

MINERALOGÍA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN CROMITITAS DEL MACIZO DE DOBROMIRTZI, MONTAÑAS RHODOPE (SE BULGARIA)

J.M. GONZÁLEZ-JIMÉNEZ ⁽¹⁾, F. GERVILLA ⁽¹⁾, J.A. PROENZA ⁽²⁾ Y T. KERESTEDJIAN ⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, España.

⁽²⁾ Department de Cristal·lografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, España.

⁽³⁾ Geological Institute, Bulgarian Academy of Science, 24 Georgi Bonchev Str., 1113 Sofia, Bulgaria.

INTRODUCCIÓN

El macizo ultramáfico de Dobromirtzi se localiza en las montañas Rhodope en el SE de Bulgaria, abarca unos 11 km², tiene una forma alargada y un buzamiento hacia el NO. Desde el punto de vista geológico pertenece al complejo Variegated (Kozhoukharov et al., 1988, Ivanov et al., 2000, Haydoutov et al., 2001), una de las dos unidades tectonoestratigráficas que conforman el basamento paleozoico metamorfozido del macizo de los Rhodopes (Vulchanov, 2003; Marchev et al., 2005). El cuerpo ultramáfico está delimitado por fallas, en su parte occidental cabalga rocas metamórficas (gneises biotíticos con cuerpos de anfibolitas), y en el resto el cuerpo está cubierto por sedimentos continentales que contienen rocas volcánicas y piroclásticas de edad Oligoceno inferior (Ovtcharova, 2003) (Figura 1).

Las rocas ultramáficas que contiene el macizo de Dobromirtzi son peridotitas (harzburgita con menores cantidades de dunitas y lherzolitas) y piroxenitas parcialmente serpentinizadas. La serpentización de estas rocas ha sido el proceso metamórfico dominante y por lo general es bastante intensa; no obstante localmente a lo largo de fallas y en las zonas de borde del macizo se reconocen procesos de cloritización, carbonatación y talquización.

Según Zhelyaskova-Panayotova (2000), dentro el macizo de Dobromirtzi existen unos 200 indicios de cromita de pequeño tamaño, la mayoría de ellos ricos Cr. Estos indicios se agrupan en seis distritos mineros (Figura 1). En este trabajo se presentan los resultados de un estudio detallado sobre la mineralogía, relaciones texturales y composición de los minerales del grupo del platino en cromititas procedentes de cuatro depósitos pertenecientes a dos de los distritos mineros (Figura 1).

