

# Trazas de Elementos del Grupo del Platino en los Sulfuros de Aguablanca: Datos de LA-ICP-MS

/ RUBÉN PIÑA (1,\*), FERNANDO GERVILLA (2), SARAH-JANE BARNES (3), LORENA ORTEGA (1), ROSARIO LUNAR (1)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, s/n. 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada). Avda. Fuentenueva s/n. 18000, Granada (España)

(3) Canadian Research Chair in Magmatic Metallogeny, Science de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi, 555 Bld. De l'Université, PQ, G7H 2B1, Saguenay (Canadá)

## INTRODUCCIÓN.

La mineralización de sulfuros de Ni-Cu-Elementos del Grupo del Platino (EGP) de Aguablanca aparece en forma de tres tipos de mena: semi-masiva, diseminada y, en menor medida, vetas de calcopirita (Ortega et al., 2004; Piña et al., 2008 y 2010). Estos tipos de mena se han formado a partir del fraccionamiento y la cristalización de un magma sulfurado inmisible. Así, la mena semi-masiva representa un acumulado de solución sólida monosulfurada (*mss*), mientras que las vetas de calcopirita son el resultado de la cristalización de un líquido sulfurado fraccionado rico en Cu. Por su parte, la mena diseminada probablemente representa la cristalización *in situ* de un fundido sulfurado original sin fraccionar. Durante el fraccionamiento de un magma sulfurado, los EGP se distribuyen según sus coeficientes de reparto entre *mss* y líquido rico en Cu. Así, Os, Ir y Ru (IEGP, EGP del grupo del Iridio) y Rh se concentran en la *mss*, mientras que el Pd y el Pt se concentran en el líquido rico en Cu (Li et al., 1996).

El Pd y el Pt aparecen en la mineralización de Aguablanca como Minerales del Grupo del Platino (MGP), concretamente como bismutotetururos y arseniuros, en estrecha asociación textural con los sulfuros (Ortega et al., 2004; Piña et al., 2008; Suárez et al., 2010). Sin embargo, estos MGP no son lo suficientemente abundantes como para proporcionar las concentraciones observadas en la roca. Además, a pesar de que la mineralización contiene cantidades apreciables de IEGP, solo se ha identificado un número muy pequeño de MGP con estos elementos en la mineralización más profunda.

Para establecer exactamente qué

minerales albergan los EGP y los procesos que han controlado la distribución de estos metales en Aguablanca, hemos determinado las concentraciones *in situ* de los EGP en los sulfuros (pirrotina, pentlandita, calcopirita y pirita), ya que comúnmente son las fases que albergan estos elementos en ausencia de MGP.

Los análisis se llevaron a cabo en la Université du Québec à Chicoutimi (Canadá) mediante Láser Ablación-ICP-MS. Se han estudiado 5 muestras representativas de mena semi-masiva (pirrotina, 34-77% modal; pentlandita 11-34%; calcopirita < 11%), 3 de mena diseminada (pirrotina 21-68%; calcopirita 12-58%; pentlandita 3-18%) y 1 veta de calcopirita. En la mena semi-masiva también se ha analizado pirita secundaria que reemplaza a pirrotina. Esta pirita aparece en forma de grandes cristales idiomórficos y cristales en forma de cintas.

## RESULTADOS.

### Pirrotina, Pentlandita y Calcopirita.

El contenido de EGP varía según los sulfuros y el tipo de mena. Los mayores contenidos de Os, Ir, Ru y Rh aparecen en la pirrotina y pentlandita de la mena semi-masiva (Fig. 1). Estos contenidos disminuyen en la mena diseminada y, más notablemente, en la veta de calcopirita (por debajo del límite de detección, ~ 7-14 ppb dependiendo del sulfuro). Estos elementos están positivamente correlacionados entre sí (Fig. 1), sugiriendo un control similar en su distribución. El Pd se identificó en la pentlandita de los tres tipos de mena (más del 85% del contenido total de EGP en la pentlandita corresponde al Pd). Las pentlanditas de la mena diseminada y de la veta de calcopirita

tienen mayores contenidos en Pd (539-7087 ppb y 3592-6770 ppb, respectivamente) que las de la mena semi-masiva (466-5218 ppb). Por su parte, el Pd en la pirrotina está por debajo del límite de detección (~ 40 ppb) en todos los tipos de mena, y en la calcopirita es ligeramente más abundante en la mena diseminada (68-407 ppb) que en la semi-masiva (< 17-82 ppb). El Pt aparece por debajo del límite de detección (~ 6-8 ppb).

