



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Mecanismos de Reequilibrio Mineral en Arseniuros de Co-Fe-Ni en Tamdrost (Bou Azzer, Marruecos)

Autor/es

María Lázaro Crespo

Director/es

Dra. Isabel Fanlo González

Facultad de Ciencias

2012

En torno de la esencia está la morada de la ciencia.

Platón (427 AC-347 AC) Filósofo griego.

A la Dra. Isabel Fanlo, por su paciencia, disposición
y su apoyo, y por tener siempre una sonrisa.

Al Dr. Natxo Subías por su amabilidad y
su atención.

A mis compañeros del Máster, con ellos esta
aventura ha sido inolvidable.

ÍNDICE:

RESUMEN Y ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	4
2. OBJETIVOS	6
3. ANTECEDENTES	6
4. CONTEXTO GEOLÓGICO	8
4.1. Distrito de Bou-Azzer	8
4.2. Yacimiento de Tamdrost	12
5. METODOLOGÍA	14
5.1. Microscopio de luz reflejada y transmitida	14
5.2. Microscopio electrónico de Barrido (SEM) y de emisión de campo (FESEM) ..	14
5.3. Microsonda electrónica (EPMA)	15
5.4. Tratamiento de datos y fotografías	16
6. RESULTADOS	17
6.1. Asociación I	18
6.1.1. Triarseniuros	18
6.1.2. Diarseniuros	19
6.2- Asociación II	25
6.2.1. Triarseniuros	25
6.2.2. Diarseniuros	26
6.2.2. Sulfoarseniuros	29
6.3- Asociación III	31
7. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	33
7.1- Secuencia paragenética	33
7.2- Tendencias composicionales, extensión de las soluciones sólidas y condiciones de formación de los arseniuros de Tamdrost.	35
7.2.1. Asociación I	35
7.2.2 Asociación II	41
7.2.3 Asociación III	45
7.3-Conclusiones	47
8- BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	53

RESUMEN

El yacimiento de Tamdrost, en el distrito de Bou-Azzer (Anti-Atlas Marroquí) está formado por triarseniuros, diarseniuros y sulfoarseniuros de Co-Ni-Fe, y fases minoritarias de sulfuros de Cu. Debido a que el yacimiento ha sufrido diversas etapas de fracturación, los minerales han estado sometidos a procesos de disolución y reequilibrio. Se han diferenciado 3 asociaciones: la primera asociación está compuesta por skutterudita, rammelsbergita, niquelita, miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita, rammelsbergita-lollingita, rammelsbergita-lollingita-safflorita, safflorita-lollingita y lollingita. La segunda asociación la componen los minerales: skutterudita, safflorita, miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita, miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita, cobaltita y alloclasita. La tercera asociación está compuesta por arsenopirita, bornita y calcopirita y aparece asociada a las últimas etapas de fracturación englobando fases previas. Mientras que la primera skutterudita presenta una tendencia Ni+Fe con posibles temperaturas de formación a 650°C, la segunda muestra una tendencia de Ni sin una clara relación con las temperaturas. Los diarseniuros de la asociación I definen por completo el campo de solución sólida a 625°C, demostrando la no existencia del solvus previamente propuesto por Gervilla y Ronsbo (1992). Los diarseniuros de la asociación II muestran una solución sólida completa a lo largo del binario NiAs₂-CoAs₂, que se extiende más allá de los campos experimentales y con unas temperaturas de formación similares a las de la asociación I. La tercera asociación se formó a una temperatura de entre 440°C y 460°C.

ABSTRACT

Tamdrost ore is located in the district of Bou-Azzer (Anti-Atlas, Morocco). The mineralization consists of arsenides and sulfarsenides of the Ni-Co-Fe-As-S system. Three associations have been established. The first is made by skutterudite, rammelsbergite, nickeline, rammelsbergite-safflorite solid solution series, rammelsbergite-lollingite solid solution series, rammelsbergite-lollingite-safflorite, safflorite-lollingite solid solution series and lollingite. The second association consists of skutterudite, safflorite, rammelsbergite-safflorite solid solution series, cobaltite-gersdorffite solid solution series, cobaltite and alloclasite. The third association is characterized by arsenopyrite, bornite and chalcopyrite. The skutterudites follow two different trends, Ni+Fe in the first association and Ni in the second one. Only the first association skutterudite formation temperatures are fitting well with the solid solution experimental field at 650°C-625°C. Solid solution field exposed by Gervilla and Ronsbo (1992) is completely defined by the first association of diarsenides, whereas the second diarsenides association show a complete solid solution along the binary NiAs₂-CoAs₂ extending broader than the experimental field. The formation temperatures of the first and second diarsenide associations are similar (about 650°C) but the third one is between 440°C and 460°C and it is associated to the latter stages of fracturing. The minerals have been undergone several stages of fracturing, and processes of dissolution and re-equilibration.