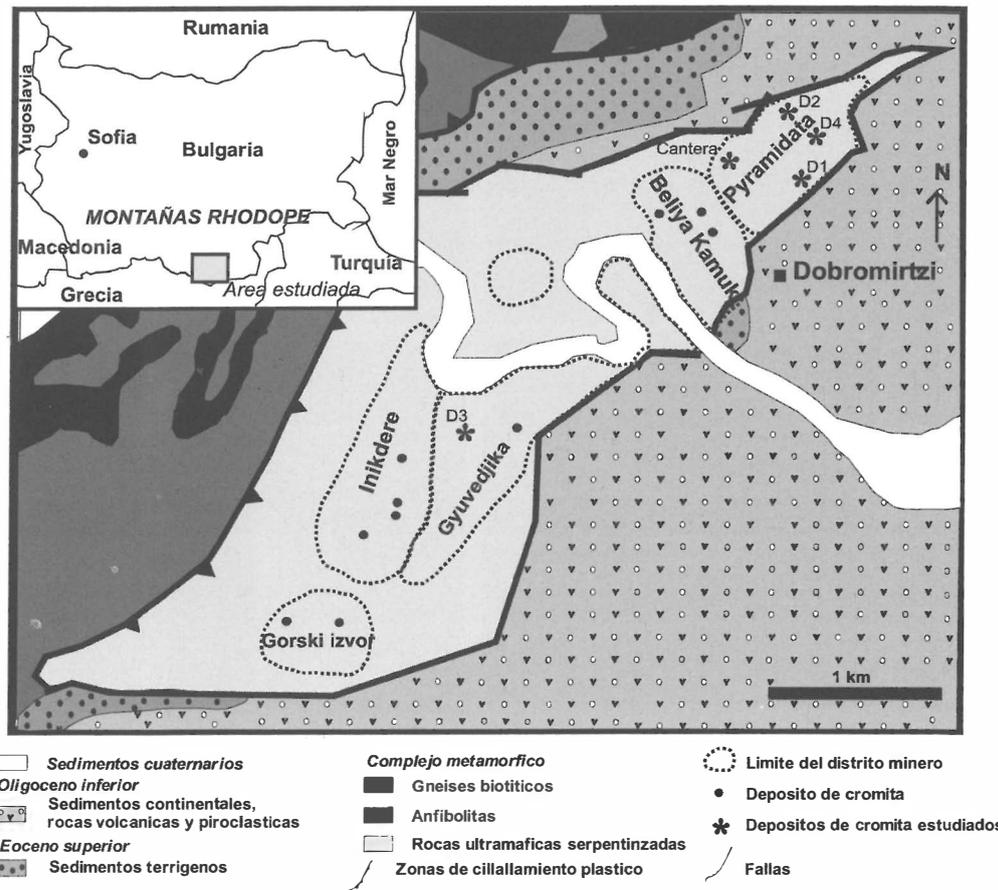


Figura 1: Mapa geológico del macizo ultramáfico de Dobromirtzi (SE Rhodopes) mostrando la localización de los distritos mineros, los depósitos de cromita y los depósitos muestreados. (Modificado de Ovtcharova, 2003).

MINERALOGÍA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO Y FASES ASOCIADAS

En las cromititas estudiadas los minerales del grupo del platino (MGP) se distribuyen heterogéneamente; se han identificado MGP solo en 18 de las 36 muestras estudiadas. Estos minerales se encuentran formando granos aislados, bifásicos o polifásicos. Por lo general el tamaño de estos granos varía entre < 1 y 10μ . La asociación de MGP en el conjunto de las cromititas contiene un 74 % de laurita (RuS_2), un 11 % de aleaciones de Os-Ir, un 7 % de irarsita (IrAsS), un 3 % de SnPdCu , un 1 % de Ru-pentlandita, un 1 % de Rh-Os-Sb y un 1 % de Ru-Fe, de un total de 70 granos. Además de estas inclusiones de MGP, se han reconocido también numerosos granos de sulfuros de metales base (SMB) y arseniuros y sufoarseniuros de Ni: el 58% de estos granos son pentlandita ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$), el 16 % heazlewoodita (Ni_3S_2), el 16 % godlevskita (Ni_7S_6), el 3 %, maucherita ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$), el 2% millerita (NiS), el 2 % orcelita ($\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$), el 2% gersdorfitita (NiAsS) y el 1% calcopirita (CuFeS_2), de un total de 355 granos. Los MGP y las fases asociadas se encuentran en tres posiciones texturales bien diferenciadas: (i) incluidos en cromita fresca, (ii) en bordes alterados de los cristales de cromita (normalmente en contacto con la matriz silicatada), y (iii) en posición intersticial respecto a los granos de cromita, en la matriz silicatada.

Minerales incluidos en cromita inalterada

El MGP más abundante es la laurita la cual constituye el 61 % de los granos identificados. Se presentan en forma de granos aislados (Figura 2A), bifásicos, asociada a otros MGP

(principalmente aleaciones de Os-Ir; Figura 2B), pentlandita o heazlewoodita, o bien en granos polifásicos formados por aleaciones de Os-Ir, irarsita y SMB (Figura 2C). Estas lauritas muestran hábitos idiomórficos con secciones poligonales a veces parcialmente redondeadas. Dos de estos granos están zonados mostrando núcleos ricos en Os y bordes ricos en Ru. En conjunto las lauritas son ricas en Ru, con contenidos máximos de Os de 43.92 % en peso (Figura 3).

