*Título: Mineralogía de los elementos del grupo del platino en cromititas ofiolíticas sometidas a diferentes tasas de alteración.
Mineralogy of platinum group elements in ophiolitic chromitites with variable postmagmatic alteration.*

Autor: José María González Jiménez

Directores: Fernando Gervilla Linares y Joaquín A. Proenza Fernández

Centro: Departamento de Mineralogía y Petrología- IACT. Universidad de Granada - CSIC

Fecha de lectura: 27 de Abril de 2009

Tribunal: Francisco Velasco Roldán (Universidad del País Vasco), José Torres Ruíz (Universidad de Granada), Joan Carles Melgarejo i Draper (Universidad de Barcelona), Thomas Kerestedjian (Academia de Ciencias de Bulgaria), Thierry Augé (BRGM)

Calificación: Sobresaliente.

Mineralogía de los Elementos del Grupo del Platino en Cromititas Ofiolíticas con Diferentes Tasas de Alteración

/ JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ JIMÉNEZ *

(*) Departamento de Mineralogía y Petrología. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Campus Fuentenueva, s/n. 18002 Granada.

INTRODUCCIÓN

Los elementos del grupo del platino (EGP) constituyen una aplicación de seis elementos metálicos que conforman las dos últimas triadas del grupo VIII de la tabla periódica: rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir) y platino (Pt). Estos metales son raros, escasos, costosos y poseen unas características geoquímicas que los hacen especialmente interesantes desde el punto de vista petrogenético. Uno de los ambientes geológicos en los que se concentran de forma preferente los EGP son las mineralizaciones de cromita (cromititas) que se encuentran encajadas, principalmente, en las secuencias ultramáficas de los complejos ofiolíticos. Así, el estudio de la distribución de estos metales y de las asociaciones de los minerales que los portan; proporciona información valiosa sobre las condiciones reinantes durante la formación de las cromititas. También, y como consecuencia de su naturaleza inerte y poco móvil durante los procesos de alteración, se les considera óptimos indicadores de los procesos postmagmáticos que afectan a las cromititas durante, o en etapas posteriores al emplazamiento de los complejos ofiolíticos.

OBJETIVOS

Uno de los principales focos de debate que tiene la comunidad científica que estudia los EGP asociados a las mineralizaciones de cromita ofiolítica, es el origen de las diferentes asociaciones de minerales del grupo del platino (MGP)

que se encuentran en las mismas. De particular interés son, los mecanismos formadores de los distintos MGP y su relación con la génesis de las cromititas durante la etapa magmática, así como con los procesos postmagmáticos, normalmente de alteración, que forman nuevos minerales o modifican la mineralogía previa provocando la removilización y/o redistribución secundaria de los EGP.

Con el objeto de abordar un estudio lo más completo posible, y de aportar interpretaciones basadas en una población de datos suficientemente representativa, se seleccionaron un grupo de complejos ofiolíticos con diferente grado de alteración, en los cuales se conocía la existencia de mineralizaciones de cromita portadoras de MGP. Se seleccionaron muestras de cromititas procedentes de tres complejos ofiolíticos diferentes: 1) el Distrito minero de Sagua de Tánamo (Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa; Cuba oriental); 2) las cromititas de la Isla de Ouen (Complejo ofiolítico de Nueva Caledonia); 3) las cromititas del macizo de Dobromirtsí (Complejo ofiolítico desmembrado de los Rhodopes Centrales, SE de Bulgaria). Los procesos de alteración que afectaron a las cromititas de dichos complejos cubre el espectro de los procesos de alteración más frecuentemente aludidos: serpentización (Sagua de Tánamo), alteración hidrotermal de alta temperatura (Isla de Ouen) y metamorfismo regional (Dobromirtsí). Asimismo, el contexto y la edad de los complejos seleccionados son diferen-

tes, ocupando un rango de edades, que varía desde el Paleozoico (Dobromirtsí), hasta el Mesozoico (Sagua de Tánamo) y el Cenozoico (Isla de Ouen).

