

# Mecanismos de Reequilibrio Mineral en Arseniuros de Co-Fe-Ni en Tamdrost (Bou Azzer, Marruecos)

/ MARÍA LÁZARO (1), ISABEL FANLO (1\*), IGNACIO SUBÍAS (1), FERNANDO GERVELLA (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Ciudad Universitaria. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología, e IACT, Universidad de Granada-C.S.I.C. Avd. Fuentenueva s/n, 18002, Granada(España)

## INTRODUCCIÓN

Los estudios experimentales realizados en el sistema Ni-Co-Fe-As-S han demostrado que la mayoría de las fases exhiben soluciones sólidas completas a alta temperatura, mientras que son muy limitadas a bajas temperaturas (Roseboom, 1962; Radcliffe & Berry, 1968; Hem & Makovicky, 2004; Hem, 2006). Sin embargo, hay numerosas excepciones que contradicen los resultados experimentales. Por ejemplo, la estabilidad de la alloclasita a temperaturas mucho más bajas que el mínimo de 800°C establecido por Maurel & Picot (1974), o la existencia de soluciones sólidas exhibidas por diarseniuros y triarseniuros de Ni-Co-Fe que se extienden más allá de los límites experimentales (Gervilla & Ronsbo, 1992; Fanlo et al., 2004, entre otros). En la gran mayoría de los depósitos, las asociaciones observadas no están en equilibrio, representando diferentes estados en la evolución del sistema.

El yacimiento de Tamdrost, en el distrito minero de Bou Azzer (Marruecos), es un ejemplo de asociaciones de Ni-Co-Fe-As-S con composiciones que sobrepasan los límites experimentales e, incluso, naturales. El estudio textural y de las relaciones de fase permite establecer que la variabilidad composicional es el resultado de procesos de desmezcla y reequilibrio.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

El distrito minero de Bou-Azzer se sitúa en el macizo del Anti-Atlas marroquí, a lo largo de la Falla del Anti-Atlas Central, la cual representa una sutura Panafricana. A lo largo de esta falla se alinean un gran número de ventanas tectónicas precámbricas, que representan complejos ofiolíticos fragmentados. Uno de ellos es el macizo serpentinitico de Tamdrost, el cual está

abierto discordantemente por ignimbritas infracámbricas. La mineralización, que llega a más de 240 m de profundidad, consiste en lentejones carbonatados (150-200 m x 20-70 m) subhorizontales, localizados a lo largo de depresiones canaliformes, de dirección NW-SE (Leblanc & Billaud, 1982) en el contacto entre las serpentinitas y las ignimbritas.

## ASOCIACIONES MINERALES

Las fases presentes se estudiaron mediante microscopía óptica y electrónica (SEM), y analizadas con microsonda electrónica (CAMECA SX-50). Si bien la mineralización muestra tres etapas de brechificación y cristalización (Leblanc & Billaud, 1982), los procesos de desmezcla y reequilibrio sufridos por varias de las fases minerales tras su precipitación, unido al diferente estilo de mineralización en función de su situación dentro del yacimiento (más próximas a la serpentinita o a zonas de brecha) impiden dar una secuencia paragenética coherente para todo el depósito. Por ello se ha preferido hablar de asociaciones minerales en función de los procesos y reacciones observadas entre ellas.

La primera asociación estaría formada por grandes cristales idiomorfos y zonados de skutterudita (Sk I). Estos cristales exhiben procesos de disolución a favor de bandas de crecimiento. Estas bandas fueron reemplazadas por una primera fase de dolomita ferrosa. Seguiría la formación de rammelsbergita y niquelita minoritaria, cristales de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS) y rammelsbergita-lollingita (RL). Todos ellos se presentan como masas heterogéneas que parcialmente reemplazan a la Sk I.

La segunda asociación mineral está

compuesta por pequeños cristales de rammelsbergita y niquelita, a la que siguió la formación de grandes masas de cristales con composiciones intermedias de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS). En las zonas internas de estas masas los cristales son alargados con maclas lamelares muy finas, gradando hacia los bordes a una textura plumosa. Coetáneamente con el final de esta fase mineral comienza la precipitación de cristales de safflorita, que se presenta, bien como grandes masas con textura plumosa, o como cristales idiomorfos. Estos últimos pueden estar zonados composicionalmente, pasando hacia los bordes en continuidad cristalográfica, a cristales de RS. También se ha observado la disolución parcial de los cristales idiomorfos según bandas de crecimiento. En estos casos, la dolomita ferrosa reemplaza dichas bandas. Toda esta asociación está englobada y parcialmente reemplazada por una nueva fase de skutterudita (Sk II), masiva, y que también engloba a las fases de la primera asociación. En los huecos dejados por esta skutterudita precipitaron pequeños cristales idiomorfos pertenecientes a la serie cobaltita-gersdorffita (CG) con altos contenidos en Fe. En ocasiones, estos cristales rellenan fracturas y huecos en la safflorita, si bien sus contenidos en Fe son mucho menores. Tras una nueva etapa de fracturación, precipitaron masas de lollingita en forma de cristales husiformes y zonados que rellenan fracturas de la Sk II. A continuación se formaron escasos cristales de alloclasita, englobando o rellenoando fracturas en la safflorita, tras lo que cristalizó arsenopirita. Esta etapa fue seguida de otra fase de brechificación y, posteriormente precipitó una etapa de Cu, en la que calcopirita y bornita cementaron zonas de brecha, englobando parte de la mineralización anterior.