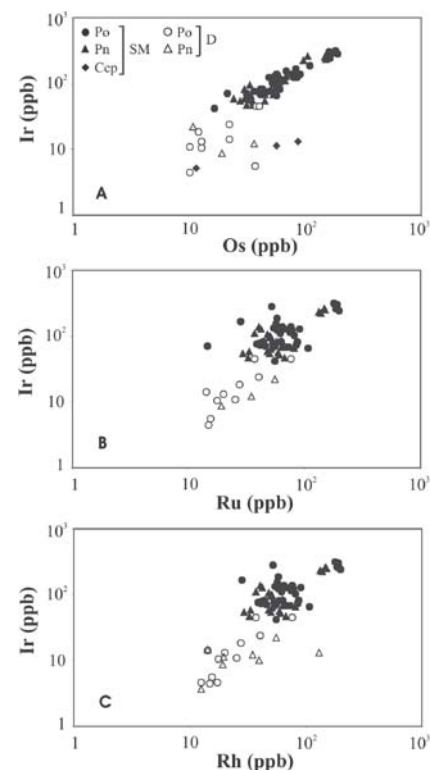


Fig. 1. Diagramas binarios de correlación Ir vs Os (A), Ir vs Ru (B) e Ir vs Rh (C) en los sulfuros de la mena semi-masiva (SM) y diseminada (D). Po: pirrotina, pn: pentlandita, ccp: calcopirita.

### Pirita.

La pirita idiomórfica se caracteriza por presentar altos contenidos en Rh (4.2-30.6 ppm) y Pt (31-79 ppb, un análisis dio un valor excepcionalmente alto, 15030 ppb). Por su parte, los cristales de pirita con forma de cintas tienen bajos contenidos en Rh (62-220 ppb) y Pt (por debajo del límite de detección, 10 ppb). Las concentraciones de Os, Ir y Ru son ligeramente mayores en los cristales idiomórficos de pirita que en aquellos con forma de cintas.

### INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.

(1) El cálculo del balance de masas indica que la mayor parte del Os, Ir, Ru y Rh de la mena está en solución sólida dentro de la pirrotina y pentlandita (principalmente en las muestras de mena semi-masiva). Por el contrario, sólo el ~ 30% del Pd está en los sulfuros, fundamentalmente en la pentlandita, apareciendo el resto como MGP. El Pt, excepto la cantidad que concentra la pirita, aparece también como MGP (principalmente esperrillita, PtAs<sub>2</sub>).

(2) La distribución del Os, Ir, Ru y Rh en los sulfuros entre los distintos tipos de mena está controlada por sus coeficientes de reparto durante el fraccionamiento del fundido sulfurado. De acuerdo a los datos experimentales, estos elementos se concentraron preferentemente en la mss (mena semi-masiva) para después quedar acomodados en sus productos de exsolución, pirrotina y pentlandita. Los bajos contenidos de estos EGP en la pirrotina y pentlandita de la veta de calcopirita, y los valores relativamente altos del Pd en la pentlandita y calcopirita apoyan la hipótesis de que estas vetas se formaron a partir de un líquido sulfurado rico en Cu, el cual concentró los elementos incompatibles.

(3) El Pd muestra un comportamiento diferente a los IEGP en su distribución. Ya que es un elemento muy incompatible en la mss y se concentra en el líquido residual rico en Cu ( $D_{Pd}^{mss/sulf} = 0.005-0.44$ , Naldrett, 2004), su presencia en la pentlandita de la mena semi-masiva (formada por exsolución de la mss) es más difícil de explicar. Una posibilidad es que el fraccionamiento del magma sulfurado hubiese sido limitado, como sugiere la escasa presencia de vetas de calcopirita en el depósito, de tal forma que el

fundido rico en Cu no hubiese sido lo suficientemente abundante como para capturar la mayor parte del Pd del magma sulfurado. De esta manera, el Pd pudo permanecer en la mss para posteriormente acomodarse en la pentlandita. Por otra parte, Barnes et al. (2006) y Dare and Barnes (2009) han señalado que la presencia de Pd en la pentlandita puede deberse a un proceso de difusión del Pd a la pentlandita desde la fracción rica en Cu y mss. Las evidencias que han conducido a estos autores a sugerir esta interpretación han sido también encontradas en Aguablanca. Las concentraciones del Pd en la pentlandita varían en función del tipo textural de pentlandita (las flamas de pentlandita son mucho más pobres en Pd que las granulares, 43-149 ppb y 466-5218 ppb, respectivamente) y la presencia de calcopirita en las muestras (las pentlanditas asociadas a calcopirita presentan mayores contenidos de Pd que aquellas sin relación, Fig. 2).

