

Nanomineralogía de metales traza en piritas de depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica

José María González-Jiménez (1*), Lola Yesares (2), Rubén Piña (2), Reinaldo Sáez (3), Gabriel Ruiz de Almodóvar (3), Fernando Nieto (1,4), Sergio Tenorio (5)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis, 2, 28040 Madrid (España)

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva. (España)

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

(5) Tharsis Mining, Pueblo Nuevo, s/n, Tharsis-Alosno, Huelva (España)

* corresponding author: jmgonzj@ugr.es

Palabras Clave: Metales traza, Oro, Piritas arsenical, Sulfuros masivos vulcanogénicos, Faja Pirítica Ibérica. **Key Words:** Trace metals, Gold, Arsenian pyrite, Volcanogenic massive sulfides (VMS), Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas el conocimiento en el campo de la nanociencia ha crecido enormemente, y ha llevado aparejado un desarrollo tecnológico sin precedentes, que actualmente nos permite la identificación y caracterización de partículas de tamaño nanométrico en sistemas naturales. En los campos de la física y de la ingeniería el término nanopartículas (NPs) categoriza a aquellas partículas con alguna de sus tres dimensiones dentro del rango de 1 a 100 nm (10^{-9} a 10^{-7} m). En cambio, en el ámbito de las geociencias, y más particularmente en el de la mineralogía, ello aplica a cualquier partícula cuyo tamaño no exceda 1 μ m, realizándose además una distinción particular entre nanopartículas minerales y nanominerales. Las primeras hacen referencia a aquellas partículas de minerales que existen en la macroescala, y los segundos a aquellos minerales cuya existencia se restringe exclusivamente a la nanoescala (González-Jiménez & Reich, 2017). Los nuevos avances en nanomineralogía han despertado un enorme interés ya que pueden llegar a ayudar a entender los mecanismos formadores de yacimientos minerales de metales y mayor rendimiento económico. Ya desde principios de la primera década del siglo XXI, se había inferido la probable existencia de NPs y nanominerales en diferentes tipos de minerales metálicos, tales como los sulfuros y óxidos, que suelen constituir de manera mayoritaria un grupo muy amplio de yacimientos minerales (González-Jiménez & Reich, 2017). Esto fue posible debido a la aplicación de un amplio espectro de técnicas analíticas tales como la ablación láser acoplada a espectrómetros de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS) o el espectrómetro de masas de iones secundarios (SIMS). Sin embargo, la mayoría de las NPs y nanominerales eventualmente detectados, o más bien sospechados, con esas técnicas, probablemente tuvieran tamaños inferiores a 100 nm, haciéndolos, en la práctica, solamente “visibles” mediante técnicas de imagen mucho más sensibles tales como la tomografía con sonda atómica (APT), microscopía sincrotrónica de rayos X (XFM), o más recientemente, mediante la observación con el microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM) de secciones de minerales previamente obtenidas mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB).

La reciente mejora tecnológica de las técnicas combinadas de FIB y HRTEM, y su aplicación al estudio de los sulfuros de Ni-Cu-Fe (pirrotina, millerita, pirita, pentlandita y calcopirita) que forman la gran mayoría de los yacimientos minerales ortomagmáticos, ha revelado una enorme variedad de NPs de elementos del grupo del platino (EGP), entre los que se incluyen: aleaciones (Ir-Pt, Ru-Os, Pt-Au-Hg), sulfuros (Laurita (RuS₂)-erlichmanita (OsS₂), telururos y estannuros de Pt y Pd (González-Jiménez et al., 2018; Baurier et al., 2019; Jiménez-Franco et al., 2021). La búsqueda de NPs metálicas quizás ha sido mucho más intensa en los yacimientos minerales del tipo hidrotermal, aunque gran parte del esfuerzo se ha focalizado casi en exclusiva a resolver la verdadera naturaleza mineralógica del oro (refractario vs. libre) en la pirita. Sin embargo, a pesar de estos avances recientes, se conoce muy poco del papel que juegan las NPs en los depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos (VMS) cuya importancia, como fuente potencial de Au y de otros metales base tales como el Pb, Zn, Cu y Ag, es de sobra conocida.