1. INTRODUCCIÓN

En el distrito minero de Bou-Azzer, localizado en la zona central del Anti-Atlas (Marruecos), existen más de 60 cuerpos mineralizados en la zona de contacto entre rocas serpentínicas y ofiolitas Neoproterozoicas fragmentadas. Las mineralizaciones consisten en arseniuros y sulfoarseniuros de Ni-Co-Fe y minoritariamente sulfuros, brannerita y Au nativo contenidos en una ganga cuarzo-carbonatada. La explotación del Co en estos cuerpos se ha llevado a cabo desde 1930 (En-Naciri et al., 1996), y supone un 8% del Co extraído a nivel mundial. Muchos de estos cuerpos no han sido estudiados en profundidad, entre ellos el yacimiento de Tamdrost, en el cual se ha realizado el estudio.

Estos yacimientos parecen tener cierta similitud con los depósitos de cinco elementos (Ni-Co-As-Ag-Bi) aunque presentan notables diferencias en cuanto a mineralización, ya que en los yacimientos de Bou-Azzer se encuentra en ocasiones Ag y Au nativos, molibdenita y brannerita en lugar de uraninita.

Varios autores han estudiado algunos yacimientos del distrito de Bou-Azzer (Leblanc, 1975, 1986; Dolansky, 2007; Ahmed et al., 2009; Gervilla et al., 2012), si bien hay muchos de los que se carecen de datos y todavía no se ha establecido una secuencia paragenética definitiva. La realización de sistemas experimentales (Roseboom, 1962, 1963; Yund, 1962; Klemm, 1965; Barton, 1969; Maurel & Picot, 1974; Hem & Makovicky, 2004; Hem, 2006) ha favorecido el estudio de estos minerales en los últimos años.

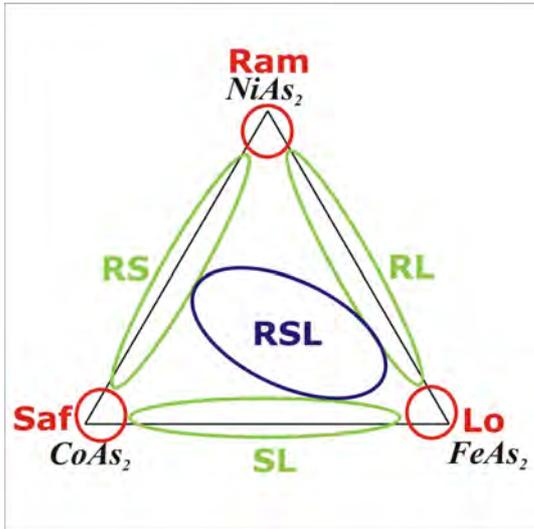
Estudios previos en el sistema (Ni,Co,Fe) (As,S)₂ han demostrado que la mayoría de las fases presentan una solución sólida completa a temperaturas elevadas, pero a bajas temperaturas las soluciones sólidas presentan limitaciones. La importancia de estos sistemas experimentales radica en que pueden ser utilizados como geotermómetros (Yund, 1962; Roseboom, 1962, 1963; Klemm, 1965; Radcliffe & Berry, 1968; Gervilla & Ronsbo, 1992; Hem y Makovicky, 2004). Sin embargo, algunos de ellos cuando se aplicaban a sistemas naturales daban resultados contradictorios (Misra y Fleet, 1975; Fanlo et al., 2004; Parviainen et al., 2008).

Hem et al. (2001) demostró que algunos sulfoarseniuros pueden formarse a temperaturas mucho más bajas de lo que él propuso en un principio, ya que la estabilidad mineral de una paragénesis específica depende de la actividad iónica fundamentalmente y no tanto de la temperatura.

Gervilla y Ronsbo (1992) realizó un estudio de detalle de los diarseniuros y sulfoarseniuros asociados a las cromitas del macizo Ierzólítico de Málaga (España) para comprender el ambiente de formación de estos minerales, obteniendo nuevos resultados y proponiendo un solvus que presentaba una laguna de miscibilidad a temperaturas de 625°C. Con parte de los resultados que se han obtenido en este trabajo, se pretende acabar de definir el solvus a 625°C de los diarseniuros, y ver si existe realmente esa laguna de inmiscibilidad.

Como la mayoría de las fases que pertenecen al sistema Ni-Co-Fe-As-S no sólo son poco frecuentes, sino que pueden presentar una gran variabilidad composicional, para facilitar la lectura del trabajo y poder referirnos de una manera clara y concisa a determinadas porciones de los sistemas binarios, se ha utilizado la nomenclatura propuesta por Gervilla et al. (2012) para cuestiones de descripción:

Representación de posibles soluciones sólidas en diarseniuros del sistema Co-Ni-Fe.



