

Análisis de Elementos Traza por LA-ICPMS en Pirita de los Sulfuros Masivos de Tharsis (FPI)

/ CARMEN CONDE (1,*), FERNANDO TORNOS (2), ROSS LARGE (3), LEONID V. DANYUSHEVSKY (3), MICHAEL SOLOMON (3)

(1) C/Vilar Formoso, 66. 37008, Salamanca (España)

(2) Instituto Geológico y Minero de España. Ofc. de Proyectos de Salamanca. C/Azafranal, 48. 37001, Salamanca (España)

(3) CODES SRC, Universidad de Tasmania, PO Box 252-79. 7005, Hobart, Tasmania (Australia)

INTRODUCCIÓN.

Una característica común a los sulfuros masivos volcanogénicos es la presencia de pirita como mineral principal. Esto es especialmente relevante en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), en los que más del 90% es de pirita de grano fino.

La pirita puede tener diversos elementos traza como inclusiones o en su estructura. Un estudio detallado de su concentración y distribución podría ser un marcador sensible a la variación de los factores geoquímicos que controlan la precipitación de los sulfuros. Los trabajos previos realizados en sulfuros masivos de distritos similares (Cabri et al., 1985; Huston et al., 1995), muestran la importancia del estudio de la distribución de los elementos traza en pirita, calcopirita y esfalerita.

En este trabajo se presenta el primer estudio de elementos traza llevado a cabo en sulfuros masivos del sector español de la FPI. El análisis mineral ha sido realizado mediante la técnica de ablación láser con plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICPMS).

EMPLAZAMIENTO GEOLÓGICO DE LOS SULFUROS MASIVOS DE THARSIS.

El depósito de Tharsis (Filón Norte), es uno de los yacimientos más importantes de la zona sur de la FPI, con más de 100 Mt de reservas originales y unas leyes de 0,5 %Cu, 0,6 %Pb, 2,7 %Zn, 22 gr/t Ag y 0,7 gr/t Au. La mineralización está situada en la base del Complejo Volcanosedimentario (CVS), interestratificada con pizarra y en contacto directo con el Grupo PQ infrayacente (pizarra y cuarzo-arenisca) (Tornos et al., 2008). Bajo los sulfuros masivos se extiende una irregular y potente zona de stockwork (>200m), con importante alteración hidrotermal

de tipo clorítico que afecta al conjunto de las pizarras del CVS y al Grupo PQ. La mineralización consiste en varios lentejones formados por el apilamiento tectónico de una gran lámina de sulfuros masivos. En detalle, están formados por pirita de grano fino con pequeños niveles de conglomerado con fragmentos de pirita y pizarra. En la zona basal, hay unas facies brechoides matriz-soportadas con fragmentos de sulfuros y siderita con texturas bandeadas (*mineralización carbonatada*) en una matriz de composición similar. En contacto con la pizarra de techo, alternan niveles de pirita y pizarra con abundantes estructuras sedimentarias (slump, brechas, laminaciones, etc.) en relación con fallas sinsedimentarias (mineralización bandeada).

MÉTODO Y RESULTADOS.

El análisis de los elementos traza en pirita se llevo a cabo mediante un equipo de LA-ICPMS en el "Ore Deposit Research Centre" (CODES), en la Universidad de Tasmania (Hobart, Australia). Los elementos traza se analizaron mediante la ablación de un cráter de 80 µm de diámetro y 90 µm de profundidad en granos de tamaño superior a 150 µm y durante un periodo de 90-100 s. Se han determinado 21 elementos: Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, La, Au, Tl, Pb y Bi, en base a los elementos que contenía el estándar utilizado para el análisis (STDGL-1). El estudio ha sido realizado en 12 probetas pulidas de los diferentes tipos de mineralización.

Los elementos trazas se presentan de tres maneras en los minerales: en inclusiones, como sustituciones estequiométricas, o como sustituciones no estequiométricas.

Los contenidos en Cu, Pb y Zn en la pirita de todas las facies son

erráticamente altos (Fig. 1). Destaca el elevado contenido en Pb (1300-4900 µg/g). Estos valores sugieren la presencia de inclusiones submm de calcopirita, galena y esfalerita, muy abundantes en toda la mineralización. La textura de la pirita parece controlar la concentración de estos elementos. Los valores más altos se registran en pirita esponjiforme y/o agregados de pequeños cristales euhedrales. En general, hay una fuerte correlación de Pb:Ag ($r=0.98$), aunque en el conglomerado esta es de Ag y Cu. Estas relaciones sugieren la presencia de inclusiones de galena argentífera y tetraedrita, respectivamente. La pirita de la mineralización bandeada y carbonatada muestra una correlación entre Pb y Bi, posiblemente debida a la presencia de inclusiones de sulfosales de Pb-Bi, tales como wittichenita, común en las zonas ricas en Cu.