RESULTADOS

Serpentinización de Fondo Oceánico

En el Distrito de Sagua de Tánamo, localizado en el extremo más oriental del Macizo Mayarí-Cristal (Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa, Cuba oriental), afloran harzburgitas y dunitas serpentizadas que se interpretan como parte de una antigua porción de manto litosférico suboceánico de edad Cretácico superior. Encajados a lo largo de esta secuencia de rocas ultramáficas hay depósitos podiformes de cromita de tamaño variable. Una característica de estos depósitos de cromita es la presencia irregular de MGP y MMB. Tales minerales se encuentran en forma de granos aislados o agregados compuestos (bifásicos o polifásicos), en cuatro posiciones texturales bien diferenciadas: 1) núcleos inalterados de los cristales de cromita, 2) bordes alterados de cristales de cromita (ferritcromita), 3) fracturas, y 4) matriz serpentizada intersticial entre los granos de cromita. El número y tipología de las inclusiones varía entre los diferentes depósitos de cromita, con una especial abundancia en el depósito Caridad (132 MGP y 121 MMB). En el conjunto de los depósitos del distrito (excluyendo el de la Mina Caridad), la asociación de MGP está dominada por los sulfuros de Ru-Os-Ir [laurita (RuS₂) erlichmanita (OsS₂),

palabras clave: Ofiolita, Cromitita, Mineral del Grupo del Platino, Serpentinización, Alteración Hidrotermal, Metamorfismo

key words: Ophiolite, Chromitite, Platinum Group Minerals, Serpentinization, Hydrothermal Alteration, Metamorphism.

cuproiridisita (CuIr_2S_4) y kashinita (Ir_2S_3), seguidos de los sulfoarseniuros de Ir-Rh [irarsita (IrAsS) hollingworthita (RhAsS)], los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-Rh, el iridio nativo, y un arseniuro desconocido de Ni y Rh. Por su parte, la asociación de MMB está dominada por los sulfuros de Cu-Fe [calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4)], seguidos de los de Ni [millerita (NiS) y heazlewoodita (Ni_3S_2)], un sulfuro de Ni-Fe [pentlandita, ($\text{Ni}_3\text{Fe}_9\text{S}_8$)] y, en menor medida, por un arseniuro de Ni [orcelita ($\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$)] y una aleación de Ni-Fe [awaruita (Ni_3Fe)]. La asociación de MGP en la Mina Caridad está dominada también por la laurita, seguida por las aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt, sulfuros de Ir-Rh-Pt-Ni-Fe-Cu [cuproridisita, solución sólida monosulfurada rica en EGP y ruteniopentlandita $\text{Ru}(\text{Ni},\text{Fe})_8\text{S}_8$] y la irarsita. En este caso, la asociación de MMB está dominada por los sulfuros de Ni (millerita y heazlewoodita), seguida por los sulfuros de Cu-Fe (calcopirita y bornita), la pentlandita, la awaruita, y otros sulfuros y aleaciones no presentes en las cromititas de las otras mineralizaciones: pirita (FeS_2), calcosina (CuS_2) y Cu nativo. Las diferentes asociaciones de MGP y MMB sugieren una primera etapa magmática, en la que se formaron la mayor parte de las inclusiones metálicas, y una segunda etapa postmagmática, durante la cual las asociaciones de minerales metálicos fueron modificadas. Las características de los MGP (laurita, irarsita, cuproridisita...) y MMB (pentlandita) primarios sugieren que estos cristalizaron en un medio heterogéneo desde el punto de vista termodinámico y químico, dentro de un rango de temperaturas que oscilaron entre 1200 y 1100 °C, y de fugacidades de azufre de entre -2 y -0.5 log $f\text{S}_2$. La mayor abundancia de sulfuros de EGP (laurita, cuproridisita, mss rica en EGP, rutenio pentlandita) y/o metales base (pentlandita, millerita, heazlewoodita, chalcocita, bornita, calcopirita,...) en las paragénesis primarias de la Mina Caridad sugiere que dichas inclusiones metálicas cristalizaron a partir de un fundido(s) con mayor fugacidad de azufre que el resto de las cromititas del distrito. Las mayores fugacidades de azufre alcanzadas en este depósito permitieron incluso la segregación de pequeños volúmenes de un líquido sulfurado inmiscible rico en EGP, a partir del cual cristalizaron diferentes tipos de sulfuros de EGP y/o metales base. Durante la etapa postmagmática, la intervención de fluidos derivados de la serpentinización en un contexto de fondo oceánico, provocó la inestabilización de las asociaciones primarias de MGP y MMB. Como resultado de este

