

MÁSTER DE INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN GEOLOGÍA
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
JUNIO 2012

**COMPOSICIÓN MINERAL Y RELACIONES DE FASE DE
LOS ARSENIUROS DE Co-Fe-Ni DEL YACIMIENTO DE
AÏT-AHMANE (BOU-AZZER, MARRUECOS).
DIFERENCIAS CON OTROS DEPÓSITOS**

Realizado por

ELENA LASOBRAS LAGUNA



Director: Dra. Isabel Fanlo González

ÍNDICE:

RESUMEN	2
ABSTRACT	2
1- INTRODUCCIÓN	3
1.1- Objetivos:.....	4
1.2- Antecedentes:.....	4
2- SITUACIÓN GEOGRÁFICA	6
3- CONTEXTO GEOLÓGICO	7
3.1- Distrito de Bou-Azzer:	7
3.2- Yacimiento de Aït-Ahmane:	11
4- METODOLOGÍA	13
4.1- Microscopio de luz reflejada y transmitida:.....	13
4.2- Microscopio electrónico de Barrido (SEM) y microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM):.....	13
4.3- Microsonda electrónica (EPMA):	15
4.4- Tratamiento de datos y fotografías:.....	16
5- RESULTADOS	17
5.1- Asociación mineral:.....	17
5.2- Mineralogía, petrología y química mineral:	18
5.2.1 Estado I:	18
5.2.2 Estado II:	20
5.2.3 Estado III:.....	26
5.2.4 Estado IV:	27
6- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	34
6.1- Secuencia de cristalización:	34
6.2- Tendencias composicionales y extensión de las soluciones sólidas: comparación con los sistemas experimentales.	35
6.2.1 Triarseniuros:	35
6.2.2 Diarseniuros:	36
6.2.3 Sulfoarseniuros:	39
6.3- Condiciones de formación:.....	39
7- BIBLIOGRAFÍA.....	41
ANEXOS	48

RESUMEN

El yacimiento de Aït-Ahmane, localizado en el extremo este del distrito de Bou-Azzer, presenta notables variaciones mineralógicas en función de la etapa de mineralización en el que nos encontramos.

El estado I está constituido por Skutterudita I y calcita. El estado II, por rammelsbergita junto con miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita, miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita, miembros de la solución sólida rammelsbergita-löllingita y safflorita, niquelina, miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita y dolomita. En el estado III precipitó skutterudita II y dolomita. El último estado IV, está constituida por miembros de la solución sólida safflorita-löllingita, arsenopirita, alloclasita, skutterudita III y löllingita. La skutterudita del estado I indica temperaturas de formación de 650°C, obtenidas a partir de campos experimentales de estabilidad de soluciones sólidas. En el estado II, a partir de la precipitación de rammelsbergita, los fluidos van enriqueciéndose en Co y Fe, y tras la precipitación de los miembros de la serie cobaltita-gersdorffita, aumenta bruscamente la fugacidad del As junto con el aporte de Co, dando lugar a la precipitación de skutterudita del estado III. El estado IV indica un aumento de la fugacidad del S, de manera que tras la precipitación de diarseniuros se produce una etapa de sulfoarseniuros que finaliza con un nuevo aporte de Co y As que supone una nueva precipitación de skutterudita y löllingita. En esta última etapa las temperaturas estarían en torno a 500°C según los diagramas de fases experimentales. Todas estas etapas de mineralización, con fluidos de composición y fugacidades de As variable produjeron la desestabilización de las fases previas que se reequilbraron bajo las nuevas condiciones.

ABSTRACT

The Aït-Ahmane ore deposit, located in the far east of Bou-Azzer district, displays noticeable mineralogical variations depending on the mineralization stage.

The state I are composed by Skutterudite I and calcite. The stage II is composed by rammelsbergite along with most members belonging to $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2\text{-FeAs}_2$ space and safflorite, niqueline, cobaltite-gersdorffite solid-solution series and dolomite. The stage III is composed by skutterudite II and dolomite. The stage IV consists of safflorite-löllingite solid-solution series, arsenopyrite, alloclasite, skutterudite III and löllingite.

The aforementioned paragenesis allow us to constraint the following formation conditions: The skutterudite I reveals temperature formation fitting well the experimental field at 650°C. After rammelsbergite precipitation shows the fluids responsible for stage II are enriched in Co and Fe and after CG formation As fugacity abruptly increased resulting in skutterudite II formation (stage III). Stage IV reveals an f_{S_2} increase with temperatures of 500°C. All these changes in ore fluids composition promote the destabilization of the first-formed ore minerals and the subsequent reequilibration to the new conditions.

1- INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Bou-Azzer, en la parte central del Anti-Atlas (Marruecos), presenta más de 60 yacimientos conocidos, algunos de ellos todavía en explotación. Es un importante productor de Co ya que aporta actualmente el 8% del total del cobalto que se extrae mundialmente.

La mineralización consiste fundamentalmente en arseniuros y sulfoarseniuros de Ni-Co-Fe con sulfuros de Cu y Fe, molibdenita, plata nativa, oro y brannerita dentro de una ganga cuarzo-carbonatada. Aunque los yacimientos de este distrito han sido tradicionalmente incluidos dentro del tipo “filones hidrotermales de cinco elementos” (Ni-Co-As-Ag-Bi), difiere de ellos tanto en mineralogía, morfología, como en tipo de rocas encajantes.

Los estudios realizados en algunos de estos yacimientos (Leblanc, 1975b, 1986; Dolansky, 2007; Gervilla *et al.*, 2012 y referencias dentro) han sugerido una secuencia paragenética general, temperaturas de formación, quimismo de las fases arseniuradas, tendencias composicionales, condiciones de formación y posible edad de las mineralizaciones, pero todo esto es todavía un tema de debate. Prueba de ello, son las diferentes secuencias paragenéticas establecidas por los autores que han estudiado este distrito (En-Naciri, 1994; En-Naciri *et al.*, 1996; Dolansky, 2007 y Ahmed *et al.*, 2009). Parte de este desconocimiento se debe a la escasez de estudios mineralógicos de yacimientos de arseniuros y sulfoarseniuros del Ni-Co-Fe-As-S, y se ve favorecido por la complejidad de las asociaciones y muchas veces desconocidas relaciones de fase, tanto en la naturaleza (Radcliffe & Berry, 1968; Petruk *et al.*, 1971; Oen *et al.*, 1984; Gervilla & Rønsbo, 1992; Gervilla *et al.*, 1996; Hem *et al.*, 2001; Fanlo *et al.*, 2004; Gritsenko *et al.*, 2004; Parviainen *et al.*, 2008, entre otros) como en condiciones experimentales (Roseboom, 1962 y 1963; Yund, 1962; Klemm, 1965; Barton, 1969; Maurel & Picot, 1974; Hem & Makovicky, 2004; Hem, 2006).

Experimentalmente, se conoce que en el sistema $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2\text{-FeAs}_2$ existe una amplia solución sólida en equilibrio que abarca la parte central del diagrama, representado en color amarillo (Yund, 1962; Roseboom, 1963, Hem & Makovicky, 2004; Hem, 2006; Fig.1.). Sin embargo, no se han obtenido datos experimentales en la región comprendida entre 1/3 y 2/3 átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.) de Ni, de forma que Hem (2006) sugiere que podrían tratarse de dos fases diferentes.

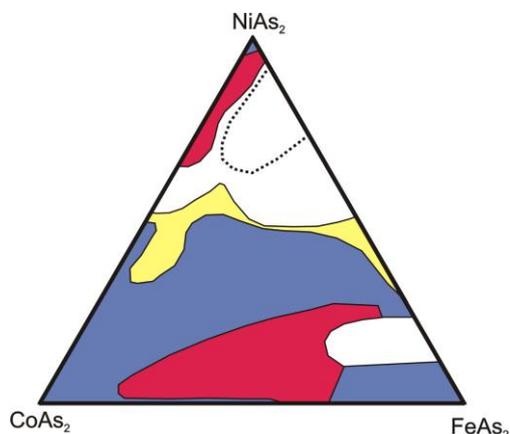


Fig. 1: Diagrama ternario en el que se muestran los campos composicionales de los diarseniuros experimentales en color amarillo y los naturales en color rojo. La zona de solapamiento entre estos dos campos se representa en color azul. La zona de inmiscibilidad queda definida por la línea punteada. Tomado de Hem & Makovicky (2004)

Este hecho, junto a la presencia de claras evidencias de procesos de equilibrio, ponen de manifiesto la necesidad de nuevos estudios texturales y microanalíticos de detalle para establecer correctamente las paragénesis y las relaciones de fase en este grupo de minerales.

1.1- Objetivos:

Los objetivos que se pretenden alcanzar en este trabajo son contribuir a un mayor conocimiento de las relaciones de fase, tendencias químicas y compleja historia de formación de los yacimientos de arseniuros de Co-Ni-Fe del distrito de Bou-Azzer (Marruecos). Además de establecer las diferencias con otros yacimientos del distrito.

Para ello se estudia en detalle el yacimiento de Aït-Ahmane, comparando la extensión de las soluciones sólidas, las relaciones de fase y las condiciones de formación de los arseniuros y sulfoarseniuros naturales con los datos experimentales en el sistema Ni-Co-Fe-As-S y con trabajos realizados previamente en este distrito.

1.2- Antecedentes:

El primer estudio realizado en el distrito de Bou -Azzer fue llevado a cabo en 1935 por Jean Burghelle, el cual realizó un trabajo sobre los óxidos de cobalto del depósito de Bou-Azzer.

Los siguientes estudios fueron hechos por Jouravsky, que en 1948 y 1949 estudia la formación de los depósitos de Co, Ni, Fe, el oro y la plata y la composición mineralógica de los arseniuros cúbicos, junto con la tectónica y la metalogena del distrito. En 1952 publica distintos trabajos sobre el cobalto, el níquel y la presencia de una paragénesis nueva de molibdenita. En 1959 establece la primera composición química y nomenclatura para los diarseniuros y triarseniuros de cobalto, níquel y hierro. En los años 60 estudia junto a otros autores la estratigrafía, granitos y litología de los esquistos verdes del Precámbrico y concretamente la estratigrafía y litología de la ventana tectónica tectónica precámbrica de Al-Graara.

Los primeros modelos genéticos fueron elaborados por Jouravsky (1952a) y por Goloubinov (1956). Estos dos autores sugieren una lixiviación de Co y de Ni, a partir de las serpentinitas, por los fluidos hidrotermales relacionados con la orogenia Hercínica y el As provendría de una fuente magmática profunda. Kroutov (1989) expone un modelo similar al anterior pero asocia la mineralización al ciclo Adoudounien (Infracámbrico superior), durante el volcanismo de Alougoum (Cámbrico Inferior). Leblanc (1975b) propone un modelo de tres etapas. En-Naciri (1995) y posteriores estudios indican que el modelo genético es hidrotermal.

Uno de los autores que más estudios ha realizado en Bou-Azzer fue Marc Leblanc, con más 12 trabajos publicados entre los años 60 y 80. Estos tratan sobre la tectónica y formaciones precámbricas, la ventana tectónica, las ofiolitas, las

mineralizaciones cupríferas, los yacimientos de arseniuros de cobalto y níquel y el oro asociado a esos minerales. Junto con Lbouabi en 1988 estudia la plata nativa de varios yacimientos y su relación con el macizo ofiolítico, y con Fischer en 1990 estudia los elementos del grupo del platino y el oro en los yacimientos de arseniuros de cobalto

Los trabajos realizados por Kroutov (1970) y Vinogradova *et al.* (1971, 1972) se centraron en la descripción de los minerales que constituyen la mena (sulfuros y sulfoarseniuros de Co-Ni-Fe), sus asociaciones típicas, rasgos morfológicos, composicionales, difractogramas de rayos-X, y sus propiedades ópticas.

En 1979 García estudió alteraciones de las rocas en las que encajan las mineralizaciones en los distintos depósitos del distrito.

El-Hadi en 1988 realiza un estudio petrográfico y geoquímico de los cumulos ultramáficos y máficos del complejo ofiolítico de Bou Azzer-El Graara.

Gasquet *et al.* en 2005 realizan una reconstrucción geodinámica del Anti-Atlas durante la orogenia Panafricana, la cual se caracterizó por una sucesión de eventos que empezaron con una extensión, colisión y terminó con otro evento de extensión. Este último fue establecido a partir de tres series magmáticas Neoproterozoicas diferenciadas: granitos calcoalcalinos ricos en K, riolitas y andesitas con composiciones que variaban de shoshoníticas a calcoalcalinas ricas en K y finalmente traquitas y sienitas alcalinas-shoshoníticas.

Dolansky en 2007 establece los controles sobre la génesis de las mineralizaciones hidrotermales de cobalto en distintos depósitos de Bou-Azzer.

Ahmed *et al.* (2009) establecen la mineralogía de los yacimientos de arseniuros de cobalto y níquel y una secuencia paragenética general para el distrito de Bou-Azzer.

En 2010 El Hadi *et al.* estudian la evolución estructural y geocronológica de las ofiolitas neoproterozoicas, diferenciando tres etapas principales asociadas a una actividad intrusiva que son, arco volcánico, ofiolita y plataforma continental.

En 2012 Gevilla *et al.* estudian el yacimiento de Aghbar diferenciando en la secuencia paragenética dos etapas de precipitación, una rica en Ni y otra en Co-Fe. Asimismo establecen la temperatura de formación de ambas etapas en base a diagramas experimentales y la extensión de las soluciones sólidas de los diarseniuros presentes en el yacimiento.

Los trabajos realizados en Aït-Ahmane empiezan en 1968 con el estudio de la gersdorffita por parte de Guilbert, Picot y Schubnel. Posteriormente en 1994 En-Naciri estudia las soluciones hidrotermales mineralizadoras y en 1995 presenta un trabajo con el marco geológico, un estudio de las rocas encajantes y de la mineralización.

2- SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El distrito minero de Bou-Azzer está situado en la provincia de Ouarzazate (SW de Marruecos), en la ventana tectónica precámbrica de Bou Azzer-El Graara. Esta ventana está situada en la parte central del Anti Atlas, en una dirección WNW-ESE, presenta una longitud de unos 60 km y entre 5 y 20 km de ancho. Comprende dos centros mineros activos: el de Bleïda, para el cobre y el de Bou Azzer, para el cobalto y la plata. Éste último se conecta hacia el oeste con la ciudad de Tazenaght por una carretera de 35 km y está ubicada a 320 km al E de Agadir y 270 km SE de Marrakech, (En-Naciri, 1995). (Fig. 2)



Fig. 2: Imagen de satélite de Marruecos en el que se sitúan con un punto rojo las ciudades más cercanas al distrito de Bou Azzer, en el cual están marcados con un punto verde los dos centro mineros activos.

Dentro de este distrito se encuentra el yacimiento de Aït-Ahmane. Está situado a 19,5 Km al NW de Bleïda y a 38 Km al E de Bou-Azzer. (Fig. 3)



Fig. 3: Imagen de satélite en la que se sitúan con un punto verde los centros mineros activos y con un punto amarillo el yacimiento de AïT-Ahmane.

3- CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1- Distrito de Bou-Azzer:

El distrito minero de Bou-Azzer se encuentra situado al norte del Cratón Eburniense de África Occidental (Paleoproterozoico, 2000 Ma), exactamente, a lo largo de la Falla del Anti-Atlas Central, la cual representa una sutura Panafricana. (Fig.4)

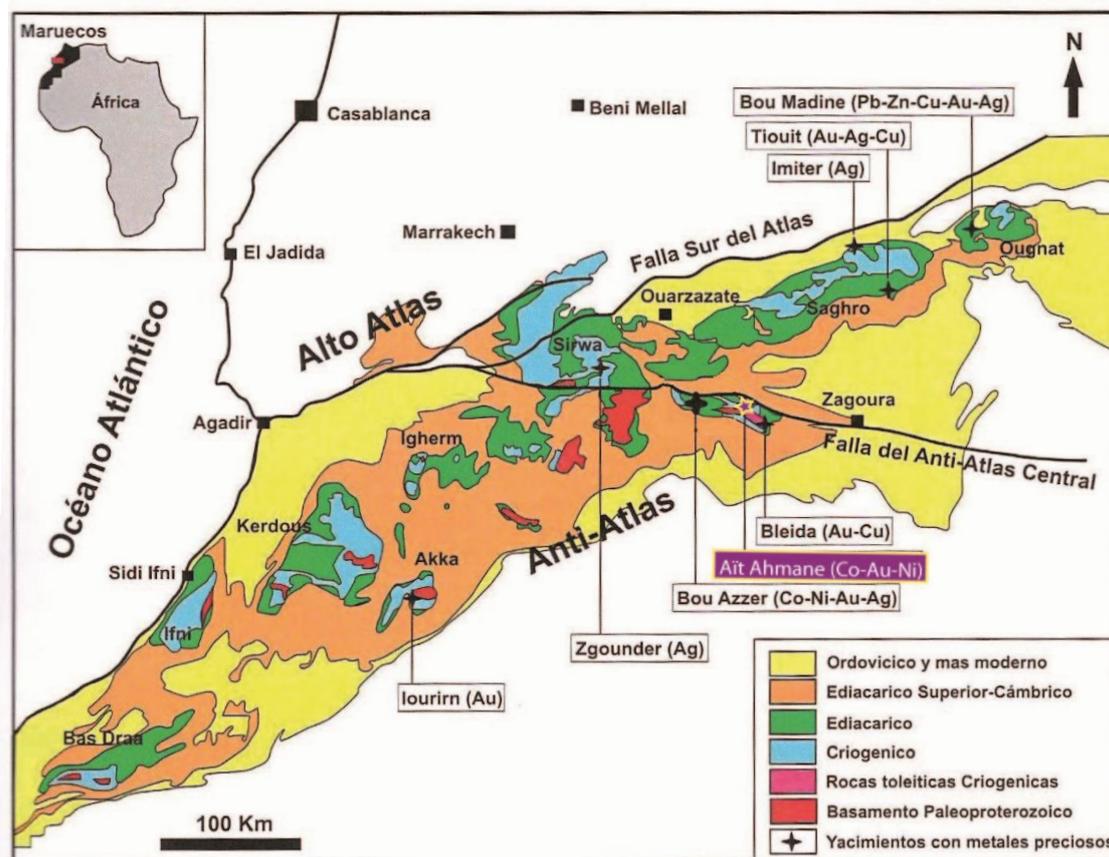


Fig. 4: Mapa geológico del macizo del Anti-Atlas Marroquí, donde se indica la zona de estudio con una estrella morada y amarilla. Modificado de Gasquet et al. (2005).

Muchos autores (Leblanc and Lancelot, 1980; Bassias et al., 1988; Leblanc and Moussine-Pouchkine, 1994; Villeneuve and Cornée, 1994; El Aouli et al., 2001; Ennih and Liégeois, 2001; Fekkak et al., 2001; Thomas et al., 2002; Piqué, 2003; Gasquet et al., 2004) consideran que el desarrollo de la orogenia Panafricana puede ser explicada por tres etapas controladas por una extensión de la corteza, seguida de compresión y ésta seguida de una segunda etapa de extensión (Fig. 5). 1) La primera etapa está relacionada con el rifting del Cratón Africano Oeste (800–690 Ma; Clauer, 1974; Hefferan et al., 2002). 2) La segunda etapa está caracterizada por el cierre de la cuenca hacia el sur, y consistió en el desarrollo sucesivo de un arco-isla y una cuenca marginal, con asociaciones de esquistos azules metamórficos (740-690) y posteriormente colisión directa del arco con el continente, obducción de ofiolitas, deformación, metamorfismo y magmatismo calco-alcalino (690-605 Ma). 3) La última, es la etapa de extensión post-

colisión (605-530 Ma) y está caracterizada por sedimentación molásica y magmatismo, el cual está seguido por el desarrollo de promontorios en la cuenca cratónica del Sahara. (Gasquet *et al.*, 2005).