El As es la sustitución no estequiométrica más destacada. La pirita framboidal y coliforme de la zona de *stockwork* tienen los valores más altos (1650-4730 µg/g), y puntualmente, otras facies (Fig. 1). En estos casos, el As presenta una buena correlación con el Au, con valores entre 1 y 8 µg/g. El enriquecimiento de As se interpreta como relacionado con la circulación de fluidos hidrotermales a alta T^a , lo que provoca el desequilibrio y rápida precipitación de la pirita coliforme incorporando As en su estructura.

La pirita de la mineralización carbonatada muestra los valores más altos de Mn (>300 µg/g), y puntualmente, en el conglomerado (360 µg/g). Este enriquecimiento está relacionado con la precipitación de pirita en condiciones de baja T^a y redox intermedio. La pirita de la mineralización carbonatada también está enriquecida en Mo (2 µg/g) lo cual también parece estar asociado al

palabras clave: Elementos Traza, Tharsis, Sulfuros Masivos, Faja Pirítica Ibérica, LA-ICPMS

key words: Trace Elements, Tharsis, Massive Sulphide, Iberian Pyrite Belt, LA-ICPMS

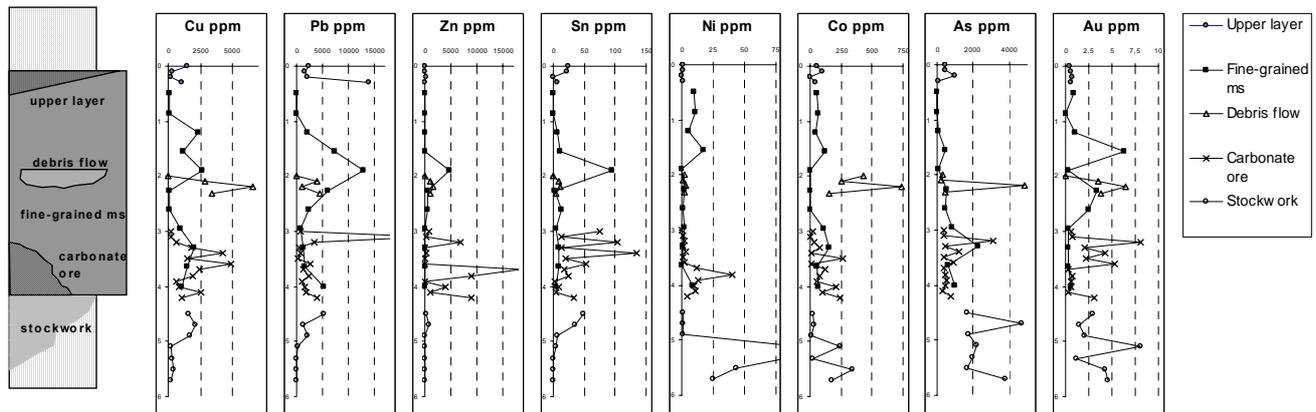


fig 1. Distribución de elementos traza en pirita en los diferentes tipos de mineralización de los sulfuros masivos de Tharsis.

cambio en las condiciones redox o una recristalización hidrotermal tardía (Huston et al., 1995).

Los sulfuros masivos de la FPI muestran un contenido en Sn superior a otros distritos similares. Neves Corvo es el ejemplo más importante. Los sulfuros masivos tienen leyes de 2,2 % Sn, y hay zonas de casiterita masiva (>8 % Sn) (Relvas, 2000; Serranti et al., 2002). En Tharsis, la mayor parte del Sn está como inclusiones de casiterita en la esfalerita. Si bien, también ha sido descrito como mineral accesorio la estannita (Tornos et al., 1998), no siempre hay correlación positiva entre Cu y Sn. En estos casos podría interpretarse como resultado de una solución sólida de Sn en la pirita, (Cabri et al., 1985). Los estudios petrográficos y geoquímicos indican que el contenido alto de Sn es debido a la presencia de casiterita submicroscópica que precipita junto a la pirita en condiciones de fS_2 intermedia (Tornos et al., 2008).