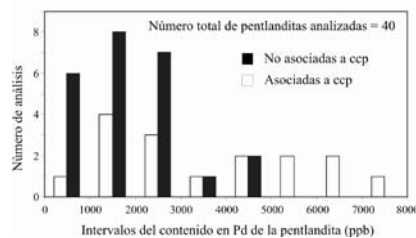


Fig. 2. Variación del contenido en Pd entre pentlandita con relación textural de contacto con calcopirita y pentlandita sin ninguna relación.

(4) La excelente correlación positiva del contenido en Os+Ir+Ru+Rh entre la pirita y la pirrotina a la cual está reemplazando (Fig. 3) sugiere que la pirita heredó las concentraciones de la pirrotina. Por otra parte, la presencia de Pt en la pirita parece tener un origen diferente. Probablemente, los fluidos hidrotermales responsables del reemplazamiento de la pirrotina por la pirita fueron también los responsables de la remobilización hidrotermal del Pt en la mineralización (Piña et al., 2008). De esta forma, la pirita al formarse debido a la interacción de estos fluidos con la pirrotina incorporó Pt en su estructura. El hecho de que la pirita tenga la misma estructura que la esperrillita (PtAs<sub>2</sub>) hace que sea un mineral favorable para acomodar Pt en este tipo de mineralizaciones.

### AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos a Río Narcea Recursos, S.A. las facilidades dadas para el

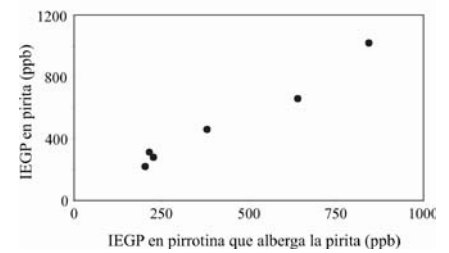


Fig. 3. Correlación en el contenido total de Os+Ir+Ru+Rh entre la pirita y la pirrotina a la cual reemplaza.

muestreo en Aguablanca. Además, agradecemos a Dany Savard, de la Universidad de Québec en Chicoutimi (Canadá), la asistencia en los análisis de láser ablación. Este estudio ha sido financiado por el Proyecto BTE2007-60266 del Ministerio de Educación y Ciencia.

### REFERENCIAS.

- Barnes, S.-J., Cox, R.A., Zientek, M.L. (2006): Platinum-group element, Gold, Silver and Base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152** 187-200.
- Dare, S.A.S. & Barnes, S.-J. (2009): The origin of Pd in pentlandites from Creighton mine, Ni-Cu-PGE deposit, Sudbury, Canada. *Xi'an International Ni-Cu (Pt) Deposit Symposium*, 174-175.
- Li, C., Barnes, S.-J., Makovicky, E., Rose-Hansen, J., Makovicky, M. (1996): Partitioning of Ni, Cu, Ir, Rh, Pt and Pd between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1231-1238.
- Naldrett, A.J. (2004): *Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration*. Springer, Berlin, 727p.
- Ortega, L., Lunar, R., García-Palomero, F., Moreno, T., Martín Estévez, J.R., Prichard, H.M., Fisher, P.C. (2004): The Aguablanca Ni-Cu-PGE deposit, southwestern Iberia: Magmatic ore-forming processes and retrograde evolution. *Can. Min.*, **42**, 325-335.
- Piña, R., Gervilla, F., Ortega, L., Lunar, R. (2008): Mineralogy and geochemistry of platinum-group elements in the Aguablanca Ni-Cu deposit (SW Spain). *Miner. and Petrol.*, **92**, 259-282.
- , Romeo, I., Ortega, L., Lunar, R., Capote, R., Gervilla, F., Tejero, R., Quesada, C. (2010): Origin and emplacement of the Aguablanca magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, SW Iberia: a multidisciplinary approach. *Geol. Soc. American Bull.*, **122**, 915-925.
- Suárez, S., Prichard, H.M., Velasco, F., Fisher, P.C., McDonald, I. (2010): Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Min. Dep.*, **45**, 331-350.