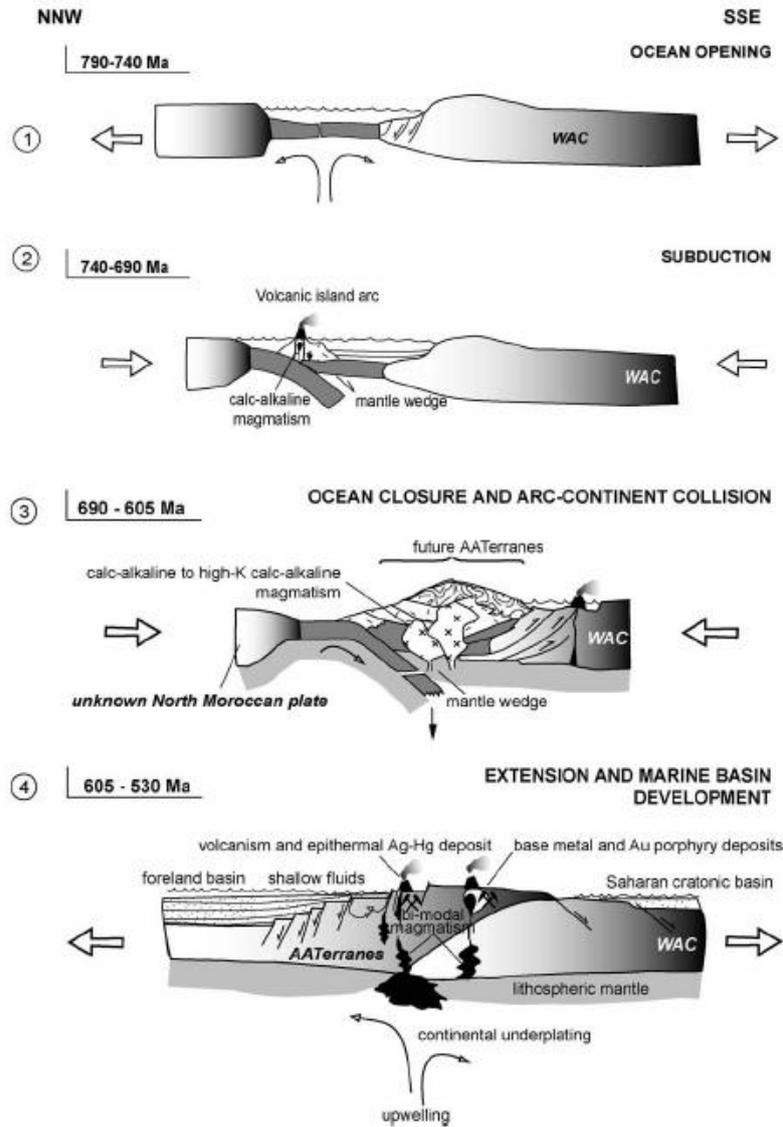


Fig. 5: Evolución geodinámica Panafricana del Anti-Atlas. WAC: Cratón Africano Oeste, NAA: Anti-Atlas norte. (Gasquet *et al.* 2005)

El Anti-Atlas está separado del Alto-Atlas y los dominios de Meseta hacia el norte por la Falla Sur del Atlas (Gasquet *et al.*, 2005). (Fig. 4)

A lo largo de la Falla Sur del Atlas y la Falla del Anti-Atlas se distribuyen varias ventanas tectónicas Precámbricas (Bas Drâa, Ifni, Kerdous, Akka, Igherm, Sirwa, Zenaga, Bou-Azzer, Saghro y Ougnat) (Gasquet *et al.*, 2005) (Fig. 4). Estas ventanas son remanentes de la sutura Panafricana (685-580 Ma) y están representadas por ofiolitas diseminadas (697±8 Ma; El Hadi *et al.*, 2010) cubiertas de forma discordante por rocas de edad Ediacárico-Cámbrico y por rocas Paleozoicas de origen sedimentario.

Se pueden reconocer dos periodos principales de actividad magmática tectonotermales, asociados con la acreción de la corteza: (i) un periodo Paleoproterozoico, correspondiente con la Orogenia Eburniense, (ii) un periodo Neoproterozoico, correspondiente a la Orogenia Panafricana. (Gasquet *et al.*, 2005).

Como Leblanc (1981) y Saquaque *et al.* (1989, 1992) señalaron, la configuración estructural de la ventana tectónica de Bou-Azzer es la más compleja del Anti-Atlas. Estratigráficamente, en la base de la columna aflora el basamento Paleoproterozoico, el cual está compuesto por esquistos, gneis y anfibolitas y ocasionalmente intruido por cuerpos graníticos. De forma discordante se superpone el Grupo Bou-Azzer, formado por sedimentos epicontinentales y rocas volcanoclásticas, así como por un complejo ofiolítico interpretado como un fragmento de la parte superior de la corteza oceánica Proterozoica, la cual fue obducida sobre el margen continental del Cratón de África Occidental. El final de la subducción y el comienzo de la obducción se ha datado entre 655 y 635 Ma (El Hadi *et al.*, 2010). El complejo ofiolítico de Bou-Azzer tiene un espesor entre 4 y 5 Km aproximadamente y está compuesto por tres unidades principales: 1) harzburgitas serpentinizadas (~2,000 m) con pequeñas cantidades de dunitas serpentinizadas y/o cloritizadas, y espinelas cromíferas diseminadas (<1% en volumen, Galán & Arai, 2007) que se localizan principalmente en la parte central y occidental de la ventana tectónica de Bou-Azzer; 2) cumulos máficos-ultramáficos (~500 m), localmente aparecen gabros laminados, multitud de diques y pillow lavas de composición básica o intermedia (espilitas y Keratófiros); 3) una secuencia volcanosedimentaria (Leblanc, 1976, 1981; Bodinier *et al.*, 1984; Thomas *et al.*, 2002). (Fig. 6)

Sobre éste Grupo se encuentra discordante i) una secuencia sedimentaria molásica débilmente metamorfizada (Fm. Tiddeline), ii) una sucesión de ignimbritas y conglomerados subhorizontales (Súpergrupo Ouarzazate), y iii) una secuencia marina carbonatada somera donde, eventualmente, intruyen sills de composición sienítica y traquítica (Grupo Taroudant) (Gasquet *et al.*, 2005; D'Lemos *et al.*, 2006). Las unidades anteriores representan un periodo de extensión, correspondiente con la última etapa de la Orogenia panafricana, con desarrollo de basamento marino (entre 605 y 530 Ma) caracterizado por varios episodios de magmatismo de composición variable, desde calco-alcalina rica en potasio a alcalina. El último episodio volcánico alcalino, intercalado con la serie sedimentaria Cámbrica, se ha datado en 530 Ma (Ducrot & Lancelot, 1977), y está relacionado con el régimen tectónico anorogénico al que estuvo sometido el Anti-Atlas en ese momento (Gasquet *et al.*, 2005). (Fig. 6)

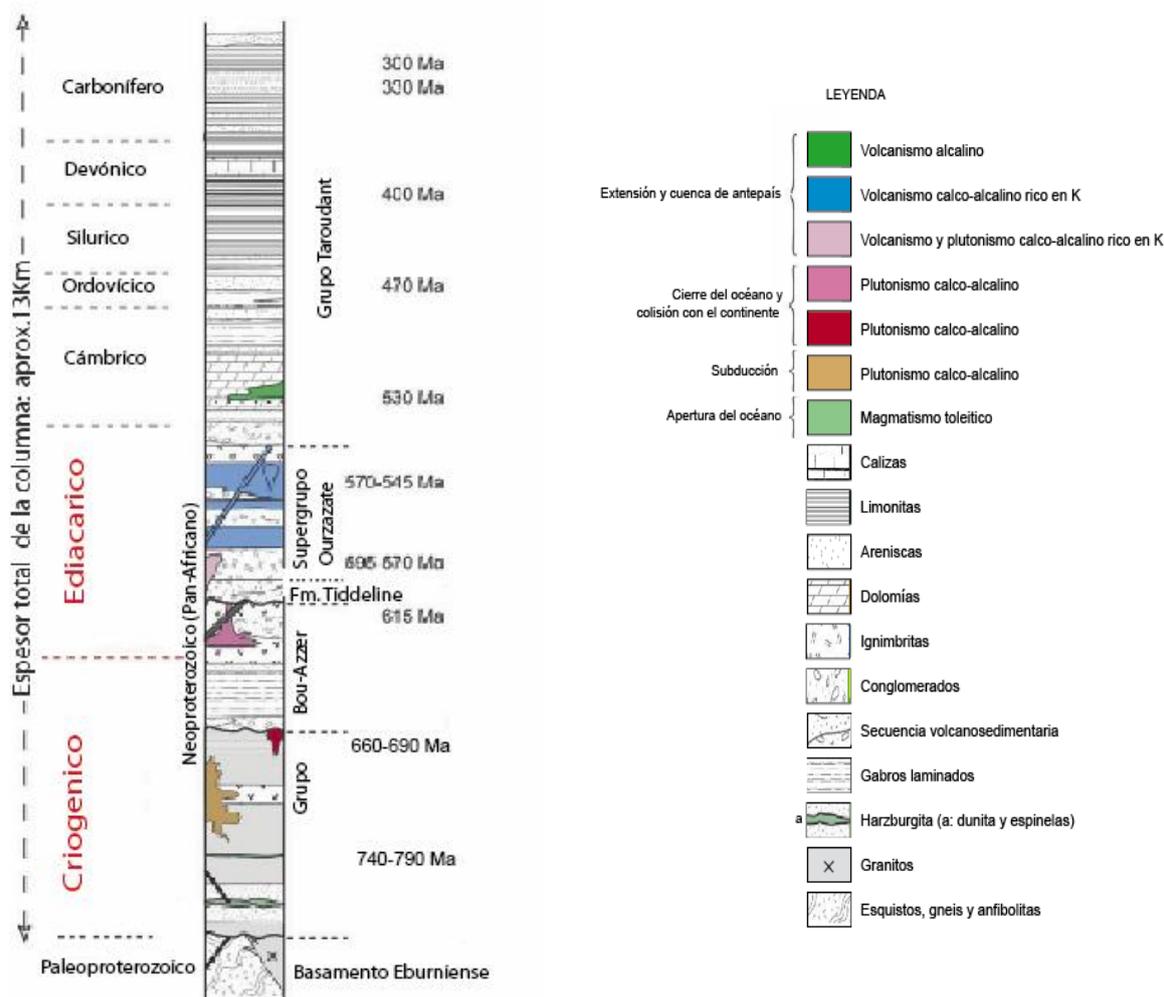


Fig. 6: Columna estratigráfica de la ventana tectónica de Bou-Azzer. Modificado de Gasquet et al. (2005).

La reactivación de las principales fallas generadas en la Orogenia Eburniense y en la Orogenia Panafricana durante la Orogenia Varisca promovieron la inyección de diques félsicos (470 y 400 Ma; Huch, 1988) seguidos de una actividad hidrotermal (330 y 300 Ma; Leblanc, 1975a).

La edad en que se formó la mineralización en el distrito de Bou-Azzer, es aun controvertido, ya que las edades propuestas por varios autores oscilan entre 685 y 215 Ma. Leblanc (1981) propuso un modelo multietapa para la formación de la mena, empezando con un evento Panafricano tardío (~685-580 Ma) seguido de una removilización durante el Hercínico. Ledent (1960) determinó una edad de 240 ± 10 Ma (Pb-Pb) para la mineralización de brannerita, mientras que Dolansky (2007) determinó una edad de 383 ± 7 a 257 ± 8 Ma para éste mismo mineral incluido en Skutterudita. Oberthür *et al.* (2009) estima la edad de la mineralización de Co-Ni-As-(Au) del distrito de Bou-Azzer en 310 ± 5 Ma usando carbonatos y brannerita coexistiendo con molybdenita. Sin embargo, En-Naciri *et al.* (1996) determina una edad (U-Pb, medido con SIMS) de 550 Ma para la brannerita.

3.2- Yacimiento de Aït-Ahmane:

El yacimiento de Aït-Ahmane está situado en el extremo este del distrito de Bou-Azzer, a unos 40 Km del centro minero (Fig. 3). Este yacimiento está caracterizado por la secuencia ofiolítica más completa a escala de distrito, con un gran desarrollo de rocas básicas y ultrabásicas. (En-Naciri, 1995). (Fig. 7)

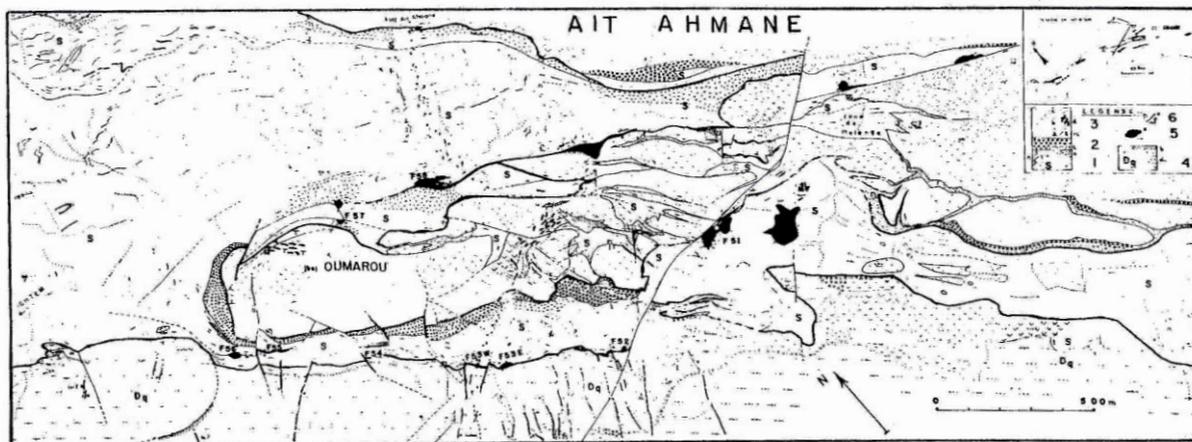


Fig. 7: Cuadro geológico de Aït Ahmane. 1: serpentinitas (S), en ocasiones talquitizadas (t), con filones (r) de rocas básicas, de dioritas más o menos cuarzosas. 2: acumulados ultrabásicos a menudo aplastados y con talco (t). 3: acumulado básicos (gabros rubanés) con (th) filones de cuarzo albita, (b) microgabros con zonas ricas en diques (d) de diabasas y Keratofiros, (c) diabasas. 4: diorita cuarzosa (Dq) con brechas magmáticas (b) con contacto de rocas básicas y (d) filones con las serpentinitas o granofírica con las diabasas (Jbel Oumarou). 5: lentejones de calcita y cuarzo, a veces mineralizado en arseniuros de Co-Ni. 6: filones de cuarzo (Q) y carbonatos (QC) a veces de dolomita rosa (dol) y filones de doleritas (β). (M. Leblanc, 1975)

Las principales rocas afectadas por la mineralización son, serpentinitas, cumulos ultrabásicos, rocas básicas y dioritas cuarzosas.

Las serpentinitas que afloran en el sector de Aït-Ahmane corresponden con el extremo sur de una banda de serpentinitas, desarrollada a lo largo de la dirección WNW-ESE, de más de 7 Km de largo y de 1 a 1,5 Km de ancho. Hacia el este estas serpentinitas solo aparecen localmente como pequeñas franjas (50 a 500 m de ancho y 0,3 a 3 Km de largo), ya que desaparecen debajo de materiales básicos y ultrabásicos. Estas serpentinitas presentan al norte del sector contactos tectónicos con los cumulos básicos y al sur con las dioritas cuarzosas. Los bordes de las serpentinitas pueden estar carbonatados, cloritizados o con talco (En-Naciri, 1995). Los cumulos ultrabásicos, constituidos por piroxenitas, wherlitas y dunitas, afloran entre las serpentinitas y los gabros. Los afloramientos de rocas básicas muestran una sucesión de facies de base a techo que empieza con una alternancia de gabros y gabros masivos, intersectado por sills de diabasas y por diques de microgabros, diabasas y dioritas cuarzosas. Por encima hay microgabros que pasan progresivamente a diabasas y finalmente diabasas. Las dioritas cuarzosas afloran al sur del sector y en ellas encajan los filones de cuarzo, carbonatos y arseniuros. (En-Naciri, 1995). Saquaque *et al.* (1989b), interpreta estas dioritas como una intrusión de dirección N110-120, emplazada durante la principal deformación Panafricana.

En la mineralización de Aït-Ahmane se pueden diferenciar dos tipos de morfologías, 1) filonianas, encajadas en las dioritas cuarzosas o en los microgabros. Estos están mineralizados a unas pocas decenas de metros del contacto con las serpentinitas y presentan potencias variables entre 0,1 y 1 m. 2) bolsadas, dentro de las lenticulas calcificadas y alargadas paralelamente a los bordes de las serpentinitas. Tienen potencias entre 10 y 70 m con 20 a 100 m de largo y reconocidos a 80 m de profundidad, (En-Naciri, 1995).

4- METODOLOGÍA

Las muestras utilizadas para el estudio del yacimiento de Ait-Ahmane fueron cedidas por el Dr. Leblanc, el cual las recogió a distintas profundidades y zonas del yacimiento durante la realización de su doctorado. Después de revisar las características descritas por el Dr. Leblanc, de las 20 muestras se utilizaron las 16 más representativas para estudiar la mineralización. Para ello se enviaron a los servicios de preparación de muestras de la Universidad de Granada para que se hicieran láminas delgado-pulidas de cada roca.

Estas láminas se observaron con el microscopio de luz reflejada y transmitida. Posteriormente las muestras que nos daban más información se estudiaron mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y de emisión de campo (FESEM) y finalmente se analizaron mediante microsonda electrónica en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona para el análisis preciso de los minerales.

Todos los datos obtenidos fueron tratados con un programa informático.

4.1- Microscopio de luz reflejada y transmitida:

Las 16 láminas delgado-pulidas se estudiaron con un microscopio doble Olympus BX41 TRF. Con luz reflejada se pudieron identificar los minerales principales, los accesorios y la ganga, y establecer las relaciones texturales entre unos y otros e inferir su secuencia paragenética.

Este microscopio lleva incorporada una cámara fotográfica (Fig. 8) conectada a un ordenador, por lo que fue posible hacer fotografías de los minerales y exportarlas al ordenador con el programa Cam2Com.

Fig. 8: Microscopio doble, de luz reflejada y transmitida con cámara fotográfica incorporada. Área de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Zaragoza.



4.2- Microscopio electrónico de Barrido (SEM) y microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM):

Mediante imágenes de electrones retrodispersados (BSE) con grandes aumentos y análisis semicuantitativos, se pudieron identificar con mayor precisión que con el microscopio óptico aquellos minerales que, por formar parte de soluciones sólidas, es casi imposible determinar a qué parte del sistema binario pertenecen. Además se identificaron también zonaciones composicionales y relaciones texturales que no se observan en el microscopio óptico.

El microscopio electrónico de Barrido (SEM) utilizado ha sido un JEOL JSM-6400 perteneciente a los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza (Fig. 9), que presenta una resolución de hasta 3,5nm con voltajes de aceleración de 0,2 a 40 kV. El filamento es de Wolframio. Lleva acoplado un sistema computerizado de Análisis de Energía de Rayos X dispersados INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments con resolución en energía de 133 eV a 5.9 KeV. Las láminas, recubiertas con grafito, fueron estudiadas con voltaje de 20kV.



Fig. 9: JEOL JSM-6400 de la Universidad de Zaragoza.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizado ha sido un Carl Zeiss MERLINTM perteneciente a los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza (Fig. 10), con una resolución espacial de hasta 0,8nm, con voltajes de aceleración entre 0,02 y 30kV. Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente. Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna (in-lens). Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV. Las láminas fueron recubiertas con grafito. Debido a que los elementos de las fases estudiadas tienen pesos atómicos muy parecidos unos con otros, para poder aumentar los contrastes entre las diferentes fases se ha utilizado una distancia de trabajo entre 3,3mm y 4mm y un voltaje de 25kV.



