

(Nano)-partículas de Au-Ag en sulfuros masivos volcanogénicos de la ofiolita de Habana-Matanzas, Cuba

Diego Domínguez-Carretero (1*), Joaquín A. Proenza (1), José María González-Jiménez (2), Antonio García-Casco (2,3)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

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

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: ddominguezcarretero@gmail.com

Palabras Clave: (Nano)-partículas de Au-Ag, Depósitos UM-VMS, HR-TEM. **Key Words:** Au-Ag (nano)-particles, UM-VMS deposits, HR-TEM.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos encajados en rocas ultramáficas (UM-VMS, por sus siglas en inglés) representan un nuevo subtipo de depósito dentro de los depósitos VMS (Patten et al., 2022). La ofiolita de Habana-Matanzas, en Cuba, contiene diversos depósitos pertenecientes a esta subtipología. Estos depósitos representan, además, el único ejemplo de UM-VMS descrito hasta la fecha en toda la región del Caribe. Estos depósitos están enriquecidos en Cu, Co y Au (hasta 10 g/t). La mineralización está conformada principalmente por sulfuros (pirrotina, calcopirita, cubanita y pirita), y en menor medida por diarseniuros, sulfoarseniuros y partículas de Au-Ag. Estas últimas se hallan como (nano)-inclusiones dentro de granos de pirrotina y de diarseniuros.

En esta contribución se presenta por primera vez un estudio detallado (FE-SEM, EMPA, FIB-TEM) sobre las texturas y composición de las partículas de Au-Ag con el fin de entender su formación dentro de un depósito tipo UM-VMS.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y PETROLÓGICO

La ofiolita de Habana-Matanzas, perteneciente al cinturón ofiolítico septentrional de Cuba, está compuesta por peridotitas mantélicas con fábrica de tectonitas (mayoritariamente harzburgitas serpentinizadas), junto con venas de ortopiroxenitas, cuerpos lenticulares de dunitas y de cromititas, una zona de transición manto-corteza (harzburgitas, dunitas, peridotitas impregnadas con plagioclasas, así como diques y láminas de gabro) y niveles corticales compuestos por gabros masivos, doleritas, plagiogranitos y rocas volcánicas de afinidad IAT y boninitica (Llanes-Castro, 2016), todo ello fuertemente desmembrado. Los depósitos UM-VMS de Habana-Matanzas consisten en lentejones métricos (hasta 5 m de espesor y 50 m de longitud) de sulfuros masivos encajados en harzburgitas y dunitas de la zona de transición manto-corteza altamente serpentinizadas y, en menor medida, carbonatadas y cloritizadas. La mineralización está ligada a áreas fuertemente tectonizadas, estando los cuerpos minerales muy relacionados con zonas de cizalla de orientación NE-SO.

La mena está compuesta mayoritariamente por sulfuros (> 90 % modal). La mineralización precipita en dos estadios diferentes. Primero, la pirrotina (mineral más abundante en estos depósitos, > 70 % modal) precipita juntamente con diarseniuros, pentlandita cobaltífera, calcopirita-cubanita y (nano)-partículas de Au-Ag. Posteriormente, en el segundo estadio, pirita y sulfoarseniuros reemplazan la pirrotina y los diarseniuros, respectivamente.

RESULTADOS

Análisis textural y composición química de las partículas de Au-Ag

Las partículas de Au-Ag tienen morfologías redondeadas o con forma de gota y se dividen en dos tipos según su tamaño de grano y su mineral encajante: 1) nanopartículas con tamaños entre 10 y 500 nm incluidas dentro de

diarseniuros (principalmente safflorita), cuya morfología es redondeada y se encuentran cerca del contacto entre el diarseniuro y el sulfoarseniuro (principalmente cobaltita) que reemplaza y rodea al diarseniuro; 2) partículas de mayor tamaño (10 y 30 μm) incluidas en pirrotina.

Los resultados de EMPA muestran que las partículas de Au-Ag encajadas en pirrotina tienen una composición promedio de $\text{Au}_{67}\text{Ag}_{31}\text{Fe}_2$, siendo estas clasificadas como electrum. Mapas elementales de rayos X indican además que las partículas son homogéneas. Mapas elementales (EDS) obtenidos con HRTEM de partículas incluidas en diarseniuros y en pirrotina confirman dicha homogeneidad composicional tanto de Au como de Ag a escala nanométrica. Asimismo, el análisis con el HRTEM revela que las partículas de electrum muestran espaciados reticulares de entre 2,27 y 2,41 Å, siendo éstos muy parecidos a los espaciados reticulares (111) de Au^0 y Ag^0 (Wyckoff, 1963). Además, las imágenes de alta resolución de los contactos entre las partículas de electrum y sus minerales encajantes muestran que, a escala nanométrica, no hay continuidad cristalográfica entre ambas fases minerales.

CONSIDERACIONES FINALES

La investigación textural mediante HRTEM muestra cómo, a escala nanométrica, las partículas de electrum y su mineral encajante (pirrotina o diarseniuros) no mantienen una continuidad cristalográfica y que sus redes cristalinas están desorientadas entre sí. Estas observaciones permiten descartar un proceso de exsolución de baja temperatura en el que Au y Ag nuclearan inicialmente dentro de las estructuras cristalinas de la pirrotina y de los diarseniuros. De hecho, diversos autores (p.e., Helmy et al., 2013; González-Jiménez et al., 2021, 2022) también sugieren que desorientaciones de las redes cristalinas entre las partículas y los minerales encajantes no pueden ser indicativas de procesos de exsolución. Mas bien, dichas relaciones nanoestructurales sugieren que la formación de las (nano)-partículas de electrum fue previa a la precipitación de la pirrotina y de los diarseniuros. En consecuencia, el enriquecimiento de oro y plata de los depósitos de UM-VMS de Habana-Matanzas precede a la formación de los sulfuros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2019-105625RB-C21 del Ministerio de Ciencia e Innovación, así como al contrato predoctoral PRE2020-092140 del Ministerio de Ciencia e Innovación a DDC.

REFERENCIAS

- González-Jiménez, J.M., Piña, R., Kerestedjian, T.N., Gervilla, F., Borrajo, I., Farré-de-Pablo, J., Proenza, J.A., Tornos, F., Roqué, J., Nieto, F. (2021): Mechanisms for Pd-Au enrichment in porphyry-epithermal ores of the Elatsite deposit, Bulgaria. *J. Geochem. Explor.*, **220**, 106664. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106664.
- , Yesares, L., Piña, R., Sáez, R., Ruiz de Almodóvar, G., Nieto, F., Tenorio, S. (2022): Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.*, **145**, 104875. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104875.
- Helmy, H.M., Balhaus, C., Fonseca, R.O.C., Wirth, R., Nagel, T., Tredoux, M. (2013): Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nat. Commun.*, **4**, 2405. DOI: 10.1038/ncomms3405.
- Llanes-Castro, A.I. (2016): Constitución y génesis de las ofiolitas de la región de Habana-Matanzas. Tesis doctoral, Universidad de Pinar del Río, 250 p.
- Patten, C.G.C., Coltat, R., Junge, M., Peillod, A., Ulrich, M., Manatschal, G., Kolb, J. (2022): Ultramafic-hosted volcanogenic massive sulfide deposits: an overlooked sub-class of VMS deposits forming in complex tectonic environment. *Earth-Sci. Rev.*, **224**, 103891. DOI: 10.1016/j.earscirev.2021.103891.
- Wyckoff, R.W.G. (1963): *Crystal structures I*. Wiley, 83 p.