Esta comunicación presenta el primer estudio, hasta la fecha, de NPs de metales base y preciosos en pirita de depósitos de VMS de la Faja Pírrica Ibérica (FPI) —la provincia metalogenética con la mayor concentración de depósitos VMS conocida en el planeta Tierra (Sáez et al., 1999)—. Para ello se han seleccionado piritas representativas de este tipo de mineralizaciones, incluyendo una de sulfuros masivos polimetálica de Pb-Zn del depósito de Masa Valverde, y otra de tipo *stockwork* de Cu-Au-Co del depósito de Tharsis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los granos de pirita del depósito de Masa Valverde fueron muestreados en las facies distales de la lente de sulfuros masivos polimetálicos. Muestran la textura típica de un coloforme, caracterizada por la presencia de núcleos formados por agregados de framboides de pirita envueltos por capas de pirita con espesores desde < 5 nm hasta varios micrones. Tienen concentraciones de metales, tales como Pb, Zn, Cu, Au y Ag, muy variables (desde una decena de ppm hasta 3 % en peso). El análisis detallado de estas piritas mediante el uso combinado de microsonda electrónica (EPMA), microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) y FIB-HRTEM ha revelado una gran abundancia de inclusiones de arsenopirita (FeAsS), tetraedrita ((Cu,Fe)₁₂As₄S₁₃) y galena (PbS) con tamaños que oscilan entre nanométrico (<100 nm) y micrométrico (hasta 50 μm). Estas inclusiones de minerales metálicos, que muestran morfologías tanto euhedrales (arsenopirita) como anhedrales (tetraedrita y galena), se encuentran localizadas, preferencialmente, en los contactos entre las diferentes bandas de pirita. Las relaciones nanoestructurales indican que las inclusiones pueden, o no, mostrar la misma orientación cristalográfica que las bandas de pirita, lo cual sugiere un mecanismo variado de formación de dichas partículas. Las partículas que muestran morfologías anhedrales y/o euhedrales, pero diferente orientación cristalográfica, tienen su origen en la precipitación directa de los metales a partir de fluidos hidrotermales o fundidos polimetálicos transportados. En cambio, aquellas partículas que muestran orientaciones comunes con la matriz de pirita tuvieron un origen, más probablemente, relacionado con la exsolución de ciertas concentraciones de sus metales constituyentes que originalmente estaban albergados en la red de la pirita. Asimismo, el hecho de que algunas de las NPs están conectadas a fracturas que cortan el bandeado de la pirita sugiere la infiltración tardía de fluidos cargados en metales que también pudieron precipitar NPs una vez que los cristales de pirita ya estaban formados.

Los granos de pirita representativos de la mineralización tipo *stockwork* de Cu-Au-Co del depósito de Tharsis, son, sin embargo, predominantemente euhedrales y tienen hábitos típicamente prismáticos, aunque en ciertas zonas muestran dominios porosos empobrecidos en Fe y As pero enriquecidos en Co (hasta ~6,000 ppm). El estudio, a escala nano, revela que el Co está preferentemente concentrado, junto con el As, en bandas muy discretas de 200-500 nm de espesor. Estas bandas enriquecidas en Co y As son a menudo cortadas por los poros anteriormente reseñados, los cuales suelen contener abundantes inclusiones micro y nanométricas de Au-Ag-Hg y/o Bi. El análisis de la anatomía del contacto entre la pirita y las inclusiones de Au-Ag-Hg sugiere que estas últimas son cristales negativos que rellenan espacios originados en la pirita durante procesos de disolución-precipitación acoplada una vez la pirita ya estaba formada. El estudio HRTEM indica que las zonas de la pirita que fueron afectadas por dichos procesos de disolución-precipitación están compuestas por matrices policristalinas constituidas por una mezcla heterogénea de dominios de pirita y arsenopirita. Esta observación se extiende también a las inclusiones de Ag-Au-Hg las cuales, a su vez, están conformadas por la agregación de nanocristalitos de Au⁰/Ag⁰ o electrum. Dichas observaciones nos llevan a proponer un mecanismo de formación de las partículas de oro relacionado con la agregación de nanopartículas o nanofundidos de Au-Ag que fueron transportados físicamente por el/los fluidos(s) hidrotermales.

REFERENCIAS

- González-Jiménez, J.M. & Reich, M. (2017): An overview of the platinum- group element nanoparticles in mantle-hosted chromite deposits. *Ore Geol. Rev.*, **8**, 1236–1248.
- Baurier, S., Jiménez-Franco, A., Roqué-Rosell, J., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Proenza, J.A., Mendoza, J., Nieto, F. (2019): Nanoscale structure of zoned laurite from the Ojén ultramafic massif, southern Spain. *Minerals*, **9**, 288. DOI: 10.3390/min9050288.
- Jiménez-Franco, A., González-Jiménez, J.M., Roqué, J., Proenza, J.A., Gervilla, F., Nieto, F. (2020): Nanoscale constraints on the in situ transformation of Ru-Os-Ir sulfides to alloys at low temperature. *Ore Geol. Rev.*, **124**, 103640. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103640.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Ruiz de Almodóvar, G. (1999): The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Miner. Depos.*, **34**, 549-570.