

# Cambios Estructurales durante Procesos de Reemplazamiento: Estudio Preliminar mediante EBSD

/ ISABEL FANLO GONZÁLEZ (1\*), GERT NOLZE (2), FERNANDO GERVILLA LINARES (3), ENRIQUE ARRANZ (1)

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

(2) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Unter den Eichen 87, 12205, Berlin, (Germany)

(3) Dpto. Mineralogía y Petrología. C/ Fuentenueva s/n. Universidad de Granada. 18002, Granada (España)

## INTRODUCCIÓN

El sistema Fe-Co-Ni-As-S incluye arseniuros, sulfoarseniuros, diarseniuros y triarseniuros. Los estudios experimentales han demostrado la existencia de extensas soluciones sólidas a altas temperaturas, que son muy limitadas a bajas temperaturas (Hem, 2006 y referencias dentro). Por el contrario, en la naturaleza estos minerales pueden exhibir complejas relaciones de fase con variaciones composicionales que se extienden mucho más allá de los límites de estabilidad experimental. Una de las series que ha dado lugar a más controversias es la perteneciente al sistema (Ni,Co,Fe)(AsS)<sub>2</sub>, en la que a 650°C hay una solución casi completa tanto entre cationes como entre aniones (Hem & Makovicky, 2004), mientras que a bajas temperaturas (500°C), aunque todavía puede haber una amplia sustitución entre aniones, en los cationes es muy limitada. Los sulfoarseniuros de la serie gersdorffita (NiAsS)-cobaltita (CoAsS), también forman una solución sólida completa por encima de los 650°C (Hem & Makovicky, 2004) que se puede extender en el extremo rico en Ni hasta la krutovita (polimorfo cúbico del NiAs<sub>2</sub>). En cambio, experimentalmente no se han encontrado soluciones sólidas entre (Ni,Co)As<sub>2</sub> y (Ni,Co)(AsS) si bien en la naturaleza hay constancia de soluciones sólidas "anómalas" entre ambas series (Fanlo et al., 2004; Dolansky, 2007; Gervilla et al., 2012), aun cuando sus estructuras cristalinas son diferentes y, por tanto, la existencia de fases intermedias entre ambas series no sería posible.

En un intento de explicar estas inconsistencias entre datos experimentales y naturales se ha utilizado de manera combinada, difracción de electrones retrodispersados (EBSD) junto con análisis

por microsonda electrónica (EPMA). Esto ha permitido identificar los grupos puntuales de las fases, y observar cambios estructurales en función de las sustituciones entre Co-Ni y, especialmente, entre As-S. La unión de datos cristalográficos y composicionales junto con el estudio microtextural de áreas determinadas permite diferenciar de una manera clara entre fases formadas por precipitación primaria y aquellas que han cambiado su composición original y su estructura debido a procesos de reemplazamiento.

## MINERALOGÍA Y QUÍMICA MINERAL

El Filón 7/5 del distrito minero de Bou Azzer (Marruecos), presenta una asociación mineral similar a la de otras minas de este distrito (e.g. Dolansky, 2007; Gervilla et al., 2012), si bien los procesos de reemplazamiento y variabilidad composicional entre diarseniuros y sulfoarseniuros son más manifiestos en este yacimiento (Fig. 1). En la asociación mineral de Filón 7/5 destacan tres etapas distintas de precipitación de skutterudita (Sk), dos etapas de formación de diarseniuros pertenecientes a la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS<sub>ss</sub>) y safflorita-löllingita (SL<sub>ss</sub>), y una etapa de formación de sulfoarseniuros compuesta por cristales mixtos de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG<sub>ss</sub>). Además, se debe señalar la presencia de gersdorffita y gersdorffita arsenical (As-Gdf) que, en algunos casos llega a composiciones de krutovita (Fig. 1C, 1F).

La Sk-I se caracteriza por presentar elevados contenidos en Ni, de hasta un 17% en peso, [(Co<sub>0.18-0.86</sub> Ni<sub>0.06-0.80</sub> Fe<sub>0.03-0.39</sub>) As<sub>2.69-2.96</sub> S<sub>0.0-0.30</sub>]. La Sk-II es la más abundante y se presenta formando grandes cristales euhedrales zonados, con contenidos en Ni mucho menores que Sk-I (<3% en peso): [(Co<sub>0.83-1</sub> Ni<sub>0-0.08</sub> Fe<sub>0.03-0.17</sub>) As<sub>2.68-2.91</sub> S<sub>0.8-0.22</sub>]. La Sk-III

[(Co<sub>0.61-1</sub> Ni<sub>0-0.20</sub> Fe<sub>0.03-0.28</sub>) As<sub>2.69-2.97</sub> S<sub>0.03-0.28</sub>] precipitó al final del proceso de mineralización, como pequeños cristales euhedrales o rellenando fracturas (Fig. 1A, 1D).