Su rango composicional es: $[(\text{Ru}_{0.52-0.94}\text{Os}_{0.10-0.18}\text{Ir}_{0.02-0.12})_{-0.82-1.6}\text{S}_{1.94-2.18}]$. Las aleaciones de Os-Ir están siempre asociadas a cristales de laurita de mayor tamaño, y presentan una morfología comúnmente euhedral. Debido a su reducido tamaño estos granos solo han podido ser analizados cualitativamente. La asociación de SMB está formada por pentlandita, heazlewoodita y millerita, los cuales se presentan aislados o formando granos bifásicos o polifásicos con los MGP, generalmente con morfologías euhedrales a subhedrales y tamaños de grano $< 20\mu$.

Minerales incluidos en cromita alterada

Aproximadamente el 17 % de los granos de laurita reconocidos se encuentran en zonas alteradas de los cristales de cromita. Estos granos se presentan comúnmente aislados, aunque también se han reconocido granos bifásicos en el que la laurita se asocia a irarsita o a una aleación de Os-Ir y un grano polifásico en el que se asocia a irarsita y pentlandita. Por lo general, los cristales de laurita incluidos en bordes alterados de cromita presentan morfologías euhedrales-subhedrales y frecuentemente muestran bordes alterados con texturas de corrosión. El contenido máximo de Os es de 29.36 % en peso (Figura 3) y presentan un rango composicional análogo a las incluidas en cromita inalterada:

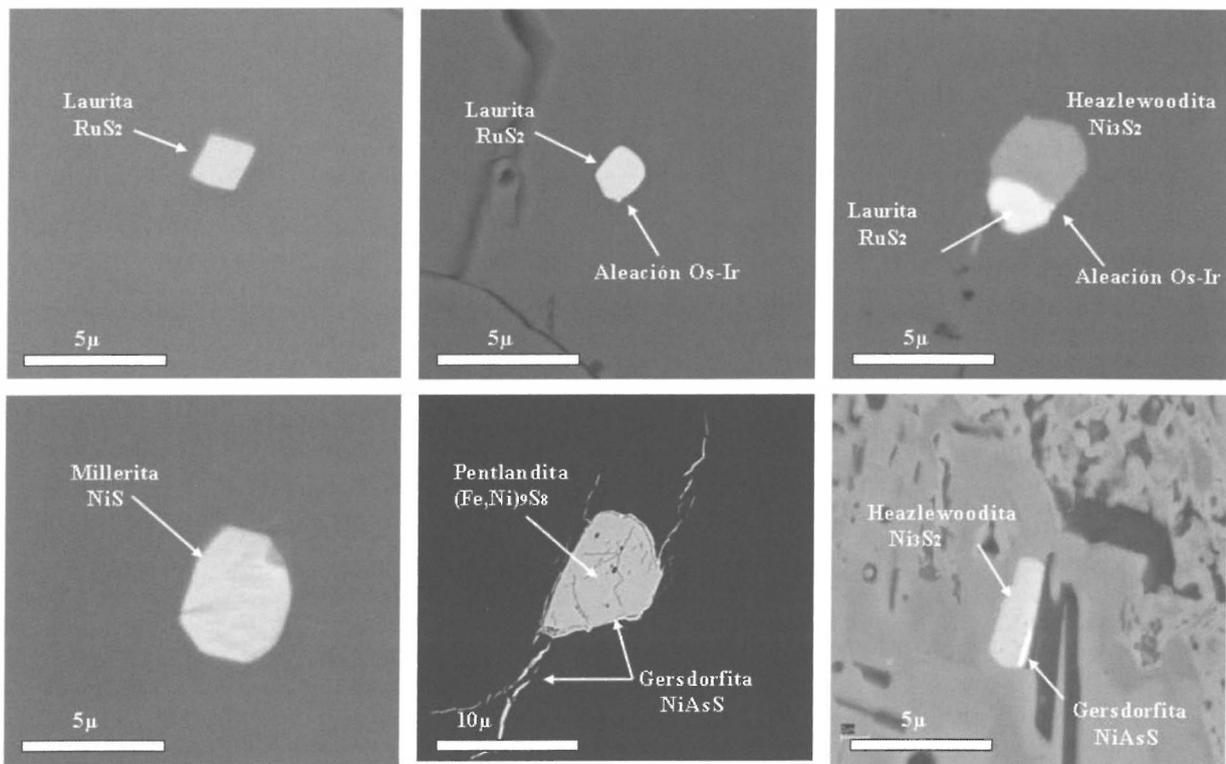


Figura 2: Imágenes de electrones retrodispersados. A) laurita euhedral incluida en cromita fresca. B) grano bifásico compuesto por laurita y una aleación de Os-Ir, incluido en cromita fresca. C) grano polifásico compuesto por heazlewoodita, laurita y aleación de Os-Ir, en cromita fresca. D) millerita (NiS) incluida en cromita fresca. E) pentlandita con borde de gersdorfitita incluidas en matriz silicatada. F) reemplazamiento de borde de heazlewoodita por gersdorfitita, ambos incluidos en el borde alterado de un cristal de cromita.

$[(Ru_{0.65-0.99} Os_{0.02-0.32} Ir_{0.02-0.04})^{-1.00-1.02} S_{1.90-2} As_{0.00-0.07}]$. Dos de estos granos muestran una zonación con el núcleo rico en Os y el borde rico en Ru. Los granos de irarsita presentes en los bordes alterados de cromita están siempre asociados a laurita formando granos compuestos, y en uno de los casos, formando un grano polifásico con laurita y pentlandita. Generalmente muestran morfologías subhedrales-anhedrales y su composición se caracteriza por presentar un enriquecimiento significativo en Rh (hasta un 9,95 % en peso). Se ha reconocido un cristal euhédrico de Ru-pentlandita con un 12,42 % en peso de Ru. También se ha identificado un grano anedral de pequeño tamaño (< 2µm) de Rh-Os-Sb. Los sulfuros presentes en los bordes alterados de cromita son pentlandita, heazlewoodita, godlevskita y calcopirita, los cuales presentan morfologías euhedrales-subhedrales. La asociación heazlewoodita-godlevskita es la más común, la pentlandita normalmente se encuentra aislada y la calcopirita se presenta en forma de granos anhedrales aislados. La maucherita se presenta en bordes alterados de cromita reemplazando a pentlandita y heazlewoodita, y la orcelita está asociada a godlevskita o, excepcionalmente, se encuentra como granos aislado. La gersdorffita está siempre asociada a sulfuros en forma de pequeñas inclusiones o en el borde estos.

Minerales incluidos en la matriz silicatada

Se ha reconocido un grano compuesto por irarsita-hollingworthita en la matriz silicatada lejos de cristales de cromita. Presenta una morfología anedral y su composición es $[(Ir_{0.75} Rh_{0.22} Ru_{0.04})^{-1.01} S_{1.08} As_{0.92}]$ para la irarsita y $[(Rh_{0.63} Ir_{0.32} Ru_{0.02} Os_{0.01})^{-0.99} S_{1.02} As_{0.99}]$ para la hollingworthita. Se han identificado también dos pequeños granos anhedrales asociados a óxidos de Fe, cuya composición es SnPdCu. Los SMB identificados son:

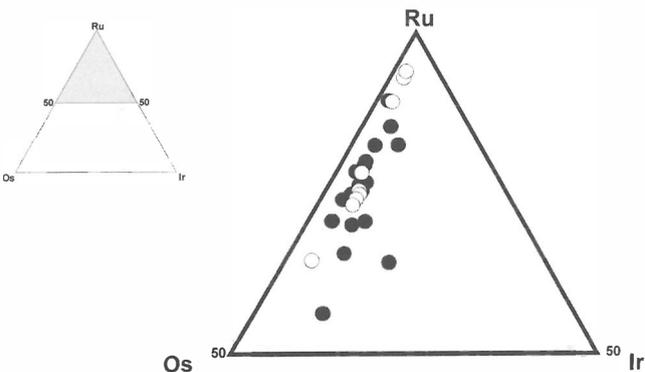


Figura 3: Composición de la laurita en los depósitos estudiados. Círculos negros: laurita incluida en cromita fresca, círculos blancos: laurita en cromita alterada.

pentlandita, heazlewoodita y godlevskita. Muestran morfología anedral, con tamaños variables (< 20 µ a > 150µ), aunque generalmente mayores a los que se observan en la cromita fresca y en la alterada. También se ha identificado maucherita, en forma de granos subredondeados.

DISCUSIÓN

En las cromititas del macizo de Dobromirtzi se distinguen dos asociaciones de MGP. Una está formada por cristales predominantemente euhédricos de laurita y aleaciones de Os-Ir asociados a millerita, heazlewoodita y pentlandita, incluidos en cromita fresca. La otra asociación

está formada por cristales de laurita con bordes alterados e irarsita rica en Rh, con sulfuros pobres en S (heazlewoodita y godlevskita) y arseniuros-sulfoarseniuros de Ni, localizados en los bordes alterados de los cristales de cromita y en la matriz silicatada. La primera de las asociaciones se puede interpretar como de origen magmático, formada por el crecimiento libre de los MGP (adheridos a los diferentes núcleos de los cristales de cromita) y de los sulfuros, coetaneamente a la cristalización de la cromita (Stockman y Hlava, 1984; Bockrath et al., 2004). Así mismo, la existencia de inclusiones euhedrales de millerita, y heazlewoodita asociadas a laurita, así como de lauritas zonadas con variaciones en los contenidos de Os y Ru sugiere que esta asociación se formó en condiciones de alta temperatura (~1200°C) bajo condiciones cambiantes de fugacidad azufre (log fS₂ entre -2 y 0,5) (Brenan y Andrews, 2001; Andrews y Brenan, 2002; Bockrath et al., 2004; Gervilla et al., 2005). Por el contrario, el predominio de minerales del grupo del platino ricos en arsénico (principalmente irarsita rica en Rh), de sulfuros de Ni pobres en S (heazlewoodita y godlevskita), de arseniuros-sulfoarseniuros de Ni (maucherita, orcelita, gersdorffita) y de fases portadoras de Sb y Sn con morfología anhedrales en la segunda asociación mineral, sugiere que tales fases se formaron en una etapa tardía, probablemente en relación con los procesos de serpentinización y/o metamorfismo que afectaron al conjunto del macizo. El significativo aumento en la proporción modal de sulfoarseniuros Ir y Rh, y sobre todo de arseniuros de níquel (no presentes en la cromita fresca) en esta asociación apoya una interpretación en la cual, durante la serpentinización y/o el metamorfismo del macizo de Dobromirtzi se crearon unas condiciones reductoras que estabilizaron sulfuros pobres en S (Eckstrand, 1975; Frost, 1985), al tiempo que la circulación de fluidos dio lugar a la remobilización de As, Sb, Sn (probablemente procedentes de los gneises encajantes) y de determinados EGP (p.e. Rh) los cuales precipitaron en equilibrio con las nuevas fases silicatadas, en un procesos similar al descrito por Thalhhammer y Stumpfl (1988) y McElduff y Stumpfl (1990) en el macizo de Troodos, Chipre.