proceso se formaron nuevas fases. Así, en los primeros estadios de la serpentinización de fondo oceánico, durante el reemplazamiento del olivino por lizardita, se crearon unas condiciones fuertemente reductoras que conllevaron la desestabilización de las paragénesis primarias, siendo la desulfurización de los sulfuros primarios el proceso predominante. Este proceso de desulfurización permitió cierta removilización conjunta de los EGP, los metales base y el As. En etapas más avanzadas de la serpentinización, la evolución hacia condiciones más oxidantes, consecuencia de la desaparición del olivino y del reemplazamiento de la serpentina por clorita; tuvo como consecuencia la formación de estrechos bordes de ferritcromita y la oxidación de las aleaciones de EGP previamente formadas para dar lugar a la formación de óxidos de EGP.

ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

En la Isla de Ouen, en el Sur de Nueva Caledonia, aflora una secuencia litológica constituida por harzburgitas, dunitas, wehrlitas, piroxenitas y gabros. Esta secuencia de rocas representa una porción de la zona de transición manto-corteza (MTZ) de la ofiolita de Nueva Caledonia. Las rocas máficas de esta secuencia contienen cuerpos de cromita en forma de schlierens y en menor medida pods de pequeño tamaño. Estas cromititas se caracterizan por presentar una notable abundancia de MGP (250 granos) y MMB (207 granos). Tales minerales se encuentran formando granos aislados, bifásicos o polifásicos, incluidos en los núcleos inalterados o bordes de alteración de los cristales de cromita, en fracturas o en posición intersticial entre los cristales de cromita. En las fracturas y en la matriz silicatada, las inclusiones metálicas están incluidas o en contacto con silicatos magmáticos anhídros (olivino y/o piroxenos), con silicatos hidratados de alta temperatura (pargasita y hornblenda) o silicatos secundarios (granate hidrogrosularia, clorita, serpentina, prehenita). La asociación de MGP está constituida, principalmente, por aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu), sulfuros de Pt-Pd-Rh o Ru-Os-Ir, y óxidos de Pt. Otros MGP minoritarios son aleaciones complejas que contienen EGP y/o metales base; EGP nativos (Os, Pd, Ru y Pt); sulfoarseniuros de Ir-Rh, y antimonio y amalgamas de Pd. La asociación de MMB está dominada por sulfuros de Fe-Ni-Cu [pentlandita ($\text{Ni}_3\text{Fe}_9\text{S}_8$), millerita (NiS), heazlewoodita (Ni_3S_2), calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4)], seguidos de la aleación de Ni-Fe, awaruita (Ni_3Fe); Cu nativo y un sulfoarseniuro de

Ni (gersdorffita, NiAsS). Las características geoquímicas y mineralógicas sugieren que las cromititas de la Isla de Ouen se formaron a partir de fundidos/líquidos magmáticos ricos en elementos volátiles y EGP, derivados del fraccionamiento de pequeños volúmenes de fundidos que migraron a través del manto superior. Las diferentes asociaciones de silicatos y de minerales metálicos sugieren que una primera etapa magmática en la cual se formó la cromita y numerosos MGP (principalmente isoferroplatino, laurita, cooperita y malanita) y MMB (principalmente pentlandita, calcopirita y bornita) fue sucedida por un evento de alteración hidrotermal de alta temperatura, a su vez complementado a menor temperatura, por la intervención de fluidos derivados de la serpentinización de las rocas que encajan a las mineralizaciones. La asociación de MGP y MMB incluidos en la cromita inalterada sugiere que estos minerales se formaron dentro de un rango de temperatura que osciló entre 1250 y 1050 °C, y fugacidades de azufre variables entre -2 y 0 log $f\text{S}_2$. Posteriormente a la clausura del sistema magmático (<1050 °C), se generó un fluido hidrotermal de alta temperatura que alteró a los silicatos primarios anhídros (olivino y piroxenos) y dio lugar a la formación de silicatos hidratados (pargasita y hornblenda). La baja $f\text{S}_2$ del fluido residual generado trajo como consecuencia la desestabilización de las asociaciones de minerales (principalmente sulfuros) formados durante la etapa magmática. Así por ejemplo sulfuros como la malanita (CuIr_2S_4) o la pentlandita perdieron S, llegando a desarrollar texturas porosas. Durante este proceso, y conjuntamente con el S, también fueron lixiviadas ciertas cantidades de EGP. La pérdida de estos últimos, en sulfuros como la malanita, quedó compensada, en parte, con la incorporación de metales base (Ni, Fe y Cu). A menor temperatura (<250 °C), la intervención de fluidos derivados de la serpentinización de las rocas encajantes y de zonas de deformación próximas a las mineralizaciones de cromita, dio como resultado la alteración de todas las asociaciones previamente formadas. En esta etapa, se formaron silicatos secundarios tales como clorita y serpentina, tuvo lugar la alteración local de cromita a ferritcromita, y se formaron asociaciones de MGP y MMB caracterizadas por la presencia de aleaciones y en última instancia, en condiciones oxidantes, óxidos de Pt.