El Co y Ni son los elementos traza más utilizados en el estudio de elementos traza de sulfuros (Walshe & Solomon, 1981; Huston et al., 1995). Su relación ha sido utilizada para diferenciar los ambientes de formación (Hawley & Nichol, 1961), aunque dicha clasificación es puesta en duda por algunos autores (Campbell & Ethier, 1984). El Co y Ni se presentan como sustitución estequiométrica, y por su características isomorfas y su carácter calcófilo se incorporan a la estructura de la pirita remplazando al Fe (Springer et al., 1964). En Tharsis, las concentraciones más altas de Co se encuentran en pirita formada por agregados cristalinos de las facies de stockwork (<330 $\mu\text{g/g}$) y *debris flow* (< 730 $\mu\text{g/g}$). La mineralización bandeada presenta los valores medios más bajos

(<50 $\mu\text{g/g}$). En general, la pirita de todos los tipos de mineralización tiene contenidos muy bajos de Ni, por debajo de 8 $\mu\text{g/g}$. La variabilidad de Co y Ni parece estar asociada a la alta T° de los fluidos hidrotermales, que desestabilizan la estructura de la pirita y aumenta la solubilidad del Co. En algún caso, se han observado minerales como la cobaltina en la paragénesis mineral del stockwork (Tornos et al., 1998).

CONCLUSIONES.

El estudio geoquímico de detalle de la pirita de los sulfuros masivos de Tharsis revela un enriquecimiento sistemático de algunos elementos traza, que parece estar controlado por el hábito de la pirita y las condiciones de precipitación de los distintos tipos de mineralización. La alta concentración de Cu, Pb, Zn, Ag, Sn y Ti es interpretada por la presencia de inclusiones submm de minerales. La distribución de As, Mn, Mo, Ni, Co y Au es más irregular y está controlada por las condiciones de precipitación. En general, la pirita de alta T° y bajo índice de cristalización esta enriquecida en estos elementos. Por el contrario, Mo y Mn caracterizan a ambientes más oxidados. As, Co y Au se presentan en condiciones de baja fS_2 en la pirita del stockwork. La evolución del geoquímica del sistema desde un estadio de alta T° y fluidos reducidos pobres en S_2 a un ambiente oxidado, rico en S_2 y baja T° , explicaría la variación de Co y Ni.

AGRADECIMIENTOS.

Trabajo realizado en los proyectos BTE2000-0161-C02 y Global Comparison of Massive Sulfides (IGCP 502). Financiado por una beca de investigación del IGME y otra McHugh de la SEG. Agradecemos las facilidades dadas por el CODES (Universidad de

Tasmania), y A. Castillo (Tharsis, SA), por posibilitar el muestreo.

REFERENCIAS.

- Cabri, L.J., Campbell, J.L., Laflamme, J., Leigh, R., Maxwell J.A., Scott, J.D. (1985): Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits. *Can. Mineral.*, **23**, 133-148.
- Campbell, F.A. & Ethier, V.G. (1984): Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from the Faro and Sullivan orebodies. *Can. Mineral.*, **22**, 503-506.
- Hawley, J.E. & Nichol, I. (1961): Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores. *Econ Geol.*, **56**, 467-487.
- Huston, D.L., Sie, S.H., Suter, G.F., Cooke, D.R., Both, R.A. (1995): Trace elements in sulfide minerals from eastern Australia volcanic-hosted massive sulphide deposit. *Econ. Geol.*, **90**, 1167-1196.
- Relvas, J. (2000): *Geology and metallogeny at the Neves Corvo deposit, Portugal*. Tesis Doctoral, Universidad de Lisboa.
- Serranti, S., Ferreini, V., Masi, U., Cabri, L.J. (2002): Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from rubané and massive ores of the Corvo deposit, Portugal. *Can Mineral.*, **40**, 815-835.
- Springer, G., Schachner-Korn, D., Long, J.V.P. (1964): Metastable solid dilution reactions in the system FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 . *Econ. Geol.*, **59**, 475-491.
- Tornos, F., González Clavijo, E., Spiro, B. (1998): The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): aproximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic Belt. *Miner. Depos.*, **33**, 150-169
- , Solomon, M., Conde, C., Spiro, B.F. (2008): Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, Litho-geochemical, and Stable Isotope Evidence for Deposition in a Brine Pool. *Econ. Geol.*, **103**, 185-214.
- Walshe, J.L. & Solomon, M., (1981): An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mount Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes and a six-component chlorite solid solution model. *Econ. Geol.*, **76**, 246-284.