Se puede establecer que los rasgos texturales y composicionales de los MGP y de las fases asociadas presentes en las cromititas del macizo ultramáfico de Dobromirtzi permiten identificar dos paragénesis diferentes: una primaria o de origen magmático preservada en el interior de los cristales inalterados de cromita y otra secundaria relacionada con los procesos de serpentinización y/o metamorfismo sufridos por las rocas del complejo. Esta última se preserva en las zonas alteradas de las cromititas y en la matriz silicatada serpentinizada, y se caracteriza por un aumento en el contenido de fases arseniuradas.

Finalmente, una característica a remarcar de la asociación de PGM secundarios presente en las cromititas de Dobromirtzi es la ausencia de aleaciones secundarias (ej: Ru-Os-Ir-Fe-Ni), de óxidos e hidróxidos de EGP. Estas fases han sido descritas en varias cromititas ofiolíticas, y se han vinculado con las condiciones de muy bajas fO₂ y fS₂ imperantes durante los procesos de serpentinización. Durante la serpentinización la laurita magmática puede ser alterada *in situ* por la progresiva pérdida de S y la adición de metales bases, dando lugar a la formación de aleaciones y óxidos-hidróxidos de EGP (e.g. Stockman and Hlava, 1984; Garuti and Zaccarini 1997). La ausencia de estas fases secundaria en las cromititas de Dobromirtzi, encajadas en

peridotitas muy serpentinizadas, puede estar indicando que su origen no está necesariamente relacionado con la serpentización. En cambio, podrían estar asociadas con otros procesos de alteración post-serpentización (ej: ferritocromitización-cloritización, meteorización).

REFERENCIAS

- Andrews D. & Brenan J.M. , (2002): *P Can Mineral* 40, pp 1705-1716.
- Brenan. J.M & Andrews D., (2001): *Can Mineral* 39, pp 341-360.
- Brockrath C, Ballhaus C, Holzeid A (2004): *Chem Geol* 208: 265-271.
- Eckstrand OD (1975). *Econ Geol* 70:183-201.
- Frost BR (1985). *J. Petrol* 26:31-63.
- Gervilla, F., Proenza, J.A., Frei, R., González-Jiménez, J.M., Garrido, C.J., Melgarejo, J.C., Meibom, A., Díaz-Martínez, R., Lavaut, W., (2005). *Contributions to Mineral Petrol* 150: 589-607
- Haydoutov, I., Kolcheva, K., Daieva, L. Savov, I., (2001). Abstracts, Joint Meeting of EUROPROBE TESZ, TIMPEBAR, URALIDES and SW-IBERIA projects. 30 September-2 October, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, p. 31-32.
- Ivanov, Z., Dimov, D., Sarov, S., (2000). ABCD-GEODE 2000 workshop, Borovets. Sofia University, Bulgaria, pp. 1- 20.
- Kozhoukharov, D., Kozhoukharova, E., Papanikolaou, D., (1988). *Precambrian in Younger Fold Belts*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 723- 778.
- Marchev P, Kaiser-Rohrmeier M , Heinrich C, Ovtcharova M, Von Quadt A, Raicheva R (2005): *Ore geology reviews* 27, 53-89
- McElduff, B & Stumpfl, E.F. (1990). *Mineral. Petrol.* 42, 211-232.
- Ovtcharova M. (2003). *Petrology, geochronology and isotopic studies of metagranitoids from the Eastern part of the Madan dome*. Ph.D thesis. Sofia University, Dpt. Mineralogy, Petrology and Economic geology.
- Stockman H.W & Hlava, P. (1984). *Econ Geol*, vol, 79, pp. 491-508
- Thalhammer O.A.R., Stumpfl, E.F. (1988). *Trans. Inst. Mining Metall., Appl. Earth Sci.* 97, B77-B82.
- Vulchanov A., (2003). *Annual*, vol. 46, Part I, Geology and Geophysics, Sofia, pp 183-187.
- Zhelyaskova-Panayotova M. (2000). *Annuary of the Sofia University* (In bulgarian).