METAMORFISMO

El Macizo Ultramáfico de Dobromirski representa una porción de un Complejo

Ofolítico desmembrado, de edad Paleozoica, localizado en los Rhodopes Centrales, al SE de Bulgaria. Su litología está constituida por harzburgitas y dunitas, cortadas por piroxenitas. Así mismo, se reconocen numerosos depósitos podiformes de cromita de pequeño tamaño a lo largo de un horizonte de dunitas. El macizo de Dobromirski muestra una intensa foliación milonítica y está asociado a rocas metamorfizadas en facies de las anfibolitas, lo que sugiere que las peridotitas, las cromititas, y las rocas metamórficas adyacentes debieron de tener una historia metamórfica común. De hecho, las cromititas en los cuerpos de cromitita muestran un grado variable de alteración metamórfica. El grado de alteración depende de la relación cromita/silicato y en menor medida del tamaño del cuerpo. Esta alteración metamórfica ha quedado registrada en los cristales de cromita en forma de zonaciones químicas. La variación de composición de la cromita, desde los núcleos a los bordes, queda registrada en un empobrecimiento relativo en MgO y Al₂O₃, compensado inicialmente por un incremento en el contenido de FeO, y posteriormente por un aumento del contenido de Fe₂O₃. El incremento inicial del contenido en FeO es consecuencia de un evento inicial de alteración asociado al metamorfismo en facies de esquistos verdes, en el cual la cromita reaccionó con fluidos ricos en MgO y SiO₂ dando como subproducto clorita y una cromita empobrecida en MgO y Al₂O₃. El incremento en Fe₂O₃ en las zonas más externas de los granos, se asocia a un segundo estadio de alteración, desarrollado durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura, en el cual la cromita previamente alterada (empobrecida en MgO y Al₂O₃) reaccionó con serpentina para formar clorita y ferritcromita. Al igual que otras cromititas ofiolíticas descritas en la literatura, las de Dobromirski albergan MGP (175 granos) y MMB (973 granos). La mineralogía de los elementos del grupo del platino está dominada, en este caso, por los disulfuros de la serie de solución sólida laurita (RuS₂)-erlichmanita (OsS₂), seguidos de las aleaciones de Os-Ru-Ir, los sulfoarseniuros de la serie de solución sólida irarsita (IrAsS) hollingworthita (RhAsS), la Ru-pentlandita, un sulfuro de Ir [probablemente kashinita (Ir₂S₃)] y fases no identificadas que contienen Pd, Sn y Cu o Rh, Os y Sb. La asociación de MMB está dominada por pentlandita (Ni,Fe)₉S₈, seguida de heazlewoodita (Ni₃S₂), breithauptita (NiSb), maucherita (Ni₁₁As₈), godlevskita (Ni₉S₈), gersdorffita (NiAsS), millerita (NiS), fases que con-