Fig. 10: Carl Zeiss MERLINTM de la Universidad de Zaragoza.

De estos dos microscopios el más utilizado fue el FESEM debido a sus mejores prestaciones y su mayor resolución en las imágenes.

4.3- Microsonda electrónica (EPMA):

Con la microsonda electrónica se ha podido establecer las composiciones químicas de los diferentes minerales encontrados con una mayor precisión que con el FESEM, ya que alcanza límites de detección de 0,1% y así establecer sus fórmulas estructurales.

La microsonda electrónica utilizada ha sido la CAMEBAX XS-50 (Fig. 11), del Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona. Los microanálisis se realizan mediante rayos X con sonda de electrones (EPMA) por espectrometría de rayos X dispersiva en longitud de onda (WDS) y/o energía (EDS). Las láminas fueron recubiertas con carbono.



Fig. 11: CAMEBAX XS-50, del Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona.

Para poder cubrir todo el espectro de composiciones de los sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros de Aït-Ahmane se analizaron los siguientes elementos, S, As, Fe, Co, Ni, Mo, Sb, Bi, Zn, Cu, Ag, Au, que es la rutina analítica para sulfuros y sulfoarseniuros. El voltaje de aceleración utilizado fue de 20kV, con una corriente de sonda de 20nA. (Tabla 1).

Elemento	Patrón	Línea	crystal
S	FeS ₂	K α	PET
As	GaAs	L β	PET
Fe	FeS ₂	K α	LIF
Co	Co	K α	LIF
Ni	NiO	K α	LIF
Mo	Mo	K α	PET
Sb	InSb	L β	PET
Bi	Bi ₂ S ₃	L α	LIF
Zn	(Zn,Fe)S	K α	LIF
Cu	CuFeS ₂	K α	LIF
Ag	Ag ₂ S	K α	PET
Au	AuTe ₂	L α	LIF

Tabla 1: Rutina analítica empleada para cada elemento analizado por microsonda electrónica.

En el ANEXO se presentan las tablas con los resultados de los análisis para cada mineral.

4.4- Tratamiento de datos y fotografías:

Los análisis obtenidos con la microsonda electrónica para las diferentes fases analizadas, fueron tratados con el programa de ordenador MINPET, versión 2.02. Este programa, además de realizar los clásicos gráficos composicionales binarios y ternarios, cuenta con un paquete estadístico que ha permitido calcular diferentes variables (máximos, mínimos, medias y desviación estándar), y determinar los factores de correlación entre los diferentes elementos de cada mineral.

Las fotos obtenidas con los diferentes microscopios se han tratado con el programa de ordenador SOFTWARE COREL GRAPHIC SUITE.

5- RESULTADOS

5.1- Asociación mineral:

En el yacimiento de Aït-Ahmane las principales asociaciones minerales están constituidas por sulfoarseniuros, diarseniuros y triarseniuros de Co-Fe-Ni, junto a fases minoritarias constituidas por sulfuros y sulfosales de Bi, Mo, Zn, Ni, Cr, Cu, Ag y Au.

En la tabla 2 se presentan los minerales identificados en el yacimiento junto con su composición química general.

Sulfoarseniuros (Co, Ni, Fe)AsS	
Alloclasita (All)	(Co,Fe)AsS
Arsenopirita (Apy)	FeAsS
Miembros de la solución sólida Cobaltita-Gersdorffita (CG)	(Co,Ni)AsS
Diarseniuros (Co, Ni, Fe) As ₂	
Rammelsbergita (Ram)	NiAs ₂
Safflorita (Saf)	CoAs ₂
Löllingita (Lo)	FeAs ₂
Miembros de la solución sólida Rammelsbergita-Safflorita (RS)	(Ni,Co)As ₂
Miembros de la solución sólida Safflorita-Löllingita (SL)	(Co,Fe)As ₂
Miembros de la solución sólida Rammelsbergita-Löllingita (RL)	(Fe, Ni)As ₂
Miembros de la solución sólida Rammelsbergita-Safflorita-Löllingita (RSL)	(Ni,Co,Fe)As ₂
Triarseniuros (Co, Ni, Fe) As ₃	
Skutterudita (Sk)	(Co,Ni)As ₃
Fases minoritarias	
Bismutinita	Bi ₂ S ₃
Calcopirita (Cpy)	CuFeS ₂
Esfalerita (Sf)	ZnS
Galena (Gn)	PbS
Matildita (Mat)	AgBiS ₂
Molibdenita (Mo)	MoS ₂
Pavonita (Pav)	(Ag,Cu)(Bi,Pb) ₃ S ₅
Pirita (Py)	FeS ₂
Wittichenita (Wit)	Cu ₃ BiS ₃
Niquelina (Niq)	NiAs
Cromita (Cro)	FeCr ₂ O ₄
Oro nativo	Au

Tabla 2: Minerales encontrados en Aït Ahmane junto con su composición química correspondiente.

Se han identificado 4 estados de mineralización. En el estado I, del cual quedan pocas evidencias, precipitó skutterudita (Sk I) y calcita. Tras una etapa de fracturación comenzó el estado II con la precipitación de Rammelsbergita (Ram) junto con miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS), seguida (¿o coetáneamente?) por miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita

(RSL), miembros de la solución sólida rammelsbergita-löllingita (RL), safflorita (Saf), junto con niquelina (Niq), miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG) y calcita. Durante el estado II se produjo la precipitación de skutterudita (Sk II) y dolomita. El estado III comenzó con la precipitación de cristales zonados de safflorita-löllingita (SL), seguidos por arsenopirita (Apy), alloclasita (All), una nueva generación de skutterudita (Sk III) y, finalmente löllingita (Lo). Mucho más tarde en el tiempo, y coincidiendo con una etapa de fluidos mineralizadores que dio lugar a una mineralización rica en Cu común a la mayor parte de los yacimientos del distrito de Bou-Azzer, precipitaron sulfuros y sulfosales (Cpy, Py, Sf-Gn-Mo-Bis-Mat-Pav-Witt y Au nativo). Esta secuencia paragenética se muestra en la figura 12.

	Estado I	Estado II	Estado II I	Estado IV
Sk I	■			
Cal	■			
Ram +RS		■		
RSL+RL+Saf		■		
Niq		■		
CG		■		
Dol		■		
Sk II			■	
Dol			■	
SL				■
Apy				■
All				■
Sk III				■
Lo				■
Dol				■

Fig. 12: Secuencia paragenética del yacimiento de Aït-Ahmane. Símbolos: Sk I: skutterudita I; Cal: calcita; Ram: rammelsbergita; RS: miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita; RSL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita; RL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-löllingita; Saf: safflorita; Niq: niquelina; CG: miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita; Dol: dolomita; Sk II: skutterudita II; Dol: dolomita; SL: miembros de la solución sólida safflorita-löllingita; Apy: arsenopirita; All: alloclasita; Sk III: skutterudita III; Lo: löllingita.

5.2- Mineralogía, petrología y química mineral:

5.2.1 Estado I:

En este estado la skutterudita I (Sk I) es una fase minoritaria, ya que ha sido reabsorbida en su mayor parte por la skutterudita II (Sk II). Además, también se encuentra parcialmente reemplazada por masas de agregados de cristales pertenecientes a la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita (RSL) junto con la solución

sólida rammelsbergita-löllingita (RL) y safflorita (Saf). Estos cristales a su vez han sido parcialmente englobados por calcita. Y en el contacto entre estas fases y la Sk II crecieron pequeños cristales de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG) (Fig. 13A).

Triarseniuros:

En el estado I, la skutterudita I es una fase minoritaria, ya que ha sido reemplazada y/o reabsorbida por fases minerales posteriores. Se puede presentar como pequeños cristales idiomorfos finamente zonados por variaciones en el contenido en S (Fig. 13A y B) o como cristales con evidentes signos de disolución a favor de planos de crecimiento (Fig. 13C y D). Estos planos fueron posteriormente rellenos por calcita.

Además de los altos contenidos en S (hasta 2,42% en peso) se caracteriza por contenidos bajos en Ni (como máximo de 1,56% en peso) y altos de Fe (hasta 2,35% en peso). Su fórmula química es $(\text{Co}_{0.86-0.92}\text{Ni}_{0.03-0.08}\text{Fe}_{0.06-0.11})\text{As}_{2.77-2.90}\text{S}_{0.08-0.22}$ (ANEXO, tabla 1), existiendo una sustitución de Co por Fe y Ni y de As por S. (Fig. 14A y B). El S muestra una fuerte correlación negativa con el As ($R = -0.95$).

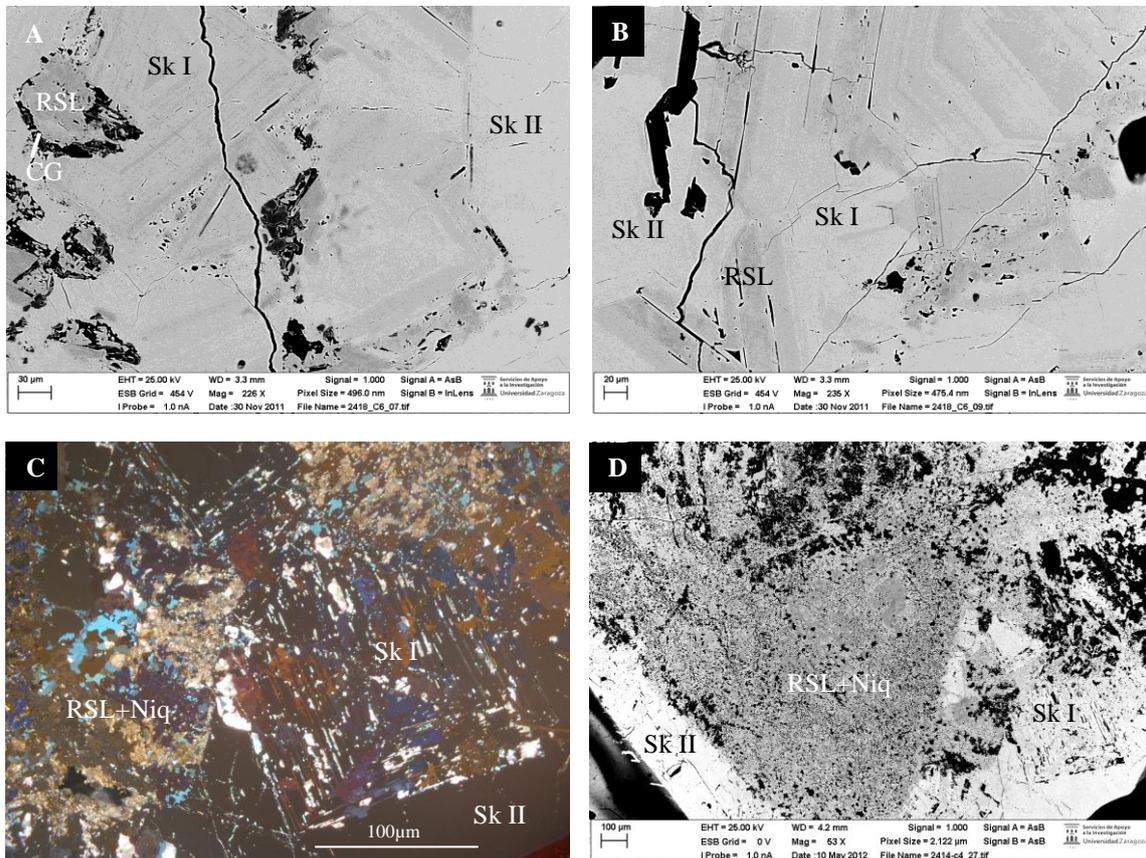


Fig. 13: Imágenes de FESEM a excepción de la C que es de microscopía de luz reflejada en nicóles cruzados. A) La Sk I está reemplazada por cristales de RSL y englobados ambos por Sk II. Entre los cristales de RSL y los de Sk I aparecen los cristales de CG. B) La RSL está en las bandas de crecimiento de la Sk I. C y D) RSL y Niq reemplazando a la Sk I y todo rodeado por la Sk II. Símbolos: Sk I: skutterudita I, RSL: cristales de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita, Niq: niquelita, Sk II: skutterudita II, CG: cristales de la solución sólida cobaltita-gersdorffita.

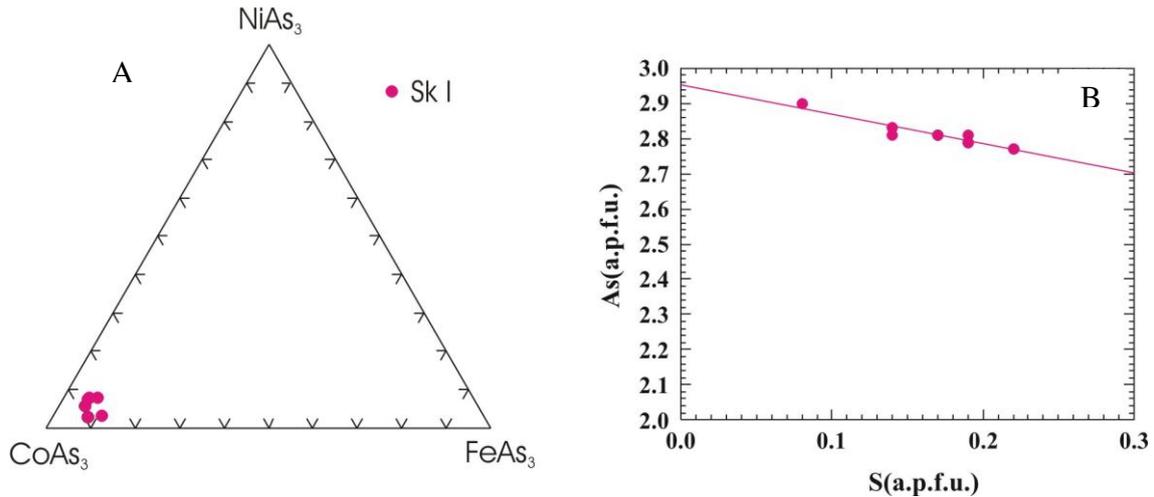


Fig. 14: A) Diagrama triangular en el cual quedan representadas las skutteruditas I (Sk I). B) Diagrama binario de As (a.p.f.u.) frente a S (a.p.f.u.).

5.2.2 Estado II:

En este segundo estado la secuencia de cristalización comienza con la formación de diarseniuros, seguido por arseniuros y sulfoarseniuros. Esto indica una disminución continua de la fugacidad de arsénico. En ocasiones los cristales de Sk I son reemplazados por masas compuestas por intercrecimientos de RSL y niquelita (Ni₃) (Fig. 13C y D). Todas estas fases son englobadas por grandes cristales no zonados de skutterudita del estado III (Fig. 13).

Diarseniuros:

La rammelsbergita (Ram) se presenta en forma de agregados masivos, exhibiendo una zonación de forma parcheada debido a la sustitución de Ni por Co, las zonas oscuras en las imágenes de FESEM indican alto contenido en cobalto (Fig. 15). En ocasiones, la Ram forma grandes masas, de escala centimétrica, muy fracturada y exhibiendo colores de anisotropía en tonos púrpura, azul y marrón, y presentando maclas lamelares muy pronunciadas o maclas polisintéticas orientadas en dos direcciones, que se cruzan aproximadamente a 90° (Fig. 15). Estas maclas complejas sugieren que, al menos parte de la rammelsbergita masiva se formó por inversión de krutovita previa. Esta conclusión coincide con los resultados de Gervilla *et al.* (2012) para el yacimiento de Aghbar, pero difiere de las observaciones de En-Naciri (1995), ya que indica la existencia de polimorfo de pararammelsbergita, de baja temperatura en otros depósitos del distrito de Bou Azzer. En algunas muestras la rammelsbergita puede aparecer como restos de cristales euédricos en agregados, de tamaños entre 10 y 100 μm o como pequeños parches (de 70 a 550 μm), todos ellos con signos de disolución y parcialmente reemplazados, recrecidos o intercrecidos por otros sulfoarseniuros.

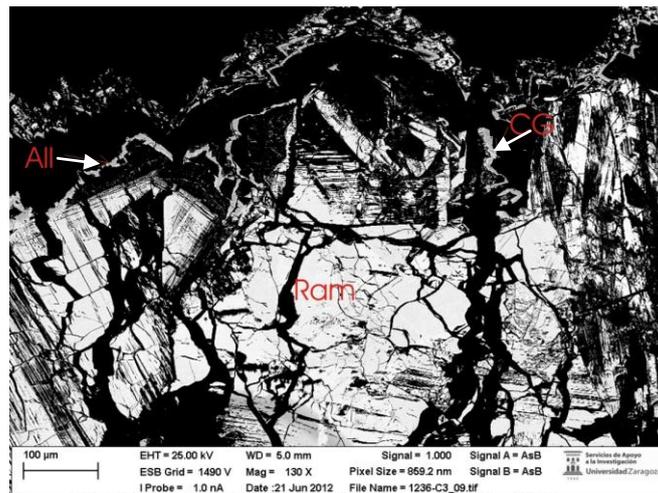


Fig. 15: Imagen de FESEM en la que se observa la macla polisintética a 90° en la rammelsbergita (Ram), que indicaría que fue Krutovita. También hay alloclacita (All) y miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG) que la van reemplazando.

Este diarseniuro muestra una composición química: $(\text{Ni}_{0.68-0.95}\text{Co}_{0.06-0.25}\text{Fe}_{0.04})\text{As}_{1.69-1.89}\text{S}_{0.1-0.31}$, de forma que existe una sustitución muy limitada de Co por Ni (ANEXO, Tabla 2, Fig. 16). Gervilla *et al.* sugiere una nomenclatura a seguir en la cual a la que tiene contenidos menores del 5% en peso de cobalto se le denomina rammelsbergita y a la que tiene contenidos en Co mayores del 5%, miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS), por lo que aquí tendríamos una mezcla de las dos. Estos datos son similares a los obtenidos por En-Naciri (1995) y Ahmed *et al.* (2009) en otros depósitos de Bou-Azzer y diferentes a los datos recopilados por Dolanski (2007) en el yacimiento de Aghbar, que reflejan variaciones químicas más limitadas.

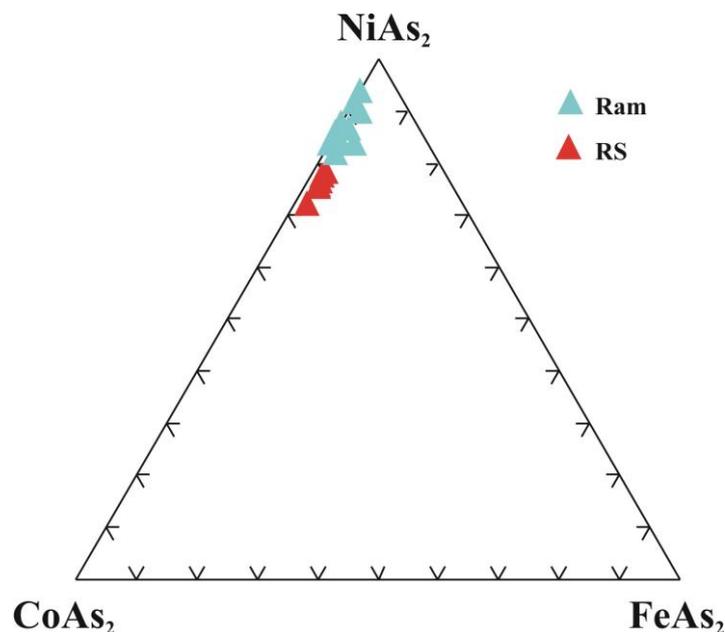


Fig. 16: diagrama triangular en el que se representan los datos de rammelsbergita (Ram) junto con los datos de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS).