**palabras clave:** Desmezcla, Reequilibrio, Arseniuros, Tamdrost, Marruecos.

**key words:** Unmixing, Reequilibration, Arsenides, Tamdrost, Maroc.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Triarseniuros**

La skutterudita I (Sk I) se caracteriza por presentar los contenidos más altos en Ni y Fe, con una clara tendencia de sustitución de Co por Fe y Ni:  $(\text{Co}_{0,26-0,80}\text{Fe}_{0,09-0,40}\text{Ni}_{0,06-0,40})\text{As}_{2,90-3,00}\text{S}_{0-0,06}$ . La relación  $\text{As}\#$  ( $\text{As}/\text{As}+\text{S}$ ) varía entre 0.98 y 1. Existe una correlación positiva ( $R=0,71$ ) entre Ni y Fe. Por su parte la skutterudita II (Sk II):  $(\text{Co}_{0,48-0,96}\text{Ni}_{0-0,34}\text{Fe}_{0,03-0,25})\text{As}_{2,88-2,99}\text{S}_{0-0,08}$ , con una mínima sustitución de Co por Fe, muestra una correlación negativa entre Fe y Ni ( $R=-0,35$ ) y una relación  $\text{As}\#$  entre 0,97 y 1. Como se ve en la Fig. 1, ambas skutteruditas presentan tendencias composicionales totalmente diferentes.

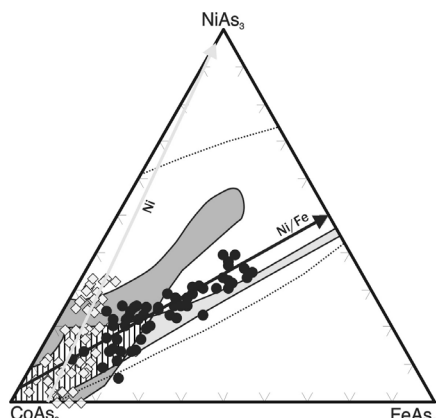


fig. 1. Composición química de la skutterudita I (círculos negros) y II (rombos grises) con sus tendencias composicionales. Se han representado para su comparación los datos de skutteruditas naturales (campo gris oscuro) y experimentales a 650 °C (campo gris claro, Hem y Makovicky, 2004). El área de líneas verticales representa el solapamiento entre ambos campos. El área entre las líneas punteadas representa el campo de solución sólida obtenido por Roseboom (1962).

**Diarseniuros**

La Fig. 2 muestra las variaciones composicionales de los diarseniuros estudiados. Hay dos aspectos que cabe destacar: A) tendencias composicionales muy diferentes en los diarseniuros de las dos asociaciones, dominando Ni-Fe en la primera, y Co-Ni en la segunda. Estas tendencias también están reflejadas en las skutteruditas. B) composiciones en el binario  $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2$  que muestran una solución sólida completa. Según Hem & Mackovicky (2004), los diarseniuros naturales contienen menos de 0,5 apfu (átomos por fórmula unidad) o  $\geq 0,9$  apfu de Ni, separando el campo de miscibilidad en uno muy próximo al vértice  $\text{NiAs}_2$  y otro restringido a composiciones  $(\text{Co}_{0-1,0}\text{Ni}_{0-0,5}\text{Fe}_{0-0,1})\text{As}_{2-1}$ . Estas

En cambio, la solución sólida de los diarseniuros (dss) a 650°C muestra una amplia región de miscibilidad (Fig. 2).

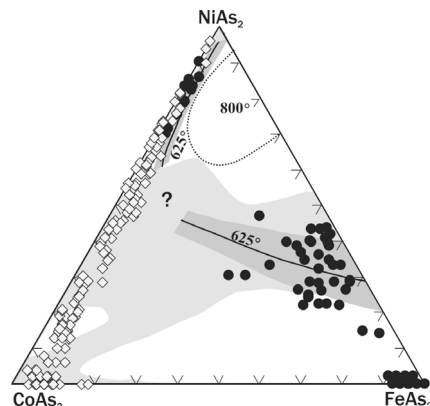


fig. 2. Composición química de los diarseniuros de la primera asociación (círculos negros) y de la segunda (rombos grises). Se ha representado la región experimental de inmiscibilidad a 800°C de Roseboom (1963) en líneas punteadas, la experimental de miscibilidad a 650°C de Hem & Mackovicky (2004) en gris claro, y el campo composicional natural a 625°C de Gervilla & Ronsbo (1992) en gris oscuro. La interrogación señala la posible región de inmiscibilidad a 625°C.