Los minerales situados composicionalmente en el vértice del Fe con <5% de Co y/o Ni se denominan **Lollingitas (Lo)**. Los situados en el vértice del Co con <5% de Fe y/o Ni se denominan **Saffloritas (Saf)**. Los situados en el vértice del Ni con <5% de Co y/o Fe se denominan **Rammelsbergitas (Ram)**.

Los minerales con composiciones intermedias se denominan miembros de la **solución sólida safflorita-lollingita (SL)**, miembros de la **solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS)**, miembros de la **solución sólida rammelsbergita-lollingita (RL)** y miembros de la **solución sólida rammelsbergita-lollingita-safflorita (RSL)**.

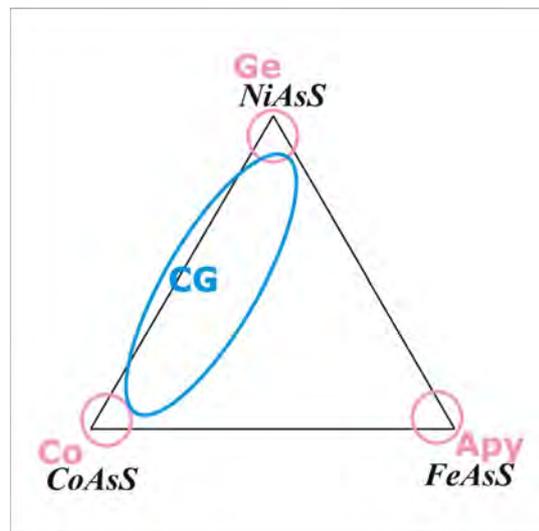
Los minerales con composiciones intermedias se denominan miembros de la **solución sólida rammelsbergita-lollingita-safflorita (RSL)**.

Representación de soluciones sólidas en sulfoarseniuros del sistema Co-Ni-Fe.

Los minerales que composicionalmente se sitúan en el vértice del Fe con <5% de Co y/o Ni se denominan **Arsenopiritas (Apy)**. Los situados en el vértice del Co con <5% de Fe y/o Ni se denominan **Cobaltitas (Co)**. Los situados en el vértice del Ni con <5% de Co y/o Fe se denominan **Gersdorffitas (Ger)**.

Los minerales con composiciones intermedias se denominan miembros de la **solución sólida Cobaltita-Gersdorffita (CG)**.

Las asociaciones minerales de Ni-Co-Fe-As-S de Tamdrost presentan composiciones que se



extienden más allá de los campos naturales y experimentales. En un intento de comprender mejor las relaciones de fase de estos minerales, su variabilidad composicional, temperatura de formación y quimismo, se ha realizado un estudio mineralógico de detalle.

2. OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar en este trabajo son, en primer lugar, establecer la extensión de las soluciones sólidas de las asociaciones de Ni-Co-Fe-As-S presentes en el yacimiento de Tamdrost, intentando determinar las causas de la variabilidad composicional de estos minerales. Y en segundo lugar, intentar completar la solución sólida a 625°C propuesta por Gervilla y Ronsbo en 1992 para diarseniuros verificando la existencia o no de la laguna de miscibilidad y demostrando la aplicabilidad de este sistema como geotermómetro.

3. ANTECEDENTES

Los primeros estudios del distrito de Bou-Azzer se llevaron a cabo por Burghelle (1935), que describió los óxidos de Co, aunque la mineralogía general no fue descrita hasta 1948, por George Jouravsky, el cual estudió la tectónica, mineralogía, origen de la mineralización y su asociación con la roca encajante (1948 a y b, 1949 a y b, 1952 a y b). En 1959 define la skutterudita como un mineral perteneciente al sistema Ni-Co-Fe-As-S y confirma la existencia de dos series isomorfas de arseniuros.

En 1970, Kroutov, y después Vinogradova et al. (1972, 1974, 1975, 1980) describieron los sulfuros y sulfoarseniuros de Co-Ni-Fe del distrito. Besson & Picot (1975, 1978) establecieron la metalogenia y publicaron datos de Co.

El distrito de Bou-Azzer fue entonces estudiado a fondo por Leblanc en colaboración con otros autores, que describieron la mineralogía (Leblanc (1975, 1975a, 1981), Leblanc & Billaud (1982) y Leblanc & Andrews (1986)), tectónica, estratigrafía, petrología de las intrusiones y vulcanismo, origen del arsénico, encajante y estructura del yacimiento (Leblanc (1972, 1973 a y b).

Además, Leblanc (1976) propone una nueva interpretación de la orogenia Precámbrica, definiendo el origen de la sutura ofiolítica como un evento de colisión de placas oceánica y continental. Saquaque et al. (1989, 1992), definen la ventana tectónica de Bou-Azzer como la más compleja del Antiatlas.