Se incluyen aquí miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita (RSL) junto con miembros de la solución sólida rammelsbergita-löllingita (RL) y junto con safflorita (Saf). Los cristales de RSL se presentan como pequeñas masas de agregados reemplazando, como ya se ha comentado, a la Sk I. Exhiben colores de anisotropía en tonos púrpura, azul y marrón. Estos agregados muestran signos de disolución y presentan una gran porosidad (Fig. 17), sobre todo cuando están siendo reabsorbidos por la Sk II. Únicamente en este caso, estas masas de RSL se encuentran entremezcladas con pequeñas masas de RL y safflorita (Fig. 17).

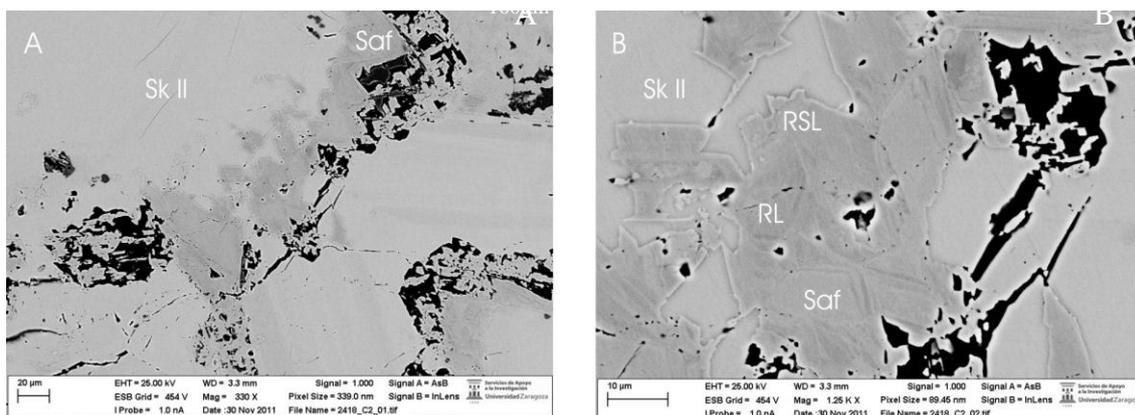


Fig. 17: Imágenes de microscopio de luz reflejada. A) En nicotinos cruzados se pueden observar los colores de anisotropía tan variados de las RSL en contraste con la Sk I que es isotrópica. B) En nicotinos paralelos se ve la gran porosidad de las masas de RSL. Símbolos: RSL: cristales de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita, SkI: skutterudita del estado I.

A partir de los análisis de microsonda electrónica se ha obtenido la composición de estas fases minerales, la RSL se caracteriza por abarcar un amplio rango de valores (ANEXO, tabla 3). Contiene una elevada concentración en Ni, Fe y Co, con valores de hasta 10,74% en peso en Ni, 16,68% en peso en Fe y 13,98% en peso de Co, y con altos contenidos en S, con máximo de 2,73% en peso. Sus composiciones son: $(\text{Fe}_{0.21-0.60}\text{Co}_{0.16-0.50}\text{Ni}_{0.22-0.38})\text{As}_{1.79-2.01}\text{S}_{0-0.18}$ (Fig. 18A, ANEXO, tabla 3). Existe una pequeña sustitución de As por S. El Fe muestra una ligera correlación negativa tanto con el Ni como con el Co (Fig. 18B y C), sin embargo este elemento muestra una correlación positiva con el S ($R=0.68$) (Fig. 18D). La composición química de la RL es $(\text{Fe}_{0.58-0.84}\text{Ni}_{0.12-0.37}\text{Co}_{0.06-0.16})\text{As}_{1.93-1.97}\text{S}_{0.02-0.04}$ (Fig. 18A ANEXO, tabla 4), y el Fe muestra una ligera correlación negativa con el Co (Fig. 18D) y una fuerte correlación negativa con el S, $R=-0.88$ y con el Ni ($R=-0.95$) (Fig. 18B y C). La composición química de la safflorita es $(\text{Fe}_{0.08-0.14}\text{Ni}_{0-0.12}\text{Co}_{0.87-0.93})\text{As}_{1.81-1.97}\text{S}_{0.02-0.16}$ (Fig. 18A ANEXO, tabla 5), y el Fe muestra una fuerte correlación negativa con S, con el Co y con el Ni (Fig. 18B, C, D).

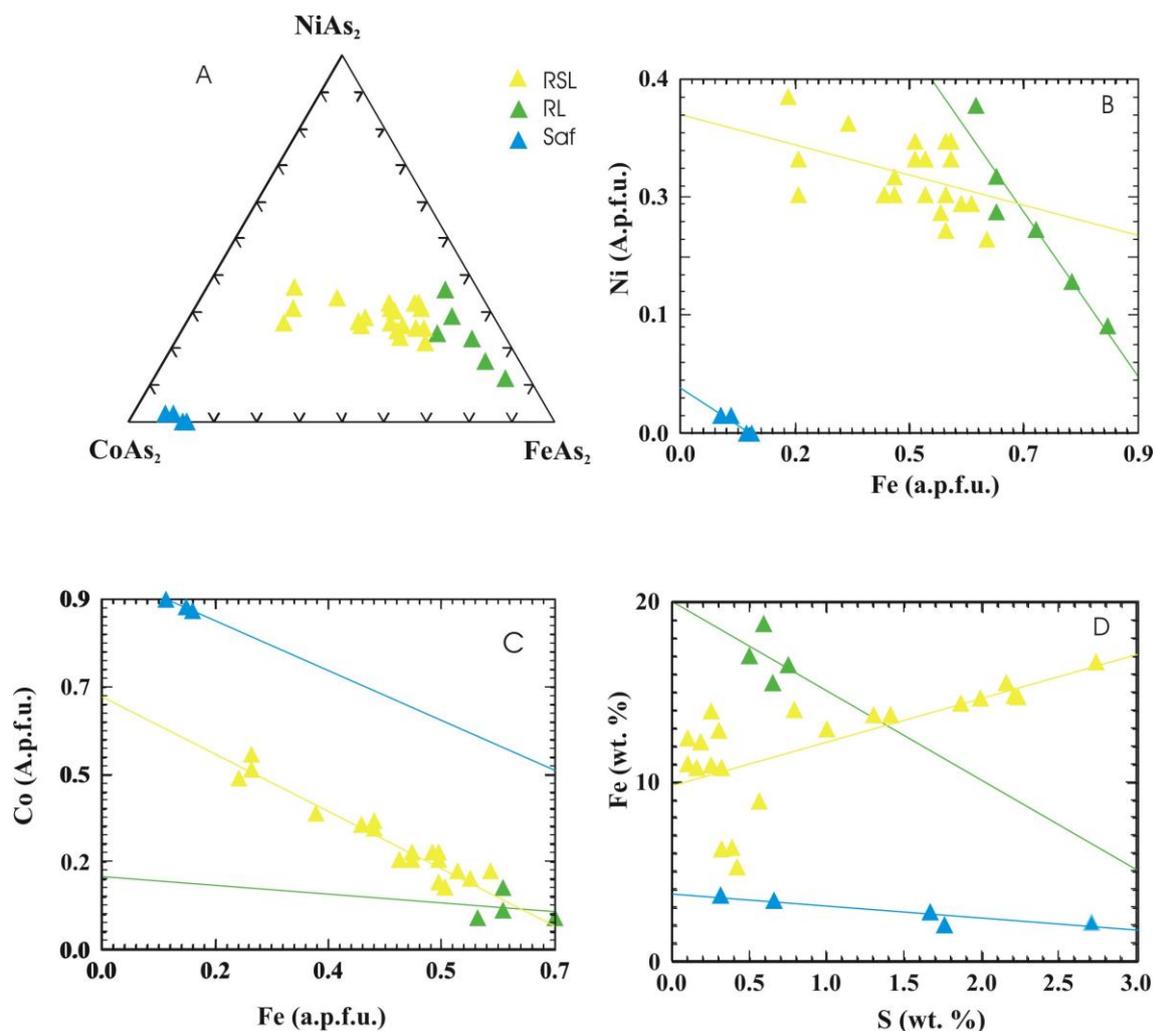


Fig. 18: A) Representación de las RSL, las RL y las Saf en un diagrama ternario. B y C) Diagrama binario en el que se muestra la correlación entre NiAs_2 y FeAs_2 y CoAs_2 y FeAs_2 . D) Diagrama binario de Fe frente a S en % en peso. Símbolos; RSL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita (RSL); RL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-löllingita (RL); Saf: safflorita.

Arseniuros:

La niquelina (Ni_2As) es uno de los arseniuros de Ni más comunes en el distrito de Bou Azzer, especialmente en el yacimiento de Aït-Ahmane (Ahmen *et al.* 2009b). Se presenta como masas de color amarillo en nicols paralelos y con colores de anisotropía en tonos azul-verdoso. Estas masas precipitan fundamentalmente junto con cristales de RSL (Fig. 19). La composición química de esta fase mineral obtenida por microsonda electrónica es estequiométrica (NiAs).

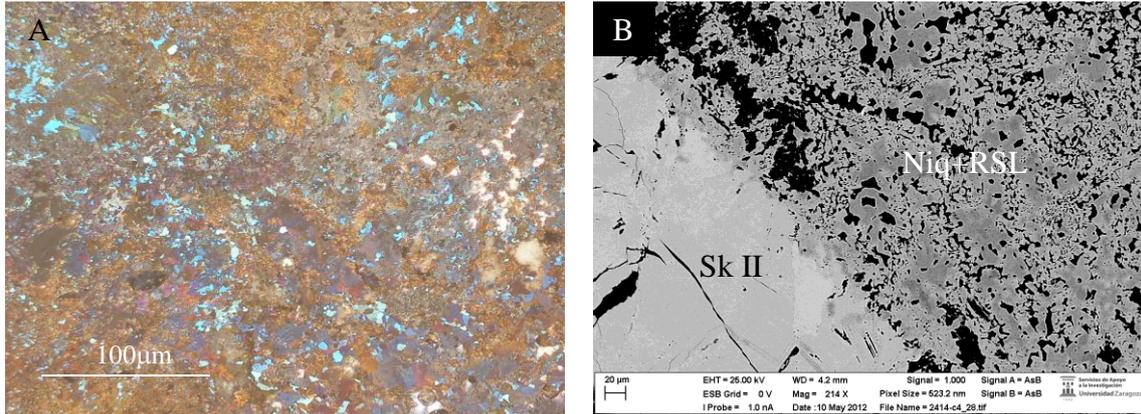


Fig. 19: Imagen de microscopía de luz reflejada en nicols cruzados (A) e imagen de FESEM (B). A) *Niq+Sf*, se pueden apreciar muy bien los colores de anisotropía azul-verdosos de la *Niq*. B) *Niq+RSL* junto con la *Sk II* que precipita después. Símbolos: *Niq*: niquelina, *RSL*: solución sólida Rammelsbergita-safflorita-lollingita, *Sk II*: Skutterudita II.

Sulfoarseniuros:

Los miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG) aparecen, bien como pequeños cristales idiomorfos (Fig. 20A) en huecos en el contacto entre los de RSL y Sk I, o como grandes masas, formados por cristales idiomorfos, grandes, y muchos de ellos con el núcleo parcialmente disuelto (Fig. 20C). Se reconocen por microscopio de luz reflejada por sus tonos rosados, sobre todo en contacto con Sk I, y por ser isótopos. Presentan una zonación con los bordes más ricos en Ni. Algunas CG quedan englobadas por las Sk II (Fig. 20B), Estos datos coinciden con los obtenidos por Gervilla *et al.* (2012). Son a estas dos fases a las que se le asocia el oro (Fig. 20D). Estos resultados coinciden con los aportados por Ahmed *et al.* (2009), el cual indica que el oro se asocia a las fases ricas en Co, también indica que se asocia a los minerales ricos en Ni, en concreto a la niquelina, pero esto no se ha encontrado en nuestras muestras.

Las CG presentan altos contenidos en Co, con un mínimo de 14,23% en peso y un máximo de 25,3% en peso, mientras que de los valores de Ni son menores, con un mínimo de 8,06 y un máximo de 17,43% en peso. Existe una pequeña sustitución de Ni y Co por Fe, hasta 2,63% en peso. Su composición química es $(\text{Co}_{0.42-0.51}\text{Ni}_{0.40-0.53}\text{Fe}_{0.01})\text{As}_{1.17-1.26}\text{S}_{0.73-0.84}$ (ANEXO, tabla 6, (Fig. 21). El Ni presenta una correlación positiva con el As ($R=0.96$) y negativa con el S ($R=-0.96$).

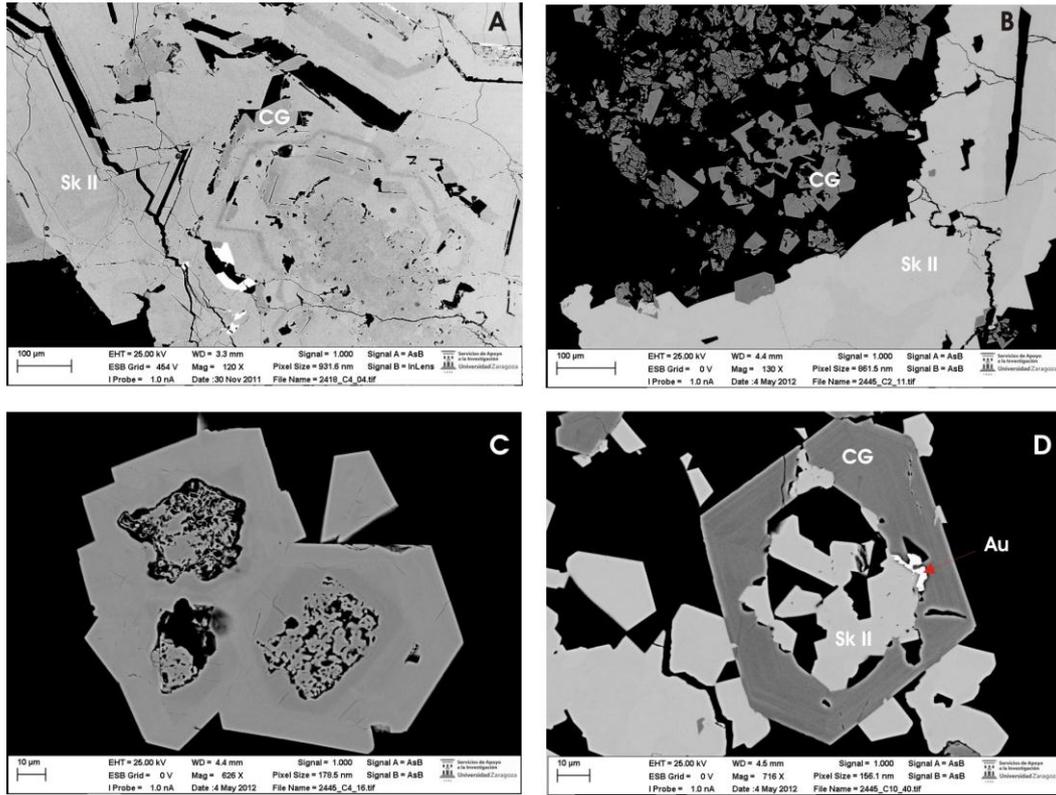


Fig. 20: Imágenes de FESEM. A) CG idiomorfa en huecos entre la Sk II. B) CG alterada englobadas por Sk II. C) CG con el núcleo alterado. D) Au en el contacto entre CG y SKII. Símbolos: CG: Solución sólida cobaltita- gersdorffita, Sk II: Skutterudita II, Au: Oro.

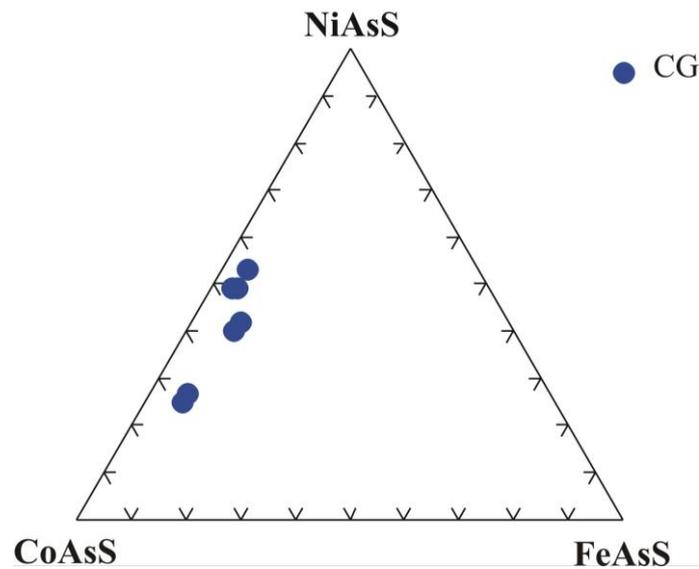


Fig. 21: Diagrama triangular de las CG, en el cual se ve esa pequeña sustitución por Fe.

5.2.3 Estado III:

En el estado III, se produce la precipitación de skutterudita (Sk II) y dolomita.

La skutterudita II se presenta como cristales idiomorfos o como grandes masas que engloban a las fases anteriores. (Fig. 13A y B). Como anteriormente se ha mencionado, el oro se asocia con esta fase, siendo éste de tamaño mayor que el encontrado en los cristales de CG, ya que en estos es de pocas micras mientras que el que se encuentra en esta fase es de hasta $10\mu\text{m}$ (Fig. 22A y B). El oro se diferencia por su color amarillo intenso en nicoles paralelos.

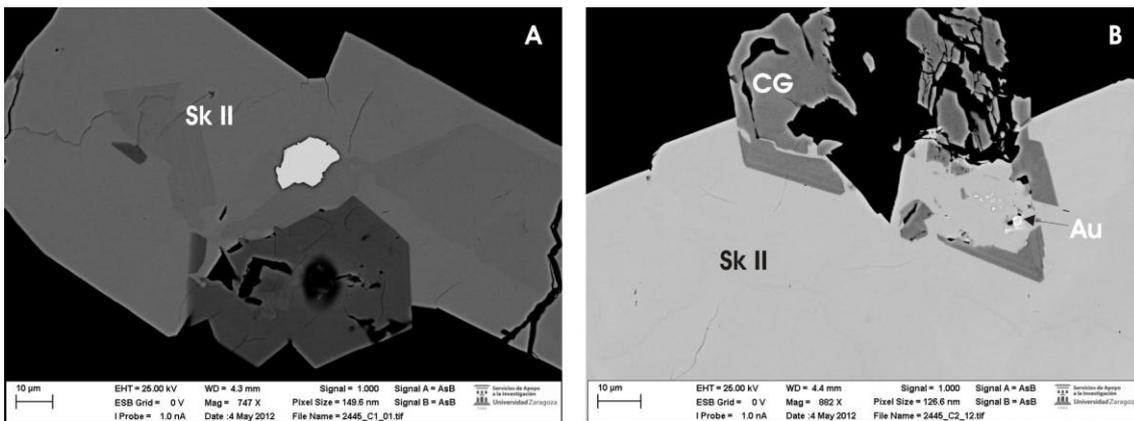


Fig. 22: Imágenes de FESEM. A) Sk II englobando a CG y Au. C) Restos de RSL, Saf y RL dentro de SkII.. Símbolos: Sk II: skutterudita II, RSL: solución sólida rammelsbergita-safflorita-löllingita, Saf: safflorita, RL: solución sólida rammelsbergita-löllingita, CG: Solución sólida cobaltita- gersdorffita, Au: oro.

La composición de esta Sk difiere claramente de la Sk I al tener proporciones menores de S, como máximo de 1,3% en peso frente a la Sk I con valores de 2,42% en peso, y contenidos mucho más altos en Fe y Ni, con máximos de 5,33% en peso frente a 2,35% en peso de la Sk I y 5,43% en peso frente a 1,56% en peso de la Sk I respectivamente (ANEXO, tabla 7). La composición química es: $(\text{Co}_{0.51-0.86}\text{Fe}_{0.08-0.28}\text{Ni}_{0.03-0.25})\text{As}_{2.86-3.00}\text{S}_{0.03-0.11}$ (Fig. 23). El As presenta una correlación negativa con el S ($R = -0.9$).

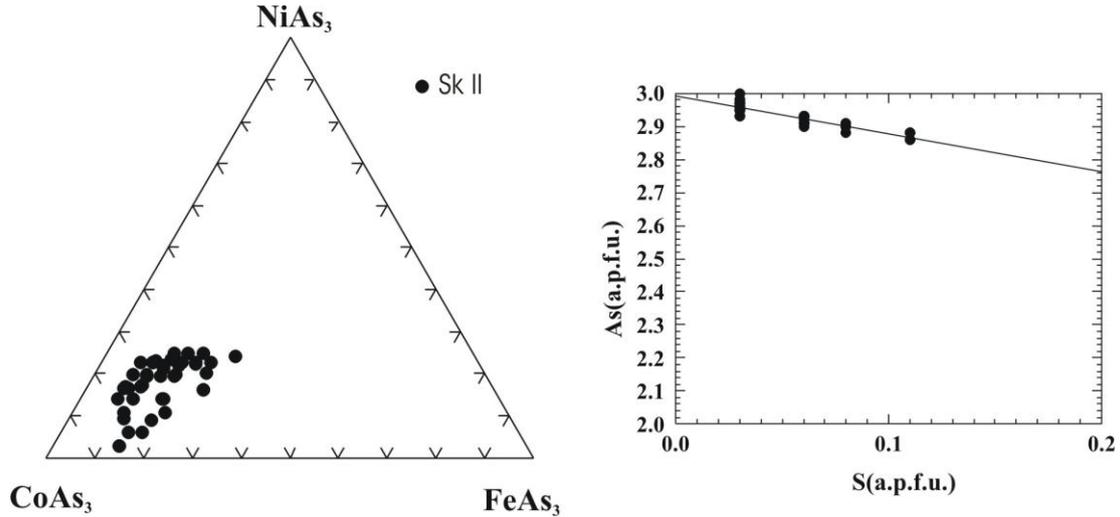


Fig. 23: A) Diagrama triangular de la skutterudita II (Sk II). B) Diagrama binario en el cual se representan el S frente al As en átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.).

El Ni y el Fe se correlacionan positivamente con As, mientras que el Co muestra una correlación positiva con S. Esto sugiere que las fugacidades del As y el S condicionan las sustituciones del Fe, Co y Ni. Las variaciones composicionales entre los cristales de skutterudita indican que un descenso relativo en Co y S está acompañado por un incremento relativo en Ni, Fe y As, lo cual sugiere que son comunes las sustituciones acopladas de Co por Ni y Fe, y S por As.

5.2.4 Estado IV:

Este estado comenzó con la precipitación de cristales zonados de safflorita-löllingita (SL), seguidos por arsenopirita (Apy), alloclasita (All), una nueva generación de skutterudita (Sk III) y finalmente, löllingita (Lo).

Los miembros de la solución sólida safflorita-löllingita se presentan como cristales husiformes zonados a menudo con la típica macla en forma de estrella, con fuertes oscilaciones en los contenidos en Co (1%-29,09% en peso) y Fe (1,85-27,53% en peso) (ANEXO, tabla 8). Esta fase presenta evidencias de disolución preferencial de las bandas con composición Lo (rica en Fe) (Fig. 24B). Las bandas de safflorita tienen la composición $(\text{Co}_{0.78-0.95}\text{Fe}_{0.06-0.20})\text{As}_{1.63-1.88}\text{S}_{0.12-0.37}$ y los escasos restos de löllingita: $(\text{Fe}_{0.87-0.94}\text{Co}_{0.08-0.14})\text{As}_{1.88-1.97}\text{S}_{0.02-0.10}$ (Fig. 24B).

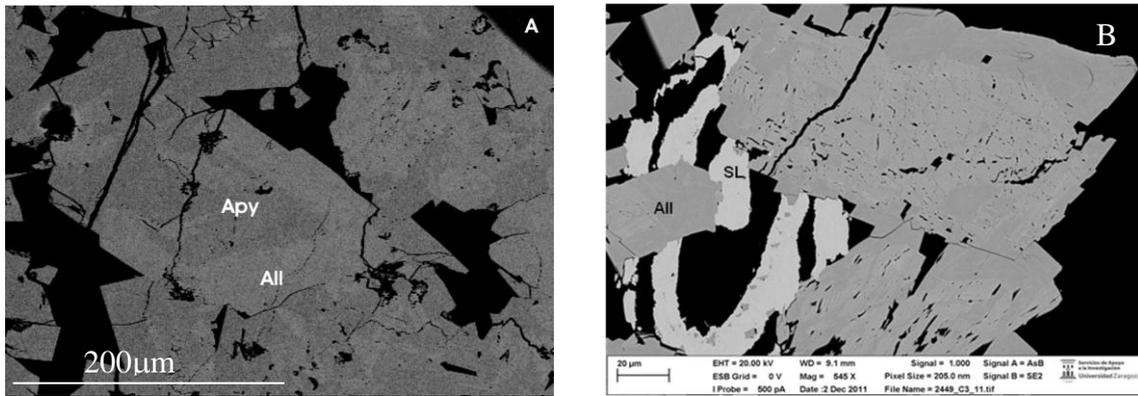


Fig. 24: A) Imagen de FESEM en la que se muestran restos de Apy englobada por All. B) Imagen de FESEM en la que se muestra la disolución preferencial de las bandas con composición Lo en los cristales de SL. Símbolos SL: solución sólida safflorita-löllingita, All: alloclasita, Apy: arsenopirita.

La arsenopirita se presenta como cristales idiomorfos, con colores de anisotropía en azules y marrones. No presenta zonación composicional, y suele estar englobada por alloclasita (Fig. 24A). Su composición química: $(\text{Fe}_{0.91-1.02}\text{Co}_{0-0.10})\text{As}_{0.98-1.08}\text{S}_{0.91-1.02}$ (Fig. 25B, ANEXO tabla 9).

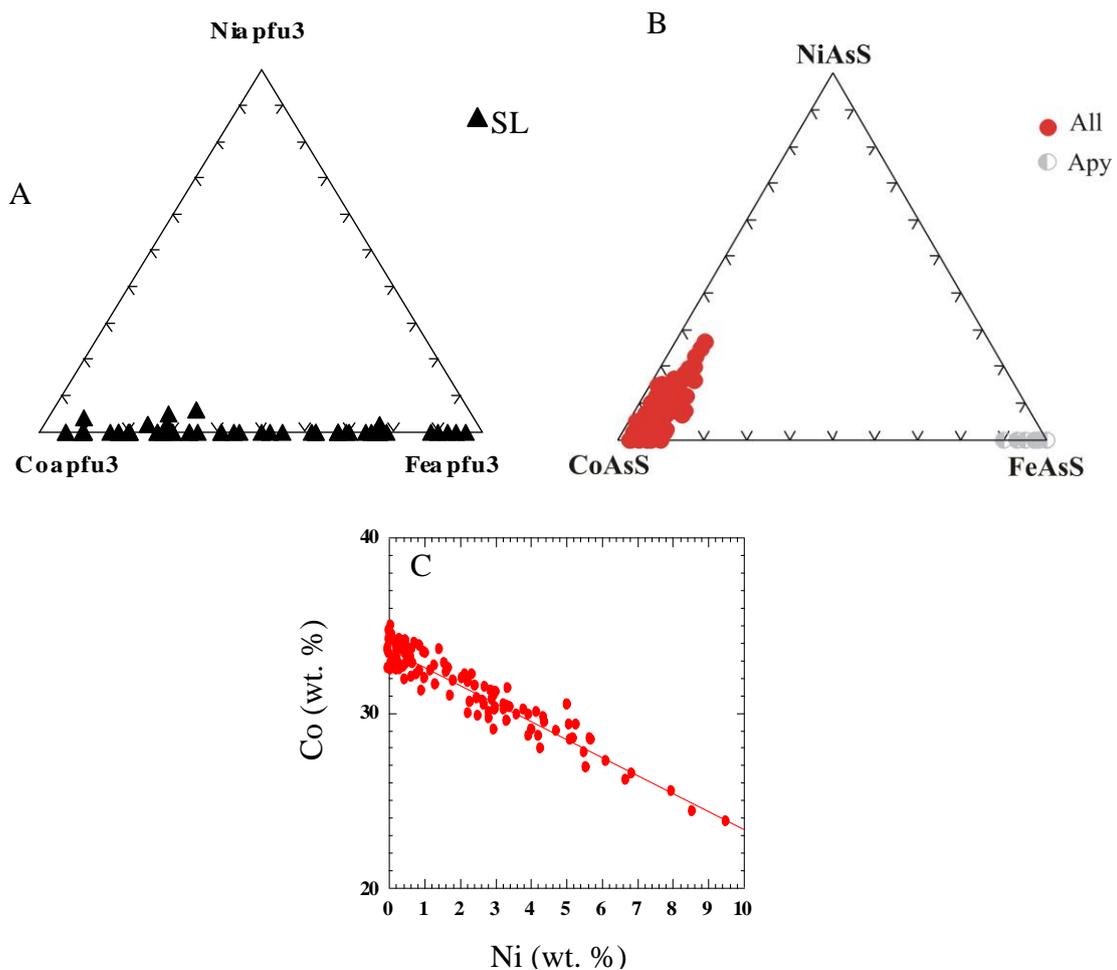


Fig. 25: A) diagrama triangular de SL. B) Diagrama triangular de All junto con Apy. C) Diagrama binario en el que se representa el Co (% peso) frente al Ni (% en peso). Símbolos, SL: solución sólida safflorita-löllingita, All: Alloclasita y Apy: arsenopirita.

La alloclasita se presenta en forma de cristales idiomorfos con una fuerte zonación y maclado, presentando colores de anisotropía en marrones y amarillos (Fig. 26A, B). Composicionalmente se caracteriza por tener zonas muy enriquecidas en Ni, con valores máximos de 9,6% en peso, siendo su composición química: $(\text{Co}_{0.67-0.98}\text{Ni}_{0.027}\text{Fe}_{0.02-0.12})\text{As}_{0.92-1.04}\text{S}_{0.94-1.07}$ (Fig. 25B, ANEXO, tabla10). El Co se correlaciona negativamente con el Ni ($R=-0.95$) (Fig. 25C), sin embargo no hay ninguna relación entre Ni y S o As. La alloclasita engloba pequeños restos de Sk II, safflorita, SL y All (Fig. 26D, E).

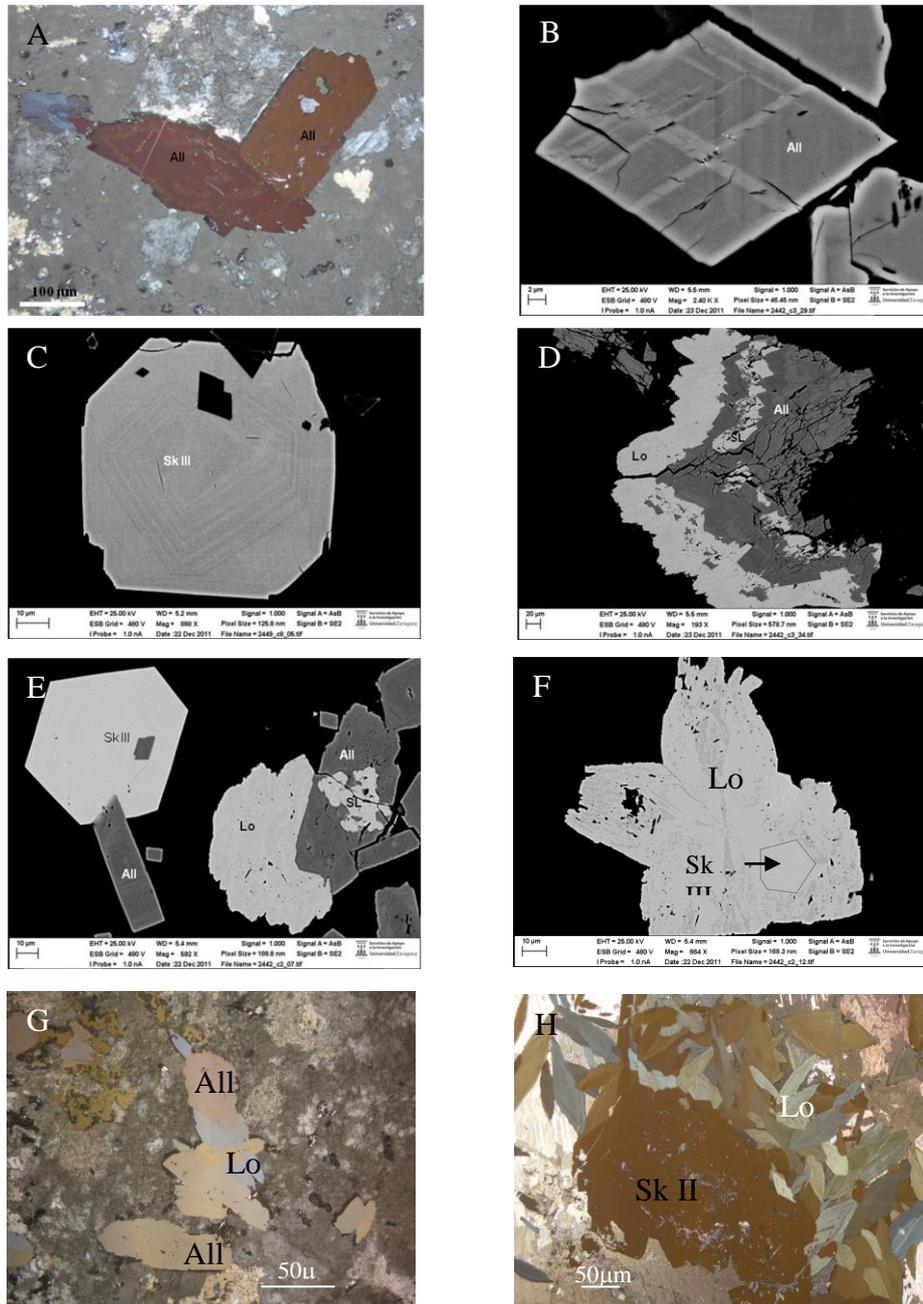


Fig. 26: A, G y H son imágenes de microscopía reflejada en nicols cruzados. B, C, D, E y F son imágenes de FESEM. A, B) Cristales de alloclasitas zonados y maclados. C) Sk III zonada D) All reemplazando cristales de SL y rodeada por cristales husiformes de la última Lo. E) Sk III englobando All, que a su vez reemplaza cristales de SL y está rodeada por la última fase de Lo. F) Lo englobando a Sk III. G) Lo englobando a All. H) Lo con su característica morfología de cristales husiformes zonados y con macla en estrella. Símbolos: All: alloclasita, Sk III: skutterudita, Lo: löllingita, SL: solución sólida safflorita-löllingita, Sk I: skutterudita I, Sk II: skutterudita II.

La skutterudita III precipita en forma de pequeños cristales idiomorfos y zonados, debido a pequeñas variaciones en el contenido de S (Fig. 26C, E). Composicionalmente se caracteriza por presentar contenidos variables en Fe, con valores entre 0,76% en peso y 5,36% en peso, y casi nulos en Ni, hasta un 1,26% en peso (ANEXO, tabla 11), su composición química es: $(\text{Co}_{0.72-0.96}\text{Fe}_{0.03-0.28}\text{Ni}_{0-0.06})\text{As}_{2.77-2.90}\text{S}_{0.11-0.25}$ (Fig. 27A). Presenta una correlación negativa entre As y S ($R=-0.83$) (Fig. 27B).

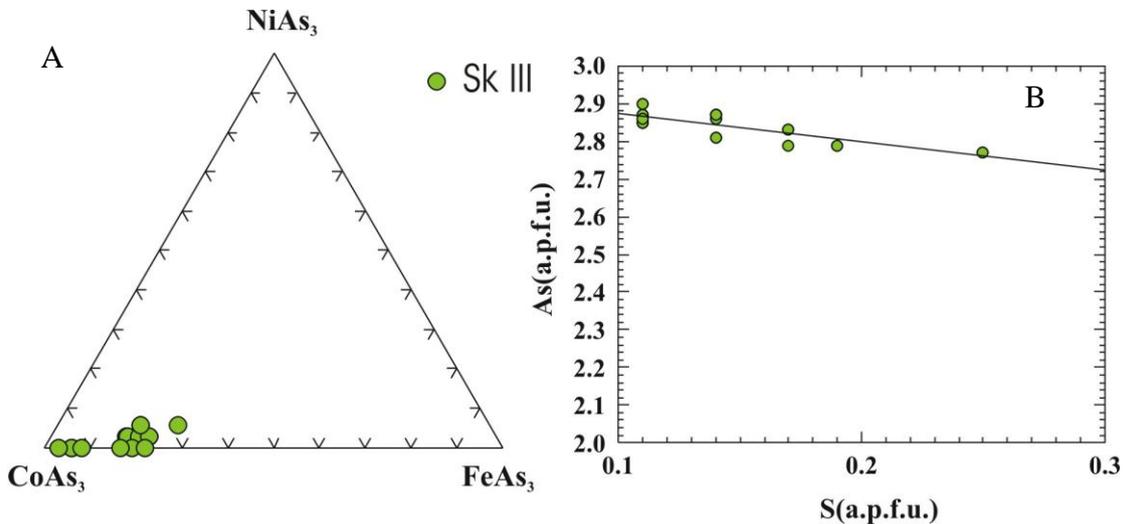


Fig. 27: A) diagrama triangular de los valores de skutterudita III. B) Diagramas binarios de las correlaciones entre, Co y Ni, As y Ni y entre Fe y S.

Finalmente, precipitó Lo en forma de masas arborescentes o cristales husiformes (Fig. 26H), englobando a las fases anteriores (Fig. 26D, E, F, G, H). Presentan pequeños contenidos en Co, con un máximo de 7,83% en peso y casi nulos de Ni, con un máximo de 1,18% en peso. También se observa una pequeña sustitución de As por S, siendo su composición química: $(\text{Fe}_{0.85-1.03}\text{Co}_{0-0.16})\text{As}_{1.75-1.99}\text{S}_{0-0.24}$ (Fig. 28A, ANEXO, tabla 12). El Fe se correlaciona negativamente con el Co y con el Ni (Fig. 28B, C).

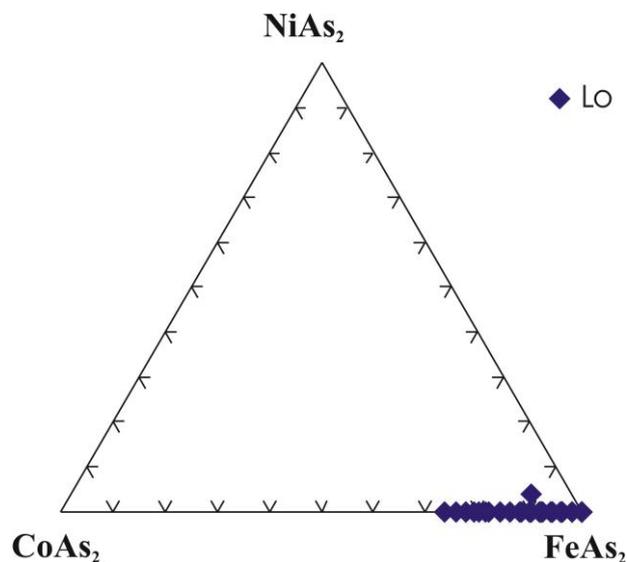


Fig. 28: A) Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de löllingita (Lo).

Como fases minoritarias, rellenando preferentemente huecos y grietas en las fases principales, se han encontrado diversos sulfuros y sulfosales, algunos de ellos no citados hasta ahora en este yacimiento.

La molibdenita (MoS_2) se presenta como cristales aciculares formando rosetas rellenando huecos en fases previas o diseminadas en la ganga (Fig. 29E, F). Aparece asociada a las skutteruditas II y a las löllingitas (Fig. 29A y B). También asociada a las löllingitas aparece galena (PbS) rellenando huecos (Fig. 29C) y pirita (FeS_2), aunque de ésta se han encontrado pocos cristales (Fig. 29D). La calcopirita (CuFeS_2), se presenta como pequeñas masas formadas por cristales alotriomorfos (Fig. 29F).

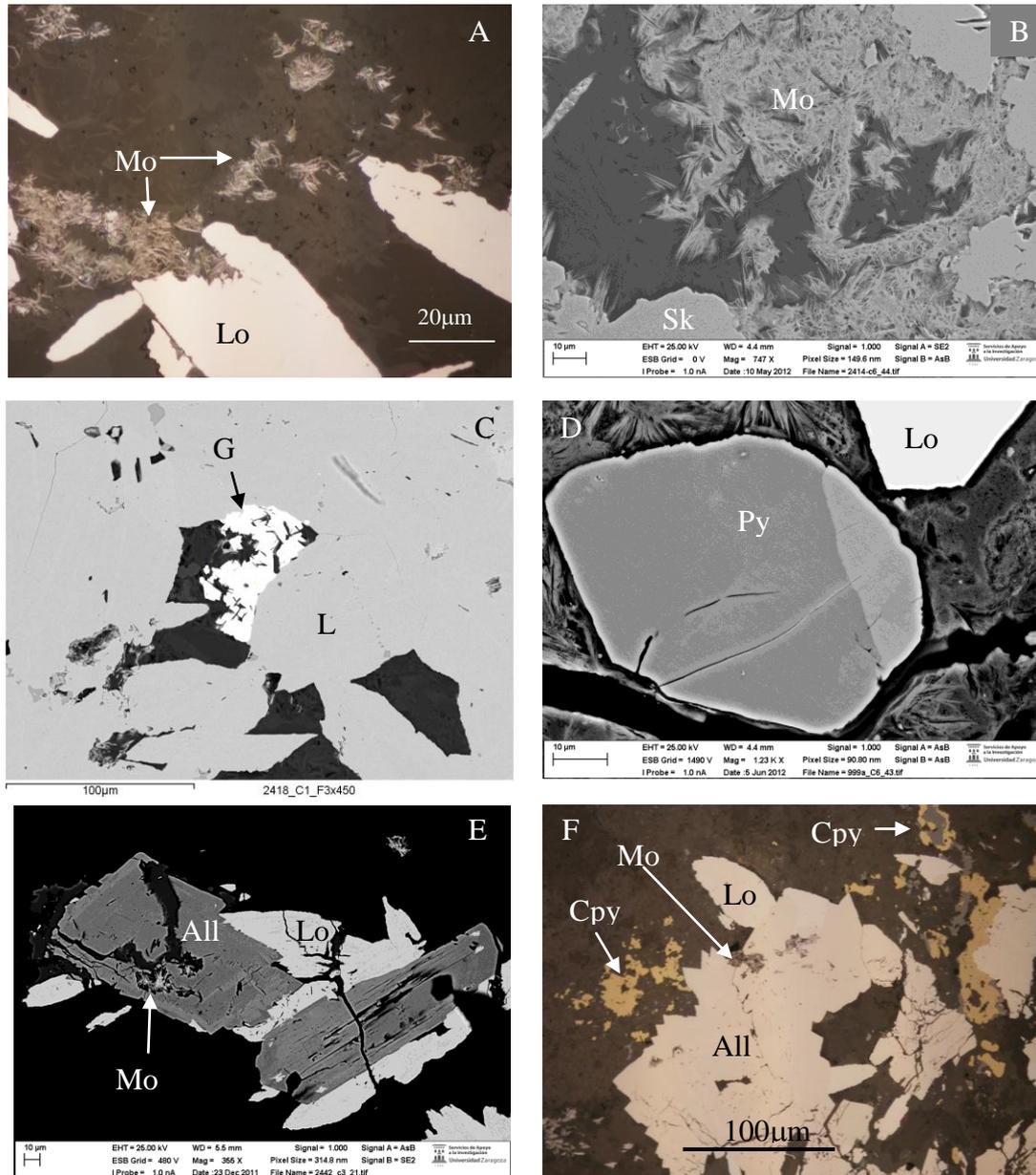


Fig. 29: A y F son imágenes de microscopía de luz reflejada en nicols paralelos y las imágenes B, C, D y E son de FESEM. A) Bismutinita (Bis) junto con löllingita (Lo). B) Bismutinita con la macla polisintética deformada asociada con skutterudita II (Sk II). C) Galena (Ga) rellenando huecos entre las Lo. D) Grano de pirita (Py). E) Molibdenita (Mo) rellenando huecos de las alloclasitas (All). F) Mo rellenando huecos de las All, también aparece calcopirita (Cpy) y esfalerita (Sf).

La plata se encuentra asociada al cobre, bismuto y plomo, rellenando pequeños huecos y fracturas en la löllingita del estado IV (Fig. 30B, C, D). Pueden presentarse como pequeños cristales de matildita AgBiS_2 y pavonita $(\text{Ag,Cu})(\text{Bi,Pb})_3\text{S}_5$, la cual presenta sustituciones entre Bi y Pb y entre Ag y Cu (Fig. 30A), además de wittichenita Cu_3BiS_3 (Fig. 30E).

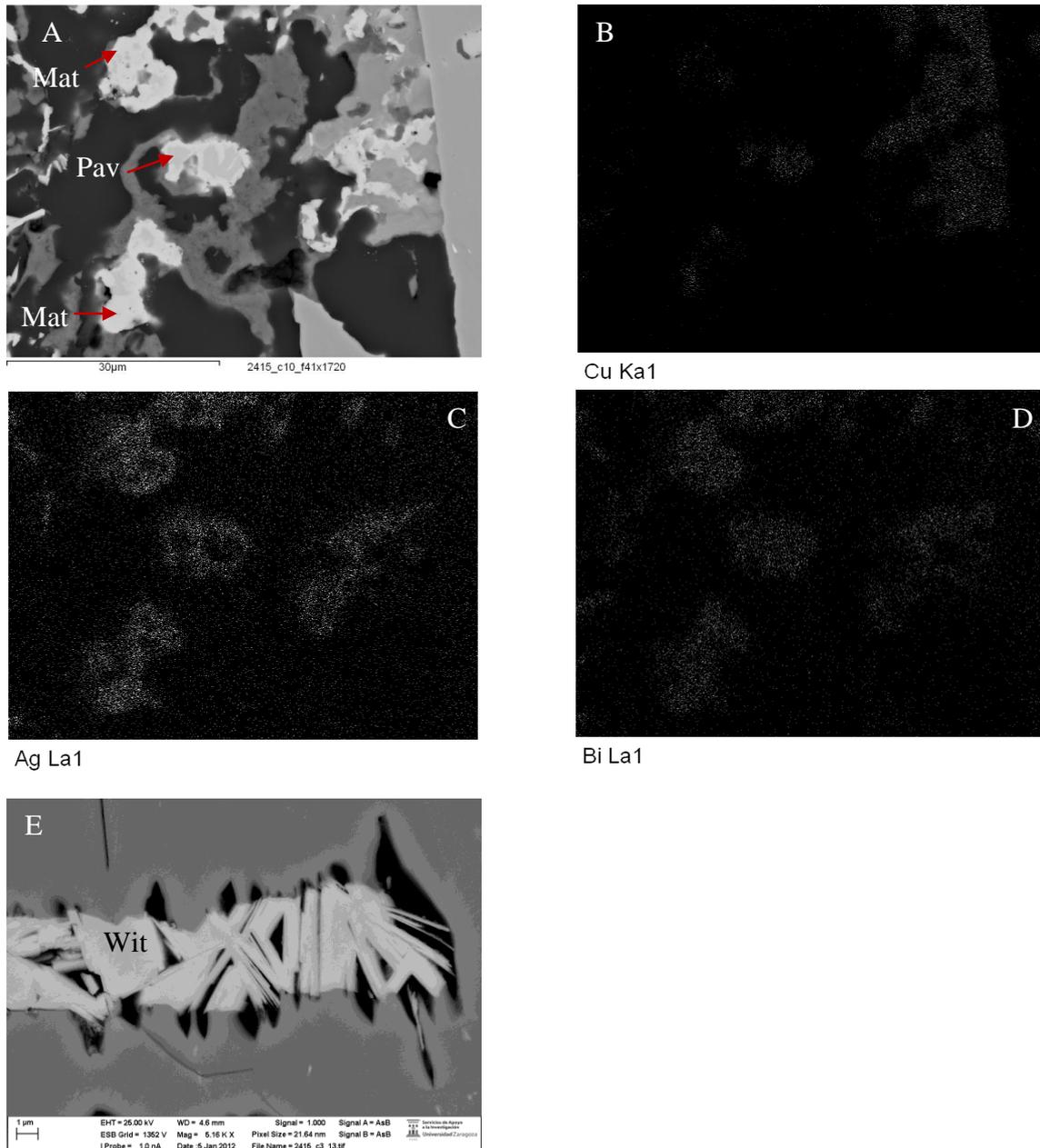


Fig. 30: A) Imagen de FESEM donde hay Mat (matildita), y Pav (pavonita). B, C y D) mapas composicionales mostrando dónde se concentran preferentemente el cobre, la plata y el bismuto en los cristales de la figura 30A. E) imagen de FESEM de wittichenita (Wit).

Posteriormente a estos cuatro estados se produce una alteración supergénica con la meteorización de los arseniuros y la formación de diversos arseniatos como smolianinovita $(Ca, Co, Ni)_3Fe_2(AsO_4) \cdot 11H_2O$ y erythrina $(CO_3(AsO_4)_2 \cdot xH_2O)$. La smolianinovita presenta morfología botroidal con reflexiones internas en colores amarillos y marrones, en en nicoles cruzados (Fig. 31A). La erythrina presenta una morfología radial con sus características reflexiones internas en colores rosas en nicoles cruzados (Fig. 31A, B), y se asocia a minerales con altos contenidos en cobalto. Ésta se encuentra también mezclada con annabergita $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Fig. 31B). También hay pequeñas cantidades de arsenosiderita $Ca_2Fe_3(AsO_4)_3O_2 \cdot 3H_2O$.

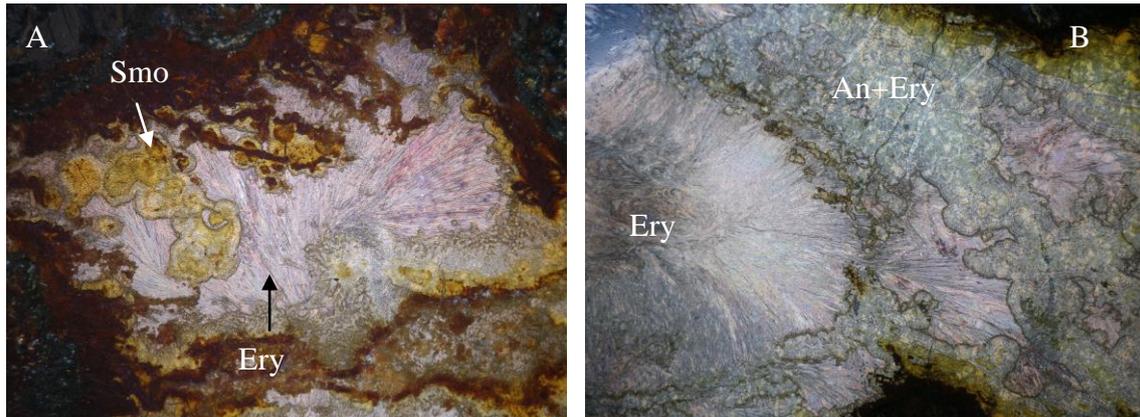


Fig. 31: Imágenes de microscopía transmitida en nicoles paralelos. A) Erythrina (Ery) junto a smolianinovita (Smo). B) Erythrina con morfología radial y masas de annabergita (An)- erythrina.

6- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

6.1- *Secuencia de cristalización:*

La secuencia paragenética establecida en este trabajo difiere de las establecidas hasta ahora para el distrito de Bou-Azzer. En-Naciri *et al.* (1996), Ahmed *et al.* (2009) y Gervilla *et al.* (2012) proponen una secuencia general que comenzaría con diarseniuros, seguida por triarseniuros y sulfoarseniuros. Aunque Dolanski (2007) propone en el yacimiento de Aghbar una secuencia de precipitación que comienza con skutterudita, únicamente propone una etapa de precipitación que continuaría con otros minerales de Co (safflorita, löllingita) seguida por rammelsbergita, cobaltita, arsenopirita, gersdorffita y niquelina. Esta secuencia es claramente diferente a la sugerida por Gervilla *et al.* (2012) para el mismo yacimiento, con dos etapas de cristalización, una primera rica en Ni y una segunda rica en Co-Fe. En cambio, Besson y Picot (1978) describen una secuencia de cristalización que comenzaría con diarseniuros de Co-Fe-Ni, seguido por triarseniuros, sulfoarseniuros y sulfuros.

Por otra parte, En-Naciri (1995) establece una secuencia de cristalización para el yacimiento de Aït-Ahmane muy diferente a la que se propone en este trabajo. Este autor sugiere una única etapa constituida por pararammelsbergita-niquelina-rammelsbergita-(clino)safflorita-löllingita-cobaltita-arsenopirita-skutterudita. Esta skutterudita correspondería con la Sk III descrita en este estudio, puesto que es posterior a los sulfoarseniuros del estado IV, y presenta las mismas características morfológicas y composicionales que las descritas por En-Naciri.

Respecto a las composiciones químicas de las distintas fases, las composiciones obtenidas por Dolanski (2007) para el yacimiento de Aghbar para la skutterudita son similares a las obtenidas por Gervilla *et al.* (2012) para la que llamaron Ni-Sk, y que se corresponde con los datos obtenidos en este trabajo para la Sk II. Esto indicaría que los anteriores autores no estudiaron muestras en las que aparecía la Sk I de Aït-Ahmane, o bien pasó desapercibida ya que, como se comentó en capítulos anteriores, es muy escasa debido a la disolución y reabsorción por otras fases. Por otra parte, si bien En-Naciri (1995) y Ahmed *et al.* (2009) observaron la existencia de pararammelsbergita en Aghbar y Aït-Ahmane, el hecho de que la rammelsbergita estudiada en nuestro yacimiento exhiba dos familias de maclas lamelares muy finas que se cortan a 90° indica que esta fase provendría de la inversión de un polimorfo cúbico de alta temperatura, la krutovita. Esto estaría de acuerdo con las observaciones realizadas por Gervilla *et al.* (2012) en el yacimiento de Aghbar, también confirmada por RX.

Está claro que los diversos ciclos de cristalización y cataclasis a los que se vio sometida la mineralización, junto con las fluctuaciones rítmicas en los fluidos (Dolanski, 2007) que pudieron afectar a una parte de la paragénesis, o a la mayor parte de la secuencia mineral de Co-Ni-Fe, junto con los carbonatos, ha complicado, y en muchas ocasiones transformado o eliminado fases previas, de ahí la dificultad y las diferencias a la hora de interpretar la secuencia paragenética.

6.2- Tendencias composicionales y extensión de las soluciones sólidas: comparación con los sistemas experimentales.

Las texturas y las tendencias composicionales exhibidas por las diferentes fases evidencian una clara relación entre dichas tendencias y los procesos de desequilibrio y reequilibrio a más bajas temperaturas debido a la entrada de nuevos fluidos mineralizadores o por reacción con fluidos residuales.

6.2.1 Triarseniuros:

En la figura 32 se han representado para su comparación con nuestros datos, el campo experimental de miscibilidad a 650°C para skutteruditas de Hem y Makovicky (2004) en gris oscuro, en gris claros datos aportados por los mismos autores para skutteruditas naturales, y la intersección entre ambos campos, en rayas. También se ha dibujado las tendencias composicionales de dos de los tres tipos de skutteruditas encontradas en Aït-Ahmane: una tendencia Ni/Fe para la Sk II (sustitución de Co por Ni y Fe) y una tendencia Fe para la Sk III (sustitución de Co por Fe). La Sk I no presenta ninguna tendencia clara, tal vez por los pocos análisis que se han podido realizar de ella. Como se observa en dicha figura, tanto la Sk I como la Sk II quedan dentro del campo experimental de dichos autores. En cambio, la Sk III quedaría incluida dentro del campo composicional a 500°C. Ya se ha comentado que las diferencias principales entre los tres tipos de skutteruditas eran los contenidos en S (altos en la Sk I y la Sk III, y bajos en la Sk II) junto con las proporciones de Ni y Fe, casi nulas en la Sk I, muy altos en la Sk II y muy bajos en Ni e intermedios en Fe en la Sk III. Esto está claramente relacionado con las fases a las que se asocian dichas skutteruditas. En el caso de la I, al ser el comienzo de la mineralización, los fluidos estaban aun sometidos a pequeñas fluctuaciones de la fS, lo que dio lugar a ese bandeo composicional con bandas ricas en S. La ausencia de Ni y Fe queda reflejada en la ausencia de fases con estos elementos acompañando a la Sk I.

La Sk II, de la 3ª etapa, la más abundante en Aït-Ahmane, presenta los mayores contenidos en Ni y Fe. Su precipitación se produce tras una fase rica en Ni, con lo que los líquidos residuales presentaban un alto contenido en este elemento. Además, esta skutterudita parcialmente reemplazaba pequeñas masas de Ram y RSL (Fig. 17A y B). Estos reemplazamientos, tal y como señala Putnis *et al.* (2009) implican un proceso de disolución y precipitación. La disolución del mineral primario (Ram y RSL) da lugar a la formación de soluciones localmente enriquecidas, en este caso en Ni y Fe, que se incorporarían a la red de la skutterudita. Es de destacar que los mayores contenidos de estos elementos en la skutterudita se producen en las zonas más próximas a los restos de Ram y RSL. La disolución de éstos últimos se ve favorecido por la aparición de porosidad próxima a los bordes que facilita la infiltración de los fluidos en el frente de reemplazamiento.

Respecto a la Sk III, los altos contenidos en S y Fe podrían explicar el incremento en la fS y abundancia de Fe en los fluidos residuales, tras la precipitación de arsenopirita y alloclasita.

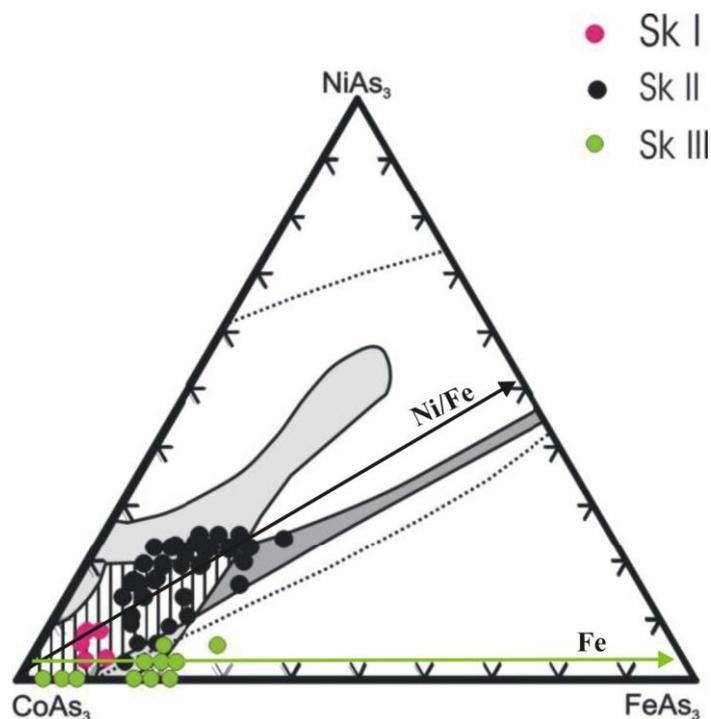


Fig. 32: Diagrama triangular, en el que están representadas las tres skutteruditas, junto con la compilación de datos de skutteruditas naturales (campo gris claro) y experimentales (gris oscuro) a 650°C (Hem y Makovicky, 2004). El área entre las líneas punteadas representa el campo de solución sólida obtenido por Roseboom (1962).

6.2.2 Diarseniuros:

La composición y extensión de las soluciones sólida entre los tres miembros extremos (rammelsbergita, safflorita y löllingita) encontrados en los diarseniuros de Aït Ahmane cae dentro de los campos composicionales obtenidos por Gervilla *et al.* (2012), tal y como se muestra en la figura 33. También se ha representado las composiciones analizadas por En-Naciri (1995), Dolansky (2007) y Ahmed *et al.* (2009).

La rammelsbergita y los miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita presenta las misma tendencia, caracterizada por la sustitución de Ni por Co. Los cristales de RSL presentan una tendencia diferente consistente en la sustitución de Ni por Co y Fe. En nuestro caso nuestros análisis no llegan hasta composiciones de RS de Ni:Co 1:1 como en el caso de Aghbar, esto podría deberse al menor número de análisis realizados hasta la fecha.

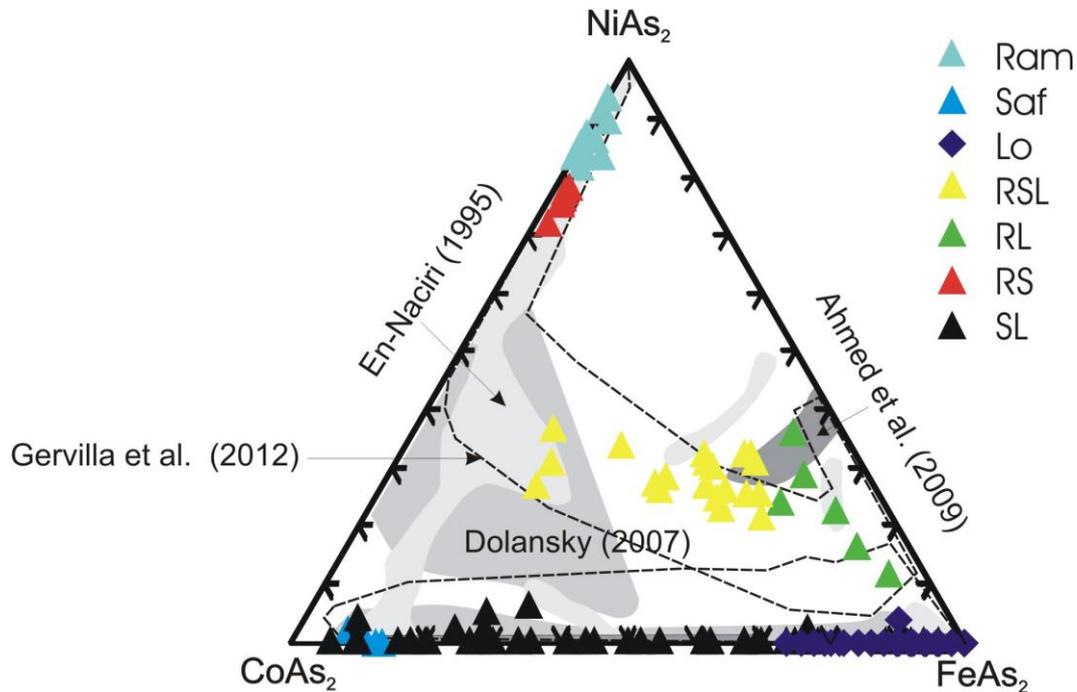


Fig. 33: Representación gráfica de la composición de los diarseniuros en el sistema $NiAs_2-CoAs_2-FeAs_2$. Se muestran los límites composicionales (áreas en diferentes tonos de grises y campo en líneas discontinuas) de los diarseniuros analizados por otros autores en el distrito de Bou Azzer.

Según Hem y Makovicky (2004), la existencia de los diarseniuros en las partes centrales del diagrama ternario $NiAs_2-CoAs_2-FeAs_2$ (Fig. 35), coexistiendo con skutterudita, pirrotita y alloclasita queda restringida a temperaturas de $650^\circ C$. Viendo nuestros datos, y que algunos de ellos (los análisis de la fase RL), caen dentro del campo de inmiscibilidad obtenidos por dichos autores, las composiciones encontradas en nuestras fases podrían explicarse de diferentes maneras:

- Realmente la Ram y RSL se formaron a tales temperaturas, posteriores procesos subsolidus dieron lugar a la formación de miembros ricos en Fe (RL).
- Estas fases se formaron en condiciones de no-equilibrio.
- El reemplazamiento de rammelsbergita por la skutterudita II que se forma en el estado III produce un continuo reequilibrio entre los fluidos mineralizadores, la fase que precipita skutterudita y la que se va disolviendo rammelsbergita, produciéndose un continuo transporte de masa a favor de la superficie de reacción (Putnis y Mezger, 2004). La rammelsbergita va incorporando Co (y en parte algo de Fe) a la estructura, mientras va cediendo Ni a la Sk (como se comentó en el apartado anterior). Conforme sigue el proceso, las RSL siguen cediendo Ni, transformándose bien en RL o en Saf. Este proceso no es homogéneo, sino que se produce por pequeños cambios locales de concentración en los fluidos, lo que daría como resultado el aspecto parcheado que se observa en la figura 17B.

Finalmente, respecto a los miembros de la solución sólida safflorita-löllingita, parece inferir un ambiente caracterizado por rápidos cambios en la composición de los

fluidos. Detallados estudios de estos cristales mediante FESEM revelan la existencia de un zonado oscilatorio muy fino (de menos de $1\mu\text{m}$ de espesor) compuesto por bandas ricas en CoAs_2 y otras ricas en FeAs_2 (Fig. 34). Como el diámetro del haz de electrones de la microsonda electrónica está en torno a $2\text{-}3\mu\text{m}$, la mayor parte de los análisis de SL no reflejan composiciones de una única banda, sino composiciones mezcladas. Los experimentos de Hem y Mackovicky (2004) muestran una solución casi completa a 650°C (Fig. 35) que se ve muy reducida por debajo de los 500°C (menos de un 7,2% atómico de Co y 0,8% atómico de Ni en löllingitas).

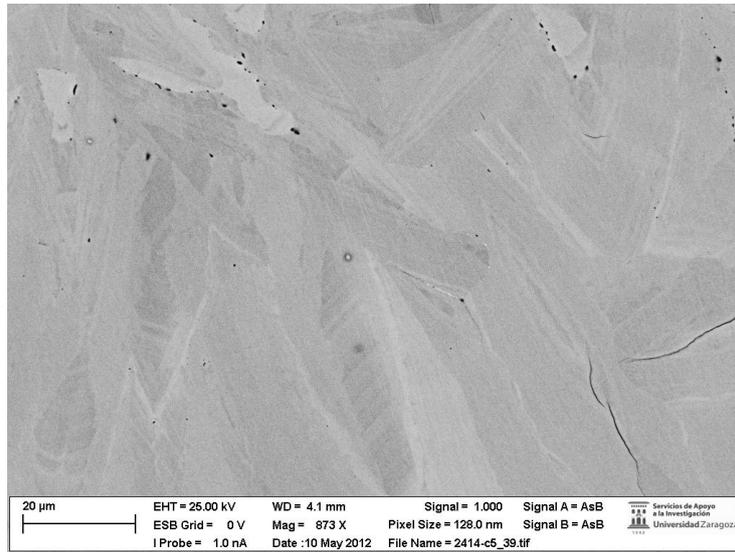


Fig. 34: Miembros de la solución sólida de safflorita-löllingita con zonado oscilatorio.

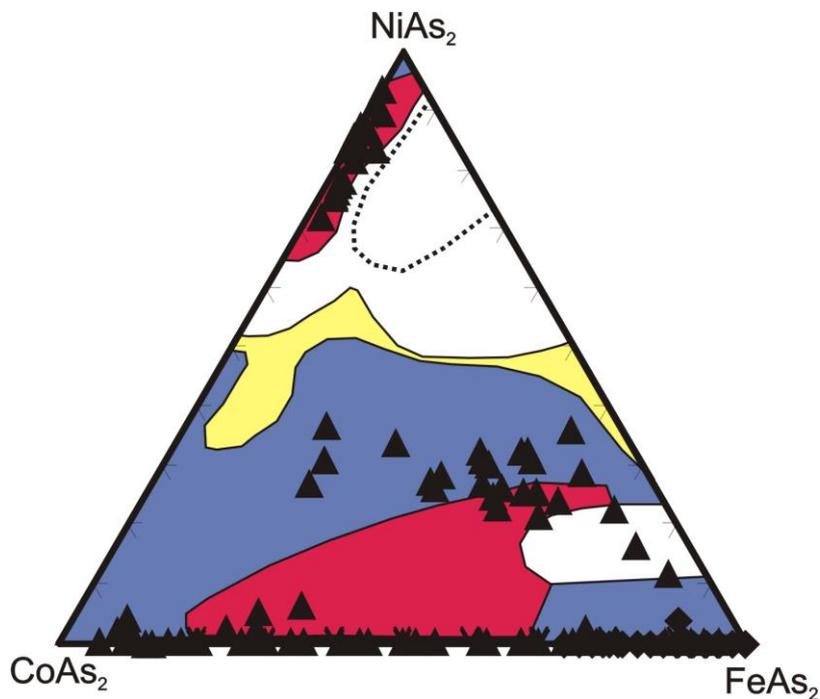


Fig. 35: Diagrama ternario ($\text{FeAs}_2\text{-CoAs}_2\text{-NiAs}_2$) donde se han representado los datos de los diarseniuros junto con una recopilación de los campos composicionales de los diarseniuros experimentales y naturales (áreas coloreadas); la zona de inmiscibilidad queda definida por la línea punteada. Tomado de Hem & Makovicky (2004).

6.2.3 Sulfoarseniuros:

Respecto a la alloclasita, esta fase presenta unos altos contenidos en Ni, con una clara tendencia de sustitución de Co por Ni. El Fe es casi inexistente. Según Hem y Makovicky (2004), a 650°C, el Co puede ser totalmente reemplazado por una mezcla de Ni y Fe, sin embargo, por debajo de 500°C la solubilidad de ambos elementos es muy limitada ($Fe < 1.4\%$ at., $Ni < 2.8\%$ at.). En nuestra muestra, si bien el contenido en Fe es muy bajo, el Ni alcanza un 8.8% at., lo que indicaría que la alloclasita cristalizó a muy alta temperatura (entre 650°C-550°C). Sin embargo, hay que tener en cuenta que las estimaciones de Hem y Makovicky (2004) son para ambientes más ricos en As que los que precipitó nuestra alloclasita (no está en equilibrio ni con Sk ni con diarseniuros). Según Maurel y Picot (1974) las alloclasitas con altos contenidos en Ni son posibles cuando hay una sustitución acoplada de Co por Ni y de S por As.

En nuestras muestras, la ausencia total de correlación entre Ni y S nos indica que el contenido en cationes es independiente del de los aniones. Por tanto, la única explicación sería una precipitación en condiciones de no-equilibrio.

6.3- Condiciones de formación:

Si bien no se dispone de geotermómetros precisos para calcular la temperatura de cristalización de las diferentes etapas se va a realizar una aproximación a partir de los resultados experimentales obtenidos por Hem y Makovicky (2004) y Hem (2006) para los arseniuros.

- Como ya hemos dicho (Fig. 32), la composición de las Sk I y Sk II quedan incluidas dentro del campo experimental de Hem y Makovicky (2004) a 650°C, las Sk I próximas al vértice rico en Co, mientras que las Sk II se extienden hacia el campo experimental de composiciones ricas en Ni y Fe. En cambio, la mayor parte de los análisis de la Sk III quedan dentro de los límites del campo de estabilidad a 500°C.
- Si bien en la segunda etapa no hay precipitación de la skutterudita, sí que se dispone de datos experimentales para diarseniuros y sulfoarseniuros.

Como se ve en la figura 36, la composición de las CG quedan perfectamente incluidas dentro del campo de estabilidad a 650°C definido por Hem (2006). Además las tendencias observadas por las RSL quedan incluidas dentro del campo del solvus estimado a 650°C por Gervilla & Roseboom (1992) (Fig. 37), si bien estos últimos datos habría que tratarlos con cierta precaución por los fenómenos, ya comentados, de disolución y reemplazamiento que podrían haber sufrido, si no todos, parte de los cristales de RSL. Respecto a los diarseniuros, en la figura 36 se puede observar que parte de los datos de composiciones de RSL caen dentro del campo de diarseniuros naturales encontrados por Gervilla y Ronsbo (1992) para temperaturas de 625°C, lo cual también estaría de acuerdo con las posibles temperaturas de formación de la mineralización para las tres primeras etapas.

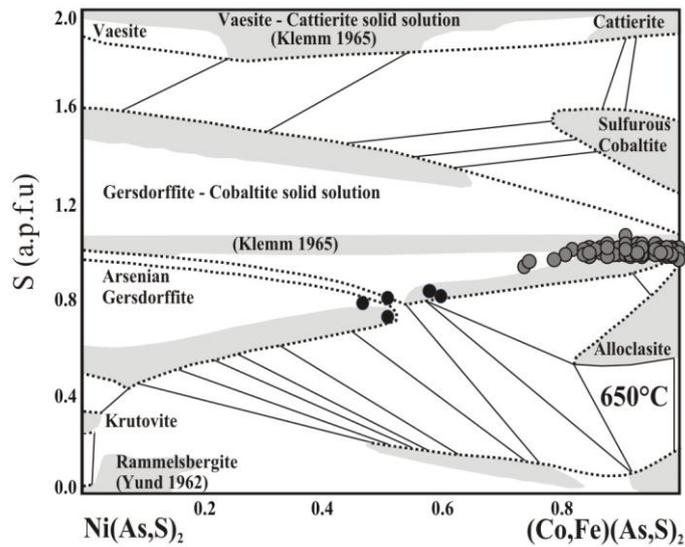


Fig. 36: Sulfoarseniuros del estado I (CG, círculos negros) y estado III (All, círculos grises). Se han representado las relaciones de fase en el binario binario $Ni(As,S)_2-Co(As,S)_2$ a $650^\circ C$ de Hem (2006) para su comparación.

El geotermómetro calculado a partir de la arsenopirita del último estado, indica temperaturas entre 504 y $350^\circ C$ (la mayoría de los cálculos indican temperaturas mayores de $400^\circ C$), según el geotermómetro de Kretschmar y Scott (1976). Sin embargo, estas temperaturas deben ser consideradas también con cautela, ya que el geotermómetro fue calibrado para una arsenopirita coexistente con pirita, löllingita y pirrotita, pero no con skutteruditas, alloclasita y löllingita como ocurre en nuestro caso.

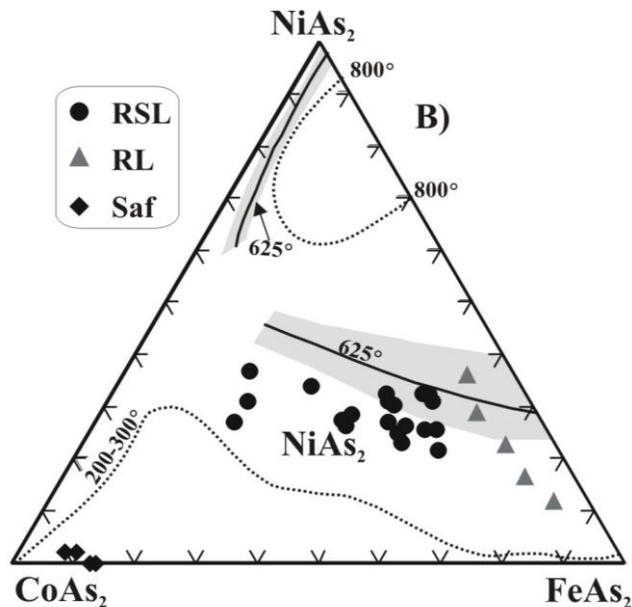


Fig. 37: Diarseniuros del estadio I (RSL) y sus productos de descomposición. Campos solvus a diferentes temperaturas tomados de Roseboom (1963, líneas punteadas) y Gervilla & Ronsbo (1992, área sombreada).

7- BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, A. H., Arai, S. & Ikenne, M. (2009). *Mineralogy and Paragenesis of the co-Ni arsenide ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco*. *Econ. Geol.* 104, 249-266.
- Barton, P.B. (1969). *Thermochemical study of the system Fe-As-S*. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33, 841-857.
- Burghelle, J. (1935). *Les minéraux oxydes du gisement de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas)*. [Morocco], Protectorat Repub. Franc. Maroc, Serv. Mines, Notes et Mem. 36, 59.
- Bassias, Y., Wallbrecher, E., Willgallia, A., (1988). *Tectonothermal evolution of the late Panafrican Orogeny in the central Anti-Atlas; southern Morocco*. In: *The Atlas system of Morocco, studies on its geodynamic evolution*. Lecture Notes Earth Sci. 15, 43_60.
- Bodinier, J. L., Dupuy, C. & Dostal, J. (1984). *Geochemistry of Precambrian ophiolites from Bou-Azzer, Morocco*. *Contrib. Mineral. Petrol.* 87, 43-50.
- Clavel, M. & Leblanc, M (1969). *Paleoreliefs précambriens sous les formations infracambriennes; une hypothèse sur la structure du gisement de cobalt d'Aghbar (Bou-Azzer, Anti-Atlas central, Maroc)*. *Notes et Memoires du Service Geologique.* 29, 19-24.
- D'Lemos, R. S., Inglis, J. D. & Samson, S. D. (2006). *A newly discovered orogenic event in Morocco: Neoproterozoic ages of supposed Eburnean basement of the Bou Azzer inlier, Anti-Atlas Mountains*. *Precamb. Res.* 147, 65-78.
- Dolansky, L. M. (2007). *Controls on the genesis of hydrothermal cobalt mineralization: insights from the mineralogy and geochemistry of the Bou Azzer deposits, Morocco*. Unpublished Ph. D. thesis, Montreal, Canada, McGill University, 182p.
- Ducrot, J. & Lancelot, J. R. (1977). *Problème de la limite Précambrien-Cambrien: étude radiochronologique par la méthode U-Pb sur zircons du volcan du Jbel Boho (Anti-Atlas marocain)*. *Canadian Jour. Earth Sci.*, 14, 2771-2777.
- El Aouli, E.H., Gasquet, D., Ikenne, M (2001). *Le magmatisme basique de la boutonnière d'Igherm (AntiAtlas occidental, Maroc): un jalon des distensions néoprotérozoïques de la bordure nord du craton ouestafricain*. *Bull. Soc. Géol. France*, 172 (3), pp 309317.

- El Hadi, H. (1988). *Etude pétrographique et géochimique des cumulats ultramafiques et mafiques du complexe ophiolitique de Bou Azzer-El Graara (Anti-Atlas, Maroc)*. Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Marrakech. 173 p.
- El Hadi, H., Simancas, J. F., Martínez-Poyatos, D., Azor, A., Tahiri, A., Montero, P., Fanning, C. M., Bea, F. & González-Lodeiro, F. (2010). *Structural and geochronological constraints on the evolution of the Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite (Anti-Atlas, Morocco)*. *Precamb. Res.* 182, 1-14.
- En-Naciri, A. (1995). *Contribution à l'étude du district à Co, As (Ni, Au, Ag) de Bou Azzer, Anti-Atlas (Maroc), données mineralogiques et géochimiques; étude des inclusions fluides*. Unpublished PhD thesis, Orléans, France, Université Orléans, 238p.
- En-Naciri, A., Barbanson, L., Lancelot, J. & Touray, J. C. (1996). *Distribution et âge de mise en place des minéralisations aurifères du district de Bou Azzer (Anti-Atlas, Maroc)* [abs.]: Réunion des Sciences de la Terre, 16th, Orléans, Abstracts, 153p.
- Ennih, N. & Liégeois, J. P. (2001). *The Moroccan Anti-Atlas: the West African craton passive margin with limited Pan-African activity. Implications for the northern limit of the craton*. *Precambrian Research*, 112, 291–304.
- Fanlo, I., Subías, I., Gervilla, F., Paniagua, A. & García, B. (2004). *The composition of Co-Ni-Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, Central Pyrenees, Spain*. *Can. Mineral.* 42, 1221-1240.
- Fekkak, A., Boualoul, M., Badra, L., Amenzou, M., Saquaque, A., El Imrani, I.E., (1999). *Origine et contexte géotectonique des dépôts détritiques du Groupe néoprotérozoïque inférieur de Kelâat Mgouna (Anti-Atlas oriental, Maroc)*. *J. Afr. Earth Sci.* 30, 295–311.
- García D. (1979). *Gisements du district cobaltifère de Bou Azzer (Anti-Atlas, Maroc). Contribution à l'étude des alterations dans les roches encaissant la mineralization*. Thèse Univ. E. N. S. des Mines, Paris. 147 p.
- Gasquet, D., P. Chevremont, T. Baudin, F. Chalot-Prat and C. Guerrot *et al.*, (2004). *Polycyclic magmatism in the Tagragra d'Akka and Kerdous-Tafeltast inliers (Western Anti-Atlas, Morocco)*. *J. Afr. Earth Sci.*, 39: 267-275.
- Gasquet, D., Levresse, G., Cheilletz, A., Azizi-Samir, M. R. & Mouttaqi, A. (2005). *Contribution to geodynamic reconstruction of the Anti-Atlas (Morocco) during Pan-African times with the emphasis on inversion tectonics and metallogenic activity at the Precambrian-Cambrian transition*. *Precamb. Res.* 140, 157-182.
- Gervilla, F., Fanlo I., Colás V. & Subías I. (2012). *Mineral composition and phase-relations of Ni-Co-Fe arsenide ores from the Aghbar Mine, Bou Azzer, Morocco*. *Can. Mineral.* 50, (in press.)

- Gervilla, F. & Rønsbo, J. (1992). *New data on (Ni,Fe,Co) diarsenides and sulfarsenides in chromite-niccolite ores from Malaga Province, Spain*. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 13, 193-206.
- Goloubinow R. (1956). *Prospection géochimique du cobalt à Bou-Azzer (Maroc)*. Sci. Terre, 4, Nancy, p.211-226.
- Gritsenko, Y.D., Spiridonov, E.M. & Vinogradova, R.A. (2004). *New data on diarsenides of the löllingite-rammelsbergite series*. Doklady Earth Sc. 399A, 1264-1267.
- Guilbert F., Picot P. & Schubnel M. J. (1968). *La gersdorffite des Aït Ahmane, Maroc*. Bull. Soc. Fr. Mineral. & Cristal., 91, 4, 412-413.
- Hefferan, K.P, Admou, H., Hilal, R., Karson, J.A., Saquaque, A., Juteau, T., Bohn, M., Samson, S.D. and Kornprobst, J. (2002). *Precambrian Research*, 118, 179-194.
- Hem, S. (2006). *Solid solution in the Fe-Co-Ni-As-S system*. Chem. Geol., 225, 291-303.
- Hem, S. & Makovicky, E. (2004). *The system Fe- Co-Ni-As-S. II. Phase relations in the (Fe,Co,Ni)As1.5S0.5 section at 650°C and 500°C*. Can. Min., 42, 63-86.
- Hem, S., Makovicky, E., Gervilla, F. (2001). *Compositional trends in Fe, Co and Ni sulfarsenides and their crystal-chemical implications; results from the arroyo de la Cueva deposits, Ronda Peridotite, southern Spain*. Can. Mineral. 39, 831-853.
- Jouravsky, G. (1948a). *Sur la composition mineralogique des arseniures cubiques*. Soc. Franc. Miner. 71, 316-320.
- Jouravsky, G. (1948b). *Sur le mode de formation des gisements de Co, Ni et Fe de la region de Bou-Azzer (sud marocain)*. Compte Rendu Sommaire des Seances de la Societe Geologique de France. 2, 23-25.
- Jouravsky, G. (1949a). *L'or et l'argent dans la region mineralisee de Bou Azzer*. Notes et Memoires du Service Geologique. 74, 183- 207.
- Jouravsky, G. (1949b). *Quelques donne es nouvelles sur la tectonique des gisements de cobalt-nickel de la region de Bou-Azzer (Sud-Marocain)*. Compte Rendu Sommaire des Seances de la Societe Geologique de France. 14-15, 360-362.
- Jouravsky, G. (1952a). *Decouverte de molybdenite a Bou Azzer, Sud-Marocain*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. 234, 124.

- Jouravsky, G. (1952b). *Sur la presence d'une paragenese nouvelle a molybdenite dans les filons 7 et 5 de la region mineralisee de Bou Azzer (sud marocain)*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. 234, 230-231.
- Jouravsky, G. (1959). *Composition chimique et nomenclature des bi- et triarseniures de cobalt, nickel et fer*. Notes et Memoires du Service Geologique. 147, 161-178.
- Jouravsky G. and Pouit G. (1960). *Sur la stratigraphie du Précambrien III et ses relations avec le Précambrien II, dans la region de Bou-Azzer (Sud marocain)*. C. R. Acad. Sed., Paris, 250, 1, 159-161.
- Jouravsky G. and Trey M. (1963). *Sur les caractères lithologiques et l'origine des "Schistes verts" du Précambrien II dans la region de Bou-Azzer (Ant-Atlas, Sud marocain)*. C.R. Acad. Set, Paris, 3728-3730.
- Jouravsky G. (1967). *Sur la presence d'un granite d'âge précambrien III dans la région de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc)*. C.R. somm. Soc. Geol.. Fr., Paris, 7, 322-323.
- Jouravsky G. and Trey M. de (1967). *Le Précambrien II supérieur dans la partie nord de la boutonnière du Graara: ses caracteres lithologiques et ses relations stratigraphiques avec le Précambrien III inférieur (série de Tiddiline)*. C.R. somm. Soc. Géol, Fr, Paris, 7, 323-324.
- Klemm, D.D. (1965). *Synthesen und analysen in den Dreiecks-diagrammen FeAsSCoAsSNiAsS und FeS₂-CoS₂-NiS₂*. Neues Jahrb. Mineral., Abh. 103, 205-255.
- Kretschmar, U. & Scott, S.D. (1976). *Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application*. Can. Mineral. 14, 364-386.
- Kroutov, G A. (1970). *Nickel-cobalt deposits in the Bou-Azzer region, Morocco*. Geologiya Rudnykh Mestorozhdeniy. 12, 27-40.
- Kroutov G. A., Mikhailov N. P., Obratsov B. V. & Vinogradova R. A. (1989). *Nouvelles données et hypotheses sur la genèse des minéralisations d'arséniures de cobalt de la région de Bou Azzer (Maroc)*. In: Académie des Sciences de l'Urss, éd., Géologie des gites miniers., Moscou, t.XXX.
- Leblanc, M. (1975a). *Copper mineralization and albitophytic volcanism of the Precambrian ophiolites of Bou Azzer; Anti-Atlas, Morocco*. Bulletin Volcanologique. 38, 1095-1109.
- Leblanc, M. (1975b). *Ophiolites précambriennes et gîtes arseniés de cobalt (Bou Azzer-Maroc)*. Unpublished PhD thesis, Paris, France, Université de Paris, 367p.

- Leblanc, M. (1976). *Proterozoic oceanic crust at Bou Azzer*. Nature. 261, 34-35.
- Leblanc, M. (1981). *The Late Proterozoic ophiolites of Bou Azzer (Morocco): Evidence for Pan African plate tectonics*, in: Kroner, A., ed., *Precambrian plate tectonics*: Amsterdam, Elsevier, p. 436-451.
- Leblanc, M. & Andrews, A. J. (1986). *Co-Ni arsenide deposits, with accessory gold, in ultramafic rocks from Morocco*. Canadian Journal of Earth Sciences, 23. 10, 1592-1602.
- Leblanc, M. & Fischer W. (1990). *Gold and platinum group elements in cobalt-arsenide ores: hydrothermal concentration from a serpentinite source-rock (Bou Azzer, Morocco)*. Mineralogy and petrology, 42, p. 197-209.
- Leblanc, M., Moussine-Pouchkine, A., (1994). *Sedimentary and volcanic evolution of a Neoproterozoic continental margin (Bleida, Anti-Atlas, Morocco)*. Precambrian Res. 70, 25–44.
- Leblanc, M., Lancelot, J.R., (1980). *Interprétation géodynamique du domaine pan-africain de l'Anti-Atlas (Maroc) à partir des données géochronologiques*. Can. J. Earth Sci. 17,142_ 155.
- Leblanc, M. & Lbouabi M. (1988). *Native silver mineralization along a rodingite tectonic contact between serpentinite and quartz diorite (Bou Azzer, Morocco)*. Economic Geology, 83, p. 1379-1391.
- Ledent, D. (1960). *Age absolu d'une brannérite de Bou-Azzer (Sud-Marocain)*. Brussels, Belgium, Académie des Sciences Belgique 250. 7, 1309-1311.
- Maurel, C. & Picot, P. (1974). *Stabilité de l'allocalosite et de la cobaltite dans les systèmes Co-As-S et Co-Ni-As-S*. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 97, 251-256.
- Oberthür, T., Melcher, F., Henjes-Kunst, F., Gerdes, A., Stein, H., Zimmerman, A. & El Ghorfi, M. (2009). *Hercynian age of the Cobalt-Nickel-Arsenide-(Gold) ores, Bou- Azzer, Anti-Atlas, Morocco: Re-Os, Sm-Nd and U-Pb age determinations*. Econ. Geol. 104, 1065-1079.
- Oen, I.S., Dunn, P.J. & Kieft, A. (1984). *The nickel-arsenide assemblage from Franklin, New Jersey: description and interpretation*. Neues Jahrb. Mineral. Abh. 150, 259-272.
- Parviainen, A., Gervilla, F., Melgarejo, J. C. & Johanson, B. (2008). *Low-temperature, platinum-group elements-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrevida mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain)*. N. Jb. Miner. Abh. 185/1, 33-49.

- Petruk, W., Harris, D.C. & Stewart, J.M. (1971). *Characteristics of the arsenides, sulfarsenides, and antimonides*. Can. Mineral. 11, 150-186.
- Pique, A., Soulaini, A., Bouabdelli, M., (2003). *L'extension continentale au Protérozoïque terminal - Cambrien basal dans l'Anti-Atlas (Maroc)*. Bulletin de la Société géologique de France 174: n°1. 83-92.
- Putnis A., (2009). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 87-124.
- Putnis, C. & Mezger, K. (2004). A mechanism of mineral replacement: Isotope tracing in the model system KCl-KBr-H₂O. Geochim. Cosmoch. Acta. 68, 2839-2848.
- Radcliffe, D. & Berry, L.G. (1968). *The saffloritelöllingite solid solution series*. Am. Mineral. 53, 1856-1881.
- Roseboom, E. H. (1962). *Skutterudites (Co,Ni,Fe)As_{3-x}: composition and cell dimensions*. Am. Mineral., 47, 310-327.
- Roseboom, E. H. (1963). *Co-Ni-Fe diarsenides: compositions and cell dimensions*. Am Mineral. 48, 271-299.
- Saquaque A., Admou, H., Karson, J.A., Hefferan, K. y Reuber, I. (1989b). *les intrusions calco-alclines de la boutonnière de Bou Azer-El Graara (Anti-Atlas, Maroc): marqueurs de la déformation panafricaine majeure dans un contexte de collision d'arc*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de paris, 308, Série II, p.1279-1238.
- Saquaque, A., Admou, H., Karson, J., Hefferan, K. & Reuber, I. (1989). *Precambrian accretionary tectonics in the Bou Azer-El Graara region, Anti-Atlas, Morocco*. Geology. 17, 1107-1110.
- Saquaque, A., Benharref, M., Abia, H., Mrini, Z., Reuber, I. & Karson, J. (1992). *Evidence for a Pan-African Volcanic Arc and wrench fault tectonics in the Jbel Sarhro, Anti-Atlas, Morocco*. Geologische Rundschau. 81, 1-13.
- Thomas, R. J., Chevallier, L. P., Gresse, P. G., Harmer, R. E., Eglington, B. M., Armstrong, R. A., de Beer, C. H., Martini, J. E. J., de Kock, G. S., Macey, P. H. & Ingram, B. A. (2002). *Precambrian evolution of the Sirwa Window, Anti-Atlas orogen, Morocco*. Precamb. Res. 118, 1-57.
- Villeneuve, M., Cornee, J.J., (1994). *Structure, evolution and paleogeography of the West African craton and bordering belts during the Neoproterozoic*. Precamb. Res. 69, 307-326.
- Vinogradova R. A., Eremin N. I. & Bryzgalov (1971). *Diarséniures naturels de cobalt du gisement de Bou-Azzer, Maroc*. Geol. Gîtes minéraux, 13, 2, 116-120 (en russe).

- Vinogradova, R. A., Yerebin, N. I. & Krutov, G. A., (1972). *Cobalt-rich rammelsbergite from the Bou Azzer region, Morocco*. Doklady Akademii Nauk SSSR. 207, 161-163.
- Yund, R. A. (1962): *The system Ni-As-S; phase relations and mineralogical significance*. Am. J. Sci. 260, 761-782.

ANEXOS

TABLA 1. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE SKUTTERUDITA I

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Sk I	Min.	1,04	75,36	0,89	18,4	0,35	99,42	0,08	2,77	0,06	0,86	0,03	0,97
<i>n</i> = 10	Max.	2,42	77,22	2,35	19,44	1,56	100,63	0,22	2,9	0,11	0,92	0,08	0,92
	Med.	2,96	76,16	1,49	19,03	0,99	99,89	0,17	2,81	0,08	0,89	0,05	0,94

As# = As/As+S.

TABLA 2. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE RAMMELSBERGITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Ram	Min.	1,71	64,91	0	1,73	19,71	99,87	0,1	1,69	0	0,06	0,68	0,99
<i>n</i> = 18	Max.	5,27	70,17	1,06	7,49	27,82	100	0,31	1,89	0,04	0,25	0,95	0,85
	Med.	4,08	66,64	0,28	4,44	24,45	99,99	0,25	1,76	0,01	0,15	0,83	0,87

As# = As/As+S.

TABLA 3. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA RAMMELSBERGITA-SAFFLORITA-LÖLLINGITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
RSL	Min.	0,1	67,11	5,31	4,61	6,24	99,16	0	1,79	0,21	0,16	0,22	1
<i>n</i> = 22	Max.	2,73	71,93	16,68	13,98	10,74	100,3	0,18	2,01	0,6	0,5	0,38	0,91
	Med.	0,95	69,42	12,17	7,64	8,36	99,58	0,06	1,92	0,45	0,27	0,29	0,96

As# = As/As+S.

TABLA 4. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA RAMMELSBERGITA-LÖLLINGITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
RL	Min.	0,23	70,28	15,45	1,71	3,7	99,31	0,02	1,93	0,58	0,06	0,12	0,98
<i>n</i> = 6	Max.	0,75	71,16	22,83	4,66	10,37	100,21	0,04	1,97	0,84	0,16	0,37	0,98
	Med.	0,49	70,71	18,55	2,75	6,86	99,63	0,03	1,95	0,69	0,09	0,24	0,98

As# = As/As+S.

TABLA 5. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE SAFFLORITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Saf	Min.	0,31	62,65	1,85	23,23	0,06	99,51	0,02	1,63	0,06	0,78	0	0,98
<i>n</i> = 18	Max.	6,19	70,85	5,77	29,09	1,45	100,86	0,37	1,97	0,2	0,95	0,04	0,84
	Med.	3,06	67,13	3,46	25,79	0,25	100,08	0,19	1,8	0,13	0,88	0,01	0,90

As# = As/As+S.

TABLA 6. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA COBALTITA-GERSDORFFITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
CG	Min.	13,09	45,06	1,16	14,23	8,06	98,8	0,73	1,01	0,04	0,42	0,23	0,58
<i>n</i> = 8	Max.	18,53	53,22	2,63	25,3	17,43	100,25	0,97	1,26	0,09	0,72	0,53	0,56
	Med.	15,96	49,34	2,03	19,02	12,99	99,39	0,86	1,14	0,07	0,55	0,39	0,57

As# = As/As+S.

TABLA 7. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE SKUTTERUDITA II

	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Sk II Min.	0,18	76,81	1,55	10,61	0,39	99,08	0,03	2,86	0,08	0,51	0,03	0,98
<i>n</i> = 45 Max.	1,3	78,54	5,33	18,5	5,43	100,41	0,11	3	0,28	0,86	0,25	0,96
Med.	0,54	77,93	2,93	14,47	3,71	99,79	0,05	2,94	0,15	0,69	0,18	0,97

As# = As/As+S.

TABLA 8. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA SAFFLORITA-LÖLLINGITA

	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
SL Min.	0,15	65,41	5,36	6,22	0	98,99	0	1,71	0,21	0,22	0	1
<i>n</i> = 38 Max.	4,62	75,96	22,27	21,72	1,63	100,92	0,27	2,09	0,79	0,76	0,06	0,88
Med.	1,53	69,71	13,98	14,25	0,29	99,91	0,09	1,9	0,51	0,49	0,01	0,95

As# = As/As+S.

TABLA 9. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE ARSENOPIRITA

	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Apy Min.	17,12	44,78	30,28	0,03	0	98,9	0,9	0,98	0,91	0	0	0,52
<i>n</i> = 39 Max.	19,7	48,24	34,86	3,7	0,17	100,23	1,01	1,08	1,02	0,1	0	0,51
Med.	18,53	46,51	33,48	0,75	0,05	99,49	0,96	1,03	0,99	0,02	0	0,51

As# = As/As+S.

TABLA 10. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE ALLOCLASITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
All <i>n</i> = 148	Min.	18,11	41,48	0,53	23,59	0,09	98,53	0,94	0,92	0,02	0,67	0	0,49
	Max.	20,37	46,75	3,69	34,74	9,6	101,09	1,07	1,04	0,12	0,98	0,27	0,49
	Med.	19,3	44,74	1,98	31,13	2,42	99,76	1	0,99	0,06	0,88	0,07	0,49

As# = As/As+S.

TABLA 11. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE SKUTTERUDITA III

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Sk III <i>n</i> = 25	Min.	1,16	75,63	0,76	15,42	0,02	98,71	0,11	2,77	0,03	0,72	0	0,96
	Max.	2,81	77,44	5,36	19,83	1,26	100,76	0,25	2,9	0,28	0,96	0,06	0,92
	Med.	1,65	76,53	3,09	17,9	0,39	99,8	0,14	2,84	0,15	0,85	0,02	0,94

As# = As/As+S.

TABLA 12. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LÖLLINGITA

		Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
		S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Lö <i>n</i> = 107	Min.	0,04	66,55	20,55	0,03	0	98,01	0	1,75	0,76	0	0	1
	Max.	3,83	71,93	28,67	7,83	1,18	100,49	0,24	1,99	1,03	0,27	0,04	0,89
	Med.	1,28	69,85	26,31	1,68	0,07	99,42	0,08	1,9	0,96	0,06	0	0,95

As# = As/As+S.