tienen Ni, As, y Sb, awaruita (Ni₃Fe), orcelita (Ni_{5-x}As₂) y calcopirita (CuFeS₂). Estas inclusiones metálicas se encuentran en tres posiciones texturales dentro de las cromititas: 1) incluidas en las zonas inalteradas de los cristales de cromita (normalmente los núcleos), 2) a lo largo zonas alteradas de la cromita (normalmente los márgenes), o 3) en la matriz serpentinizada intersticial entre los granos de cromita (muy próximas a las zonas alteradas de la cromita). El estudio detallado de las relaciones texturales y de la composición de los diferentes minerales identificados determina que las inclusiones que se encuentran en los núcleos inalterados de los cristales de cromita (principalmente laurita y pentlandita) tienen un indudable origen magmático habiéndose formado a una temperatura que osciló entre 1200 y 1100 °C, y en condiciones variables (entre -2 y -0.5). Por el contrario, aquellas fases metálicas que se localizan en las zonas de alteradas de la cromitita (cromita alterada y matriz silicatada; principalmente sulfuros de Ni pobres en S y arseniuros y sulfoarseniuros de EGP y metales base), son o bien fases formadas durante la etapa magmática que pudieron haber sido afectadas por los procesos de alteración, o bien directamente son fases postmagmáticas o secundarias que se formaron durante los mismos. Los agregados de pentlandita ± heazlewoodita ± awaruita ± magnetita que se observan en algunas zonas de la matriz silicatada alterada intersticial se interpretan como resultado de el reequilibrio con los fluidos de la alteración de SMB magmáticos localizados en la matriz intersticial, en las condiciones de baja fO₂ y fS₂ predominantes durante la serpentización de fondo oceánico a temperaturas inferiores 200 °C. A mayores temperaturas cuando las condiciones de fO₂ y fS₂ fueron ligeramente superiores (primeros estadios del metamorfismo en facies de los esquistos verdes) se estabilizaron asociaciones formadas por pentlandita ± godlevskita ± heazlewoodita ± millerita. En tales condiciones MGP como la laurita interaccionaron con los fluidos, dando lugar a la formación de rutenio pentlandita a través de una fase intermedia (mss rica en Ru). En las etapas más tardías de la alteración metamórfica en facies de esquistos verdes, cuando comenzó el desarrollo de los bordes de ferritcromita los fluidos oxidantes aportaron As al sistema. Este elemento fijó algunos EGP (principalmente Ir y Rh) puestos en solución previamente, en la forma de sulfoarseniuros. Durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja

temperatura, el mayor estado de oxidación de los fluidos conllevó una mayor adición de As (y en menor medida Sb y Sn) al sistema que quedó registrada por la formación de una mayor proporción de fases arseniuradas de EGP y metales base.

CONCLUSIONES

Las asociaciones de MGP y MMB, y las zonaciones composicionales que muestran disulfuros de la serie de solución sólida laurita (RuS₂) erlichmanita (OsS₂) localizados en las zonas inalteradas de las cromititas, muestran que dichos minerales cristalizaron en condiciones variables de temperatura (entre 1250 y 1050 °C) y de fS₂ (entre -2 y 0 log fS₂; alcanzando puntualmente la saturación en S); y en menor medida de la fO₂ y a SiO₂. Tales variaciones pueden explicarse asumiendo un modelo de cristalización de la cromita a partir de la mezcla de magmas basálticos con diferentes grados de diferenciación o, como consecuencia de la segregación de una fase fluida acuosa a partir de un fundido silicatado saturado en olivino y cromita. Por el contrario, las características de los MGP y MMB localizados los bordes alterados de cromita, en las fracturas y en la matriz silicatada, ponen de manifiesto procesos de alteración y/o equilibrio con fluidos postmagmáticos derivados de la serpentización de fondo oceánico, alteración hidrotermal de alta temperatura y/o metamorfismo. Las bajas condiciones de fO₂ y fS₂ predominantes durante los estadios iniciales de la serpentización de fondo oceánico (Sagua de Tánamo), el inicio del metamorfismo en facies de los esquistos verdes (Dobromirski) y durante la alteración hidrotermal de alta temperatura (Isla de Ouen) provocan la desestabilización de las asociaciones de minerales sulfurados magmáticos, dando como resultado minerales más pobres en S y, en casos extremos aleaciones. En cambio, cuando los fluidos evolucionan hacia condiciones más oxidantes (estadios tardíos de la serpentización en Sagua de Tánamo y la Isla de Ouen), las aleaciones son reemplazadas por óxidos. Durante las reacciones de reemplazamiento se pueden llegar a removilizar ciertas cantidades de EGP (principalmente Ir, Rh y Pd) y/o metales base (principalmente Fe y Cu). Durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura (Dobromirski), la adición de componentes al sistema (As, Hg, Sn, Sb, Cu...) por fluidos metamórficos oxidantes conlleva la fijación de tales elementos removilizados en forma de nuevas fases estables en las nuevas condiciones termodinámicas.