Gasquet et al. (2005, 2008) definen la sutura Panafricana y datan los eventos volcánicos e hidrotermales, diferenciando tres series magmáticas Neoproterozoicas. Ésto les permitió modificar las etapas de Leblanc (1975) y situar la formación de los yacimientos a lo largo de esta sutura en el límite Precámbrico-Cámbrico, diferenciando yacimientos de metales preciosos, metales base y yacimientos tipo SEDEX asociados a un magmatismo calcoalcalino. Estas etapas y sus edades fueron discutidas por Bousquet et al. (2009). Posteriormente El Hadi et al. (2010) estudian la evolución de las ofiolitas y diferencian tres etapas: arco volcánico, ofiolita y plataforma continental.

Las edades de los yacimientos se han tratado de establecer en diversas ocasiones con distintos métodos de datación (230 Ma, Choubert (1959); 240 Ma, Ledent (1960); 550 Ma, En-Naciri et al. (1996, 1997) y Oberthür et al. (2009) Re-Os en molibdenita (400-350 Ma), Sm-Nd en carbonatos (308 ± 31 Ma) y U-Pb en brannerita (310 ± 5 Ma), que parece el más preciso.

Dolansky (2007) establece las condiciones de formación de los minerales en distintos depósitos del distrito, y Ahmed et al. (2009) proponen una secuencia paragenética general para los yacimientos de Ni-Co-Fe del distrito de Bou-Azzer centrándose en el estudio de la caracterización de los fluidos hidrotermales que dieron lugar a los distintos yacimientos a partir de isótopos estables e inclusiones fluidas. Ambos proponen un modelo genético.

En 2012 Gervilla et al. diferencian dos etapas de precipitación de diarseniuros en uno de los yacimientos del distrito de Bou-Azzer, concretamente en Aghbar. Primero una rica en Ni y una segunda rica en Co y Fe, estableciendo así la extensión de las soluciones sólidas de los arseniuros presentes a partir de los diagramas experimentales. Además discuten las afirmaciones establecidas previamente por otros autores (Besson & Picot 1978, En-Naciri 1995, En-Naciri et al., 1997, Ahmed et al., 2009) de que los diarseniuros se forman en primer lugar, argumentando que según las relaciones texturales los primeros en formarse fueron los triarseniuros.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1. Distrito de Bou-Azzer

El distrito minero de Bou-Azzer se encuentra situado en el macizo del Anti-Atlas marroquí, concretamente, a lo largo de la Falla del Anti-Atlas Central (Fig. 4.1). Esta estructura representa una sutura Panafricana que separa dos unidades tectónicas principales: el Cratón Eburniense de África Occidental (Paleoproterozoico, 2000 Ma) al SE, y el Escudo Orogénico Panafricano (Neoproterozoico, 600-700 Ma) al NE. El Anti-Atlas está separado del Alto-Atlas y de la Meseta Oriental por la Falla Sur del Atlas (Gasquet et al., 2005).

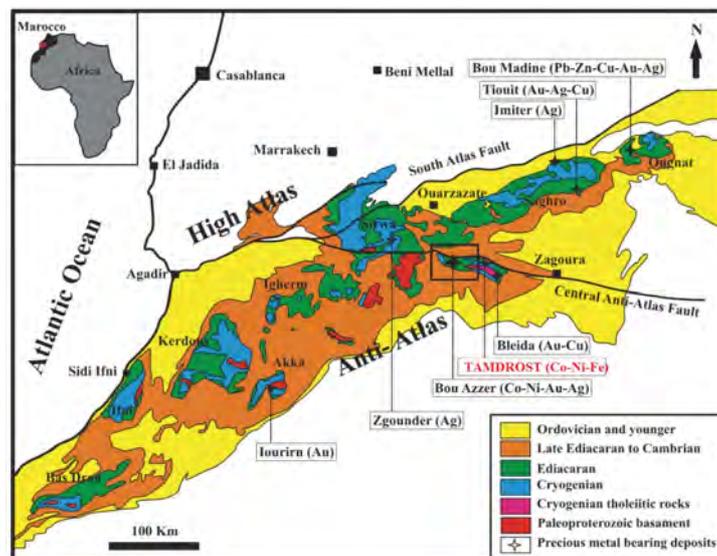


Fig. 4.1. El cinturón plegado del Anti-Atlas en el sur de Marruecos (modificado de Gasquet et al., 2005);

A lo largo de la Falla Sur del Atlas y la del Anti-Atlas Central se distribuye un gran número de ventanas tectónicas Precámbricas (Bas Drâa, Ifni, Kerdous, Akka, Igherm, Sirwa, Zenaga, Bou-Azzer, Saghro, y Ougnat) (Gasquet et al., 2005), las cuales son remanentes de la sutura Panafricana (685-580 Ma). Todas estas ventanas tectónicas quedan representadas en el registro estratigráfico por medio de un complejo ofiolítico fragmentado (697 ± 8 Ma; El Hadi et al., 2010) y, superpuesto a éste, se dispone discordante una secuencia de materiales de edad Ediacárico-Cámbrico y el resto de rocas Paleozoicas de origen sedimentario.