Respecto a la solución sólida en el binario  $\text{NiAs}_2\text{-FeAs}_2$ , Hem & Mackovicky (2004) también demuestran experimentalmente que la miscibilidad queda restringida a composiciones próximas a los miembros extremos. Por otra parte, Gervilla & Ronsbo (1992) proponen un solvus a 625°C (Fig. 2) y el campo de estabilidad de los diarseniuros analizados. La Fig. 2 muestra que la mayor parte de nuestras muestras caen en dicho campo.

La variación en la composición de los diarseniuros presentes en Tamdrost podría explicarse, bien como procesos de desmezcla durante el enfriamiento a partir de cristales con composiciones incluidas dentro de la región de miscibilidad a 625°C, como resultado de la interacción y reequilibrio de las fases formadas con nuevos fluidos, o fluidos residuales, o por una combinación de ambos procesos. Al separar los análisis hechos en las RS por asociaciones en equilibrio, se observa que los resultados se dividen siempre en dos grupos próximos a los vértices  $\text{NiAs}_2$  y  $\text{CoAs}_2$ , y que la Sk II que engloba y reemplaza parcialmente a estas fases, presenta los mayores contenidos en Ni. La región de inmiscibilidad queda definida por una muestra que contiene pequeños cristales de rammelsbergita y cristales desmezclados de RS que no se separan en dos grupos, sino que delimitan un área de composiciones entre  $(\text{Ni}_{0,53-0,44}\text{Co}_{0,45-0,54}\text{Fe}_{0,04})\text{As}_{1,95-1,98}\text{S}_{0,02}$ . Estas

composiciones incluyen las propuestas por Gervilla & Ronsbo (1992) como posible región de inmiscibilidad. Es de destacar que los cristales de RS desmezclados muestran texturas muy diferentes. Así los cristales próximos al vértice rico en Ni presentan un maclado lamelar muy fino, mientras que aquellos próximos al vértice rico en Co, exhiben texturas plumosas análogas, similares a la safflorita masiva.

Las fases RL y RS de la primera asociación (Fig. 2), presentan texturas de intercrecimiento con composiciones en equilibrio a ambos lados del solvus propuesto por Gervilla & Ronsbo (1992). Las reacciones producidas entre estas fases y la Sk I a la que reemplazan dan lugar a texturas porosas y de disolución y a interfases de reacción que originan un enriquecimiento en Ni y Fe en la Sk I, siguiendo una tendencia composicional análoga a la experimental de Hem & Mackovicky (2004). Coetáneamente, los cristales de RL se enriquecieron en Co.

**AGRADECIMIENTOS**

Esta contribución está financiada por el proyecto CGL2010-15171 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

**REFERENCIAS**

Fanlo, I., Subias, I., Gervilla, F., Paniagua, A., García, B. (2004): The composition of Co-Ni-Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from de San Juan de Plan deposit. Central Pyrenees, Spain. *Can. Mineral.*, **42**, 1221-1240.  
 Gervilla, F. & Ronsbo, J. (1992): New data on (Ni,Fe,Co) diarsenides and sulfarsenides in chromite-niccolite ores from Malaga Province, Spain. *Neues Jahrb. Mineral.*, **13**, 193-206.  
 Hem, S. (2006): Solid solution in the Fe-Co-Ni-As-S system. *Chem. Geol.*, **225**, 291-303.  
 — & Makovicky, E. (2004): The system Fe-Co-Ni-As-S. II Phase relations in the (Fe,Co,Ni)As<sub>1.5</sub>S<sub>0.5</sub> section at 650°C and 500°C. *Can. Min.*, **42**, 63-86.  
 Leblanc, M. & Billaud, P. (1982): Cobalt arsenide orebodies relate to an upper Proterozoic ophiolite, Bou Azzer (Morocco): *Econ. Geol.*, **77**, 162-175.  
 Maurel, C. & Picot, P. (1974): Stabilité de l'allosclase et de la cobaltite dans le système Co-As-S et Co-Ni-As-S. *Bull. Soc. Fr. Minéral. cristallogr.* **97**, 251-256.  
 Radcliffe, D. & Berry, L.G. (1968): The safflorite-loellingite solid solution series. *Am. Min.*, **53**, 1856-1881.  
 Roseboom, E.H. (1962): Sutterudites (Co,Ni,Fe)As<sub>3-x</sub>: composition and cell dimensions. *Am. Mineral.*, **47**, 310-327.  
 — (1963): Co-Fe-Ni diarsenides: compositions and cell dimensions. *Am. Mineral.* **48**, 271-299.