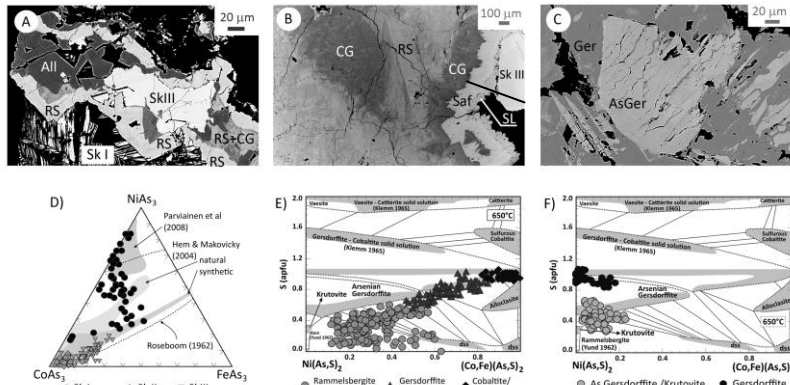
Las composiciones de los diarseniuros pertenecientes a la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS<sub>ss</sub>) son: [(Co<sub>0.14-0.59</sub> Ni<sub>0.45-0.89</sub> Fe<sub>0.0-0.07</sub>) As<sub>1.36-1.97</sub> S<sub>0.63</sub>] y las de safflorita-löllingita (SL<sub>ss</sub>): [(Co<sub>0.25-0.85</sub> Ni<sub>0-0.04</sub> Fe<sub>0.18-0.78</sub>) As<sub>1.68-1.97</sub> S<sub>0-0.3</sub>]. Las masas de RS se encuentran parcialmente reemplazadas por sulfoarseniuros, con amplias sustituciones As-S (Fig. 1A, 1B, 1E). Los cristales de CG también muestran una gran variabilidad composicional en los contenidos en As-S, alejándolos de sus campos de estabilidad experimental (Fig. 1E): [(Co<sub>0.18-0.85</sub> Ni<sub>0.15-0.77</sub> Fe<sub>0.02-0.07</sub>) As<sub>0.98-1.41</sub> S<sub>0.57-1.03</sub>]. En las muestras en las que predomina gersdorffita (Gdf), ésta forma grandes masas que incluyen y reemplazan parcialmente cristales con una reflectividad mayor (Fig. 1C) y muy altos contenidos en As, llegando a composiciones de krutovita (Fig. 1F). La fórmula estructural sería [(Co<sub>0-0.19</sub> Ni<sub>0.82-1</sub> Fe<sub>0-0.03</sub>) As<sub>0.93-1.18</sub> S<sub>0.84-1.09</sub>] para la gersdorffita sensu stricto y [(Co<sub>0.05-0.23</sub> Ni<sub>0.77-0.97</sub> Fe<sub>0-0.04</sub>) As<sub>1.30-1.71</sub> S<sub>0.27-0.67</sub>] para las gersdorffitas ricas en As (As-Gdf). La alloclasita (All) fue el último sulfoarseniuro en precipitar [(Co<sub>0.66-0.95</sub> Ni<sub>0.05-0.21</sub> Fe<sub>0.03-0.16</sub>) As<sub>0.93-1.03</sub> S<sub>0.93-1.03</sub>]. Se presenta en forma de cristales euhedrales rellenando huecos o en pequeñas fracturas que atraviesan las fases previas (Fig. 1A).

## RESULTADOS CON EBSD

La línea negra dibujada en la figura 1B representa el perfil donde se han realizado los diferentes mapas composicionales (Fig. 2) y estructurales de las diferentes fases presentes. Los análisis de EPMA realizados en esta zona (análisis 129 a 133 de la figura 2B) indicaban las siguientes fases

**palabras clave:** Filón 7/5, Arseniuros, EBSD.

**keywords:** Filón 7/5, Arsenides, EBSD.



**fig. 1.** A) B) y C) Microfotografías realizadas con SEM, mostrando las relaciones texturales entre las distintas fases. La línea de la figura 2C indica el perfil estudiado con EBSD. D) Diagrama mostrando la composición de las tres skutteruditas; también se indican los campos de estabilidad y límites composicionales de diferentes autores. E) y F) Composiciones de los diarseniuros y sulfoarseniuros estudiados en este trabajo. Los campos de estabilidad se han dibujado de acuerdo a los trabajos experimentales de Hem (2006) a 650°C.

