II, la sustitución de As por S es menor (hasta un 1.2%), presentando el siguiente rango composicional (Fig. 2):  $(\text{Ni}_{0.08-0.56} \text{Co}_{0.10-0.52} \text{Fe}_{0.04-0.79})\text{As}_{1.92-1.99}\text{S}_{0-0.08}$ . Los cristales de Lo I de la serpentinita mineralizada pertenecen a la serie lollingita-safflorita. Presentan una sustitución de As por S de hasta un 3.8%, mientras que el contenido en Ni no supera el 2.3%. Tienen hábitos típicamente husiformes con una clara zonación composicional en bandas alternantes ricas en Ni o Co. Los cristales de Lo II presentan los contenidos más altos en Fe e iguales proporciones de Ni y Co. La proporción de S no supera el 2.8%:  $(\text{Fe}_{0.64-1.03} \text{Co}_{0.0-0.20} \text{Ni}_{0-0.16})\text{As}_{1.82-1.99}\text{S}_{0-0.18}$ .

### Sulfoarseniuros.

A diferencia de la secuencia paragenética general establecida por Ahmed et al. (2009) para el distrito de Bou-Azzer, en donde los sulfoarseniuros de Ni-Co se formarían en los últimos estadios de precipitación, después de tri y diarseniuros, en el yacimiento de Aghbar se puede observar que tales minerales son claramente anteriores a los cristales de Lo II y Sk II. Además, exhiben una mayor variabilidad composicional en la región pobre en Fe del sistema CoAsS-NiAsS-FeAsS que los analizados por dicho autor. Se

presentan como cristales idiomorfos, en ocasiones con una clara zonación composicional, con núcleos enriquecidos en Ni y bordes en Co. Los análisis de microsonda electrónica muestran el siguiente rango de variación en su composición química:  $(\text{Co}_{0.18-0.94} \text{Ni}_{0.03-0.78} \text{Fe}_{0.02-0.17})\text{As}_{0.92-1.30} \text{S}_{0.69-1.08}$ . La relación As:S varía entre 0.85 y 1.89 ( $1.09 \pm 0.17$ ), y está directamente relacionada con el contenido en Ni; se observa una clara correlación positiva entre As y Ni ( $R=0.90$ ). En su conjunto, la composición de los cristales de CG define una tendencia de variación química caracterizada por la sustitución de Ni por Co, la cual es característica de asociaciones minerales en las que coexisten sulfoarseniuros y triarseniuros (condiciones de incremento en la fAs; Hem et al. 2001).

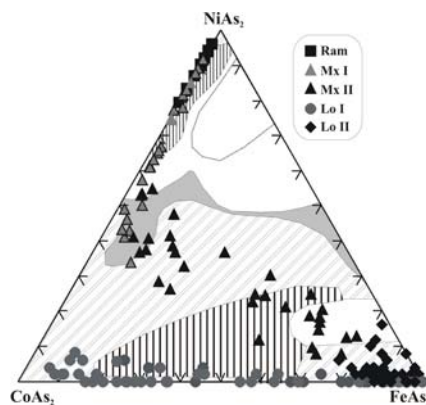


fig. 2. Composición química de los diarseniuros del yacimiento de Aghbar. Mismas tramas que en fig. 1.

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

Los estudios experimentales de Hem y Makovicky (2004) demostraron que los triarseniuros de Fe, Co y Ni mostraban una solución sólida completa entre skutterudita ( $\text{CoAs}_3$ ) y  $(\text{Fe,Ni})\text{As}_3$  a 650°C, de manera que la solubilidad de Fe y Ni estaba limitada a la parte central del sistema (Fig. 1), ligeramente por debajo de la relación Ni:Fe=1. Además, el As podía ser sustituido por el S hasta un 2.5% atómico. Como se observa en la figura 1, los análisis de Sk I se extienden más allá del campo de las skutteruditas naturales y a valores algo más altos en Ni que las obtenidas por Hem y Makovicky (2004), aunque se mantiene la relación Ni:Fe = 1, mientras que las Sk II, procedentes de las serpentinitas definen perfectamente la tendencia experimental obtenida por dichos autores.

Los diarseniuros, muestran una clara evolución en el tiempo, con un aumento

en la fAs desde el estadio I hasta el III (Fig. 2). Según Hem y Makovicky (2004), el máximo contenido en S de la safflorita rica en Co (Lo I) a 650°C es de 0.18 apfu, valor éste que coincide con el máximo analizado en las muestras de Aghbar. Como se observa en la figura 2, la composición química de los diarseniuros se encuentra dentro del campo experimental obtenido por Hem y Makovicky para 650°C, con la excepción de algunos análisis de los Mx I y II. Si bien estos datos sugieren que al menos parte de la mineralización se formó a alta temperatura (~650°C), algunos datos geológicos parecen desmentir dicha conclusión.

### AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos al Dr. Leblanc la cesión de las muestras para este trabajo. Este estudio ha sido financiado a través de un proyecto de investigación de la Universidad de Zaragoza (221-266).

### REFERENCIAS.

- Ahmed, A. H., Arai, S., Ikenne, M. (2009): Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco. *Econ. Geol.*, **104**, 249-266.
- En-Naciri, A. (1995): Mineralized hydrothermal solution cavities in the Co-As Ait Ahmane mine (Bou Azzer, Morocco). *Mineral. Deposita*, **30**, 75-77.
- En-Naciri, A., Barbanson, L., Touray, J.C. (1997): Brine inclusions from the Co-As(Au) Bou Azzer district, Anti-Atlas Mountains, Morocco. *Econ. Geol.*, **92**, 360-367.
- Hem, S. & Makovicky, E. (2004): The system Fe-Co-Ni-As-S. II. Phase relations in the  $(\text{Fe,Co,Ni})\text{As}_{1.5}\text{S}_{0.5}$  section at 650°C and 500°C. *Can. Min.*, **42**, 63-86.
- Hem, S., Makovicky, E., Gervilla, F. (2001): Compositional trends in Fe, Co and Ni sulpharsenides and their crystal-chemical implications: results from the Arroyo de la Cueva deposits, Ronda peridotite, southern Spain. *Can. Min.* **39**, 831-853.
- Leblanc, M. (1975): Ophiolites précambriennes et gîtes arseniés de cobalt (Bou Azzer-Maroc): Unpublished Ph.D. thesis, Paris, France, Université de Paris VI.
- (1986): Co-Ni arsenide deposits, with accessory gold, in ultramafic rocks from Morocco. *Can. J. Earth Sc.*, **23**, 592-602.
- & Billaud, P. (1982): Cobalt arsenide orebodies related to an upper Proterozoic ophiolite, Bou Azzer (Morocco). *Econ. Geol.*, **77**, 162-175.
- & Fischer, W. (1990): Gold and platinum group elements in cobalt arsenide ores: Hydrothermal concentration from a serpentinite source-rock. *Mineral. Petrol.* **42**, 197-209.
- Roseboom, E.H. (1962): Skutterudites  $(\text{Co,Ni,Fe})\text{As}_{3-x}$ : composition and cell dimensions. *Am. Mineral.*, **47**, 310-327.