Según Leblanc (1981) y Saquaque et al. (1989, 1992) la configuración estructural de la ventana tectónica (Fig. 4.2) de Bou-Azzer es la más compleja del Anti-Atlas.

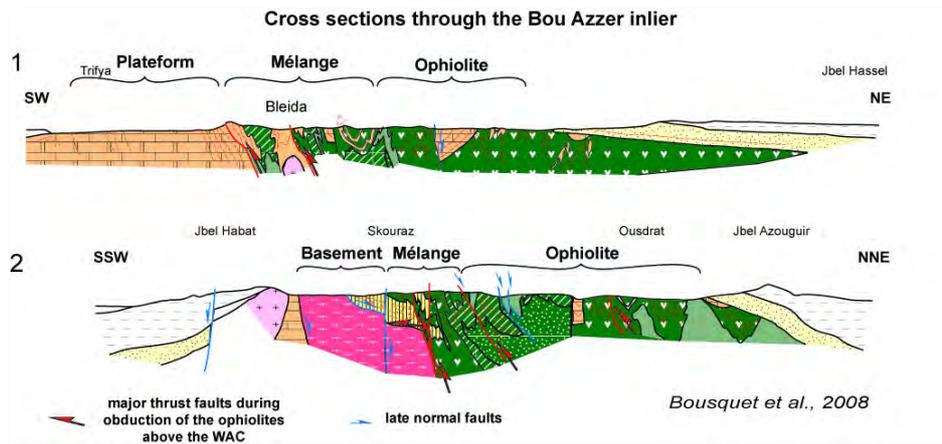
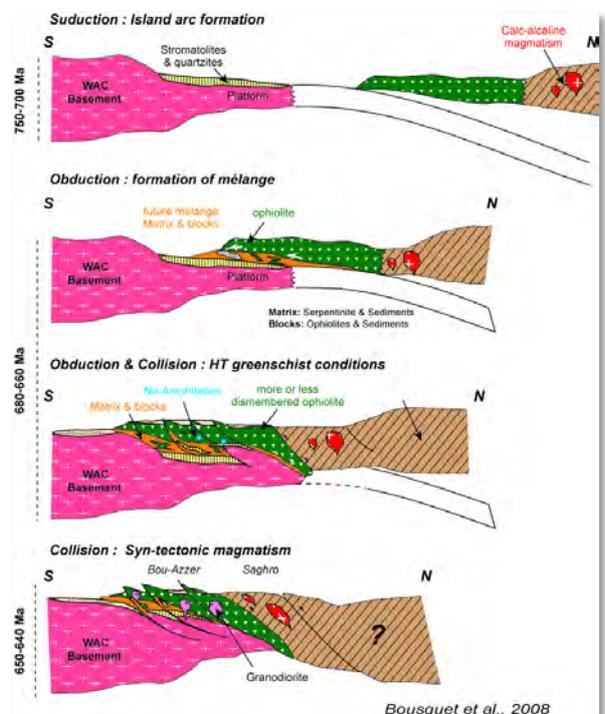


Fig. 4.2-Cortes geológicos transversales a través del distrito de Bou-Azzer (modificado de Leblanc, 1975 y Saquaque et al., 1989). Las relaciones estructurales entre las diferentes unidades muestran claramente que la secuencia mélange está situada estructuralmente por encima del basamento y bajo la secuencia ofiolítica.

Estratigráficamente, en la base de la estructura aflora el basamento Paleoproterozoico constituido por gneises, anfibolitas y esquistos e intruído por pequeños cuerpos graníticos. Se superponen discordantemente las formaciones Criogénicas (Grupo Bou-Azzer). El Grupo Bou-Azzer lo forman sedimentos epicontinentales y rocas volcanoclásticas, así como 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 (Fig.4.3).

Fig. 4.3-Modelo para el emplazamiento de la suite ofiolítica de Bou-Azzer.



Además, en los complejos ofiolíticos se han podido reconocer dos periodos magmáticos tectonotermales asociados a la acreción de la corteza (Fig.4.4): I) un periodo Paleoproterozoico correspondiente con la Orogenia Eburniense, y II) un periodo Neoproterozoico sincrónico con la Orogenia Panafricana. Las edades de los eventos calculadas por Bousquet et al. (2009) son:

- 750-700 Ma: subducción Norte del océano Panafricano.
- 680-660 Ma: Formación de mélange y HT-esquistos verdes como facies metamórfica de sobreimpresión en obducción y asentamiento del terreno.
- 650-640 Ma: evidencias de colisión coetánea al magmatismo por estructuras tectónicas tempranas. El Hadi et al. (2010) data el límite de la subducción y el comienzo de la obducción entre 655 y 635 Ma.
- 350-300 Ma: Etapa hidrotermal. Mineralización

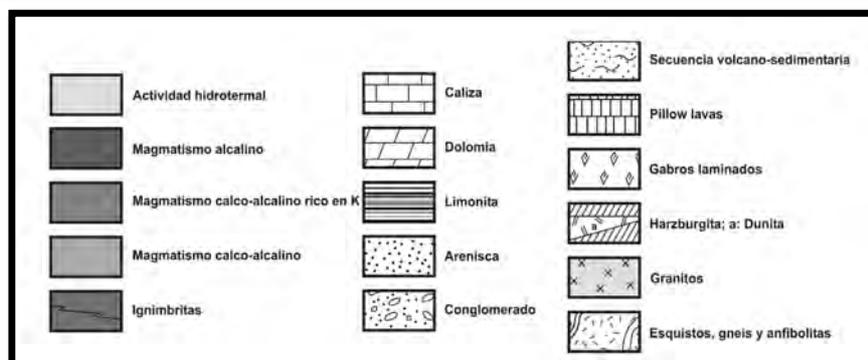
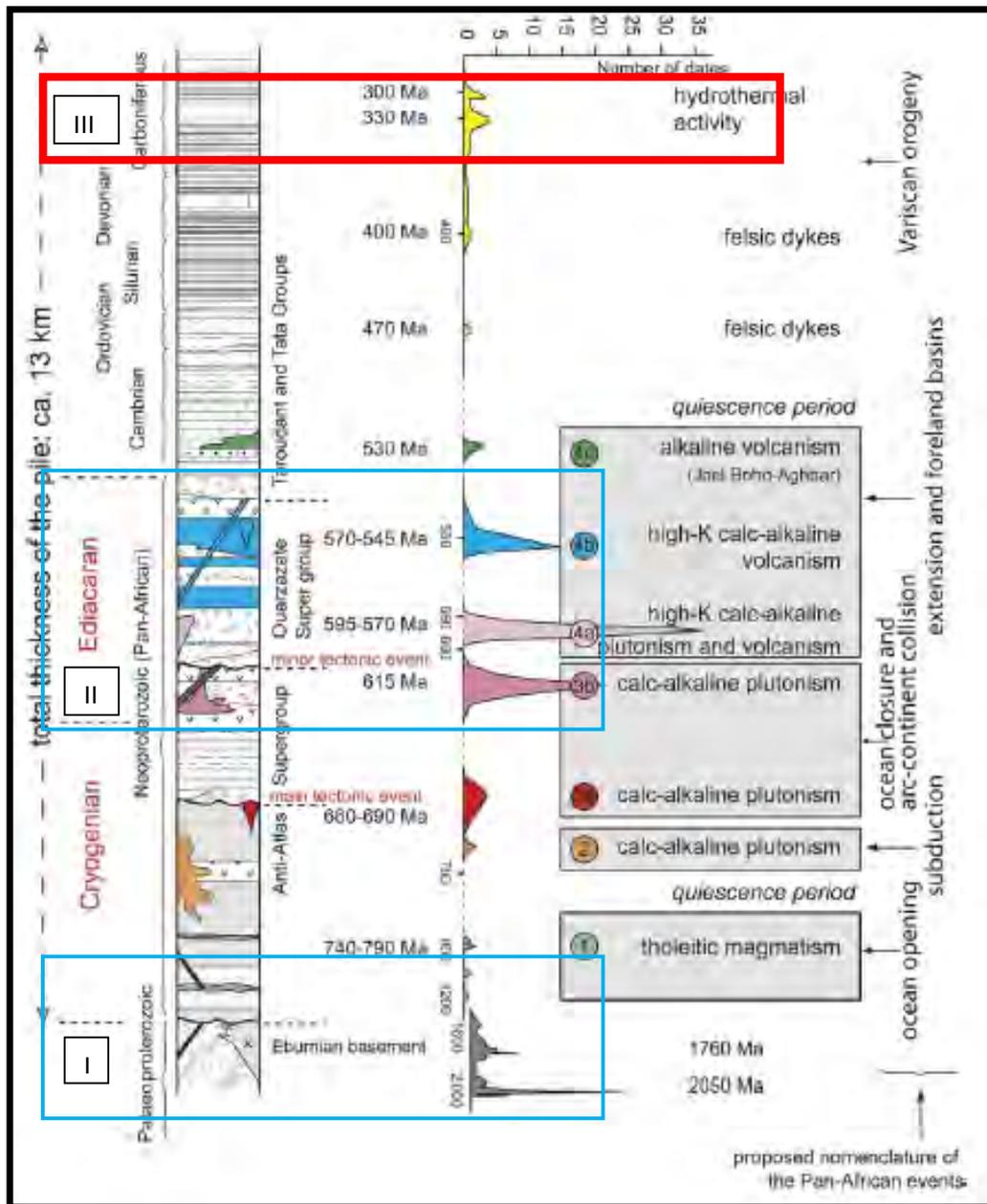


Fig. 4.4. Modificado de Gasquet et al., 2005. Series del Anti-Atlas y los principales eventos tectónicos y edades U-Pb de episodios magmáticos I, II, III Edad de la mineralización en Rojo 300-350 Ma.

Sobre el Grupo Bou-Azzer se encuentra discordante una secuencia sedimentaria molásica débilmente metamorfizada (Formación Tiddeline), una sucesión de ignimbritas y conglomerados subhorizontales (Súpergrupo Ouarzazate), y 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) (Fig. 4.5).

Las unidades anteriores representan un periodo de extensión con desarrollo de basamento marino (entre 605 y 530Ma) 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 y Lancelot, 1977), y está relacionado con el régimen tectónico anorogénico al que estuvo sometido el Anti-Atlas en ese momento (Gasquet et al., 2005).

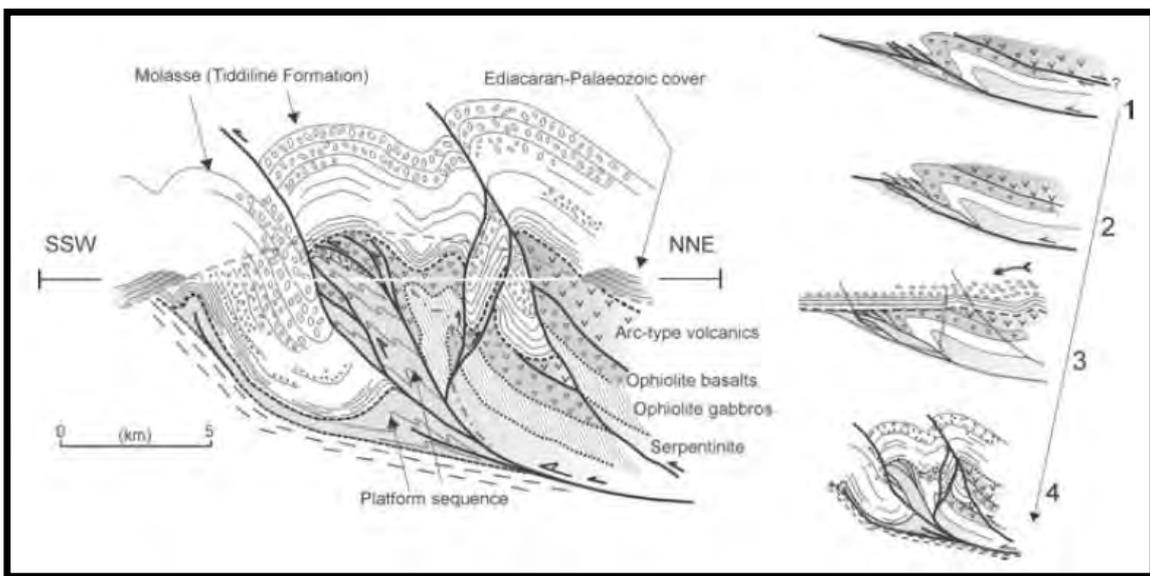


Fig. 4.5-Corte geológico que ilustra la estructura del afloramiento de Bou-Azzer. A la derecha, esquemas sucesivos de la evolución de la estructura.(El Hadi et al.,2008)

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

La alteración hidrotermal asociada con vetas mineralizadas se observa en ambos tipos de roca de caja (serpentinita y cuarzdiorita), con zonas de alteración que van desde varios centímetros a un metro o más de ancho. Asociado a las vetas, la cuarzdiorita es intensamente cloritizada, silicificada, o menos comúnmente carbonatada. La alteración en serpentinitas se compone de zonas intensamente carbonatadas, silicificadas, o zonas enriquecidas en talco (Ahmed et al., 2009).

El momento en que se produjo la mineralización del distrito minero de Bou-Azzer todavía es controvertido ya que las edades propuestas por varios autores oscilan en torno a 685 y 215 Ma. Leblanc (1981) propone un modelo multiepisódico que comienza con un evento tardi-Panafricano (~685-580 Ma) seguido por una removilización durante la Orogenia Hercínica. Cheilletz et al. (2002) y Levresse et al. (2004) consideran que la mineralización de plata del yacimiento de Imiter (tipo world-class) se formó aproximadamente hace 550 Ma, sin embargo Gasquet et al. (2005) dató una parte de la mineralización de oro en el yacimiento de Iourirn en 301 ± 7 Ma. Otros autores (Ledent, 1960 y En-Naciri et al., 1996) determinaron una edad de 240 ± 10 Ma (Pb-Pb) y 550 Ma (U-Pb, medido con SIMS), para brannerita en diferentes yacimientos del distrito minero de Bou-Azzer. Recientemente, Oberthür et al. (2009) estimó la edad de la mineralización de Co-Ni-As-(Au) del distrito de Bou-Azzer, empleando carbonatos y brannerita coexistentes con molibdenita, en 310 ± 5 Ma.

4.2. EL YACIMIENTO DE TAMDROST

Tamdrost es un distrito minero activo situado en la zona central del distrito de Bou-Azzer. Se encuentra en el contacto entre los materiales del supergrupo Ouarzazate con las serpentinitas (Fig.4.6).

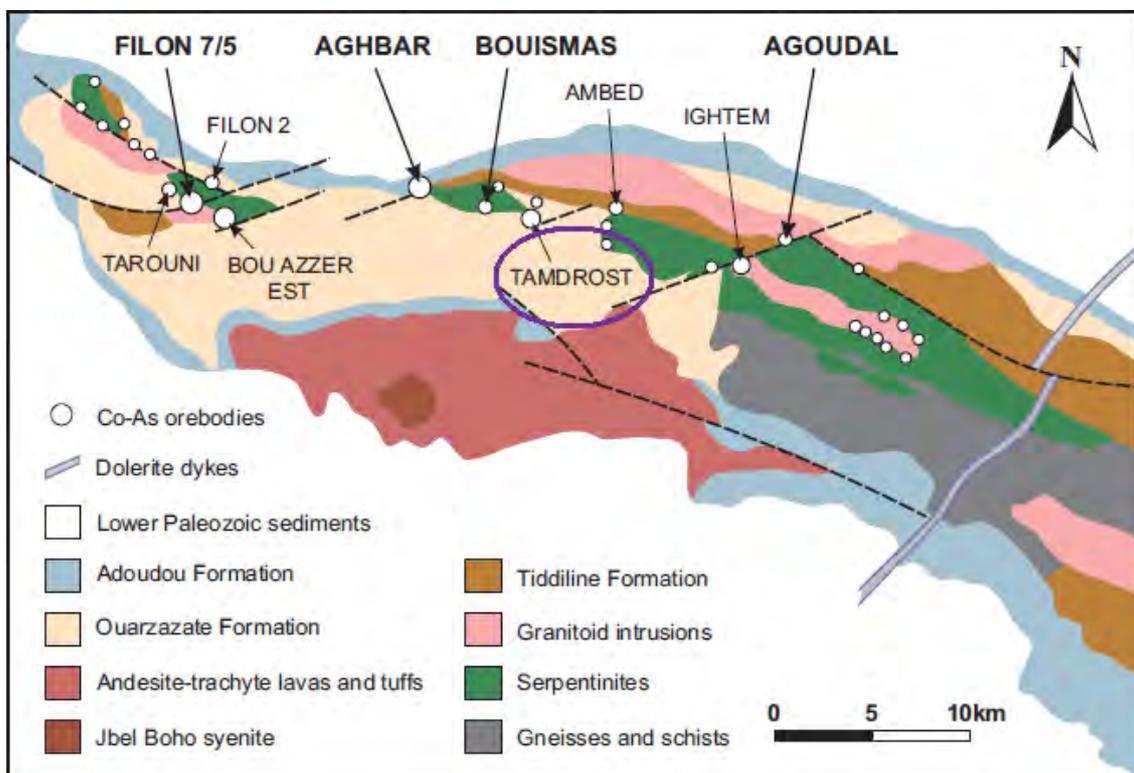


Fig. 4.6-Mapa geológico general de Bou-Azzer y situación del yacimiento de Tamdrost.

Distribución de los principales cuerpos mineralizados de Co-As en relación con los masivos serpentiniticos. El tamaño de los círculos está relacionado con el tamaño de estos cuerpos mineralizados (Dolansky, 2007)

La mineralización se dispone en lentejones carbonatados (150-200 m x 20-70 m) subhorizontales, localizados a lo largo de depresiones canaliformes, de dirección NW-SE (Leblanc & Billaud, 1982) en el contacto entre las serpentinitas y las ignimbritas. Principalmente aparece asociada a rocas serpentinizadas, en zonas de contacto con las rocas volcánicas precámbricas por lo que contiene cromitas muy alteradas (Fig. 4.7).