minerales: Sk-III, löllingita, safflorita, un borde muy fino separando safflorita de las masas de CG, que se había interpretado como cobaltita rómbica en función de sus propiedades ópticas (y con una composición próxima a la estequiométrica) y cristales mixtos de CG (con valores en torno a 10-12% de peso en S) que reemplazaban cristales de RS (con valores de S que oscilan entre 3 y 10%). El gráfico central de la figura 2A muestra las líneas de los perfiles composicionales del As y el S, obtenidos mediante EDS y los círculos corresponden a los análisis con EPMA, existiendo una gran coincidencia entre ambos. El mapa de distribución de fases estructurales (Fig. 2C) del EBSD se correlaciona con la mineralogía

obtenida mediante microscopía y EPMA, excepto para la parte superior del mapa, en la que el EBSD indexó la cobaltita y las masas de CG con una estructura tipo aloclacita ( $P2_1$ ). Esta estructura resulta de sustituir en la de tipo marcasita ( $Pnmm$ ), que es la misma que presenta la rammelsbergita, safflorita y löllingita, el Fe por Co y Ni, y el S por As. Esta sustitución produce cambios, tanto en la red como en las posiciones atómicas, lo que a su vez se traduce en una disminución de la simetría, pasando a monoclinica. Hay que subrayar que los cristales mixtos de CG no precipitaron como cristales monoclinicos, sino que el proceso de reemplazamiento de los cristales previos de RS obligó a la estructura original a adaptarse como

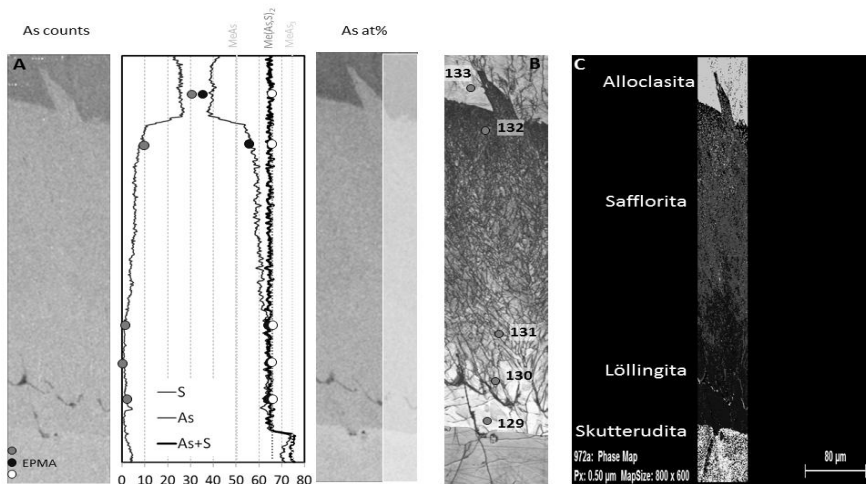
consecuencia de los cambios composicionales, perdiendo elementos de simetría. Estos procesos de reemplazamiento se produjeron vía disolución y precipitación acopladas, de manera que hay una estrecha relación estructural entre ambas fases, quedando también reflejada en los mapas, en los cuales no se aprecian límites de grano (cambios de orientación entre cristales) a pesar de las claras variaciones composicionales. Por tanto, tal y como algunos autores afirman (e.g. Putnits et al., 2009) durante los procesos de reemplazamiento, cuando éstos se producen mediante una disolución y precipitación acopladas, las nuevas fases heredan la información cristalográfica de las fases precedentes.

## AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2014-55949 del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y por el Gobierno Regional de Aragón al Grupo Consolidado E45.

## REFERENCIAS

- Dolanski, L.M. (2007): *Controls on the genesis of hydrothermal cobalt mineralization: insights from the mineralogy and geochemistry of the Bou Azzer deposits, Morocco*. Unpublished PhD thesis, Montreal, Canada, McGill University, 182p.
- Fanlo, I., Subías, I., Gervilla, F., Paniagua, A., García, B. (2004): *The composition of Co-Ni-Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, Central Pyrenees, Spain*. *Can. Mineral.*, **42**, 1221-1240.
- Gervilla, F., Fanlo, I., Colás, V., Subías, I. (2012): *Mineral compositions and phase relations of Ni-Co-Fe arsenide ores from the Aghbar mine, Bou Azzer, Morocco*. *Can. Mineral.*, **50**, 447-470.
- Hem, S.R. (2006): *Solid solution in the Fe-Co-Ni-As-S system*. *Chem. Geol.*, **225**, 291-303.
- Hem, S.R. & Makovicky, E. (2004): *The system Fe-co-Ni-As-S. II. Phase relation in the (Fe,Co,Ni)As<sub>1.5</sub>S<sub>0.5</sub> section at 650°C and 500°C*. *Can. Mineral.*, **42**, 63-86.



**fig. 2:** A) Mapa composicional (EDS) para el As utilizando corrección phi-rho-Z. En el gráfico central las líneas marcan el porcentaje atómico de S y As para todo el perfil analizado por EDS. Los círculos representan los análisis puntuales realizados con microsonda electrónica. La línea más gruesa indica el porcentaje teórico. B): intercorrelación de patrones de EBSD (PQ + EBS), con la posición de los análisis puntuales con EPMA. C) Mapa de distribución de fases (EDX, Qmap, EBSD) en base a la estructura de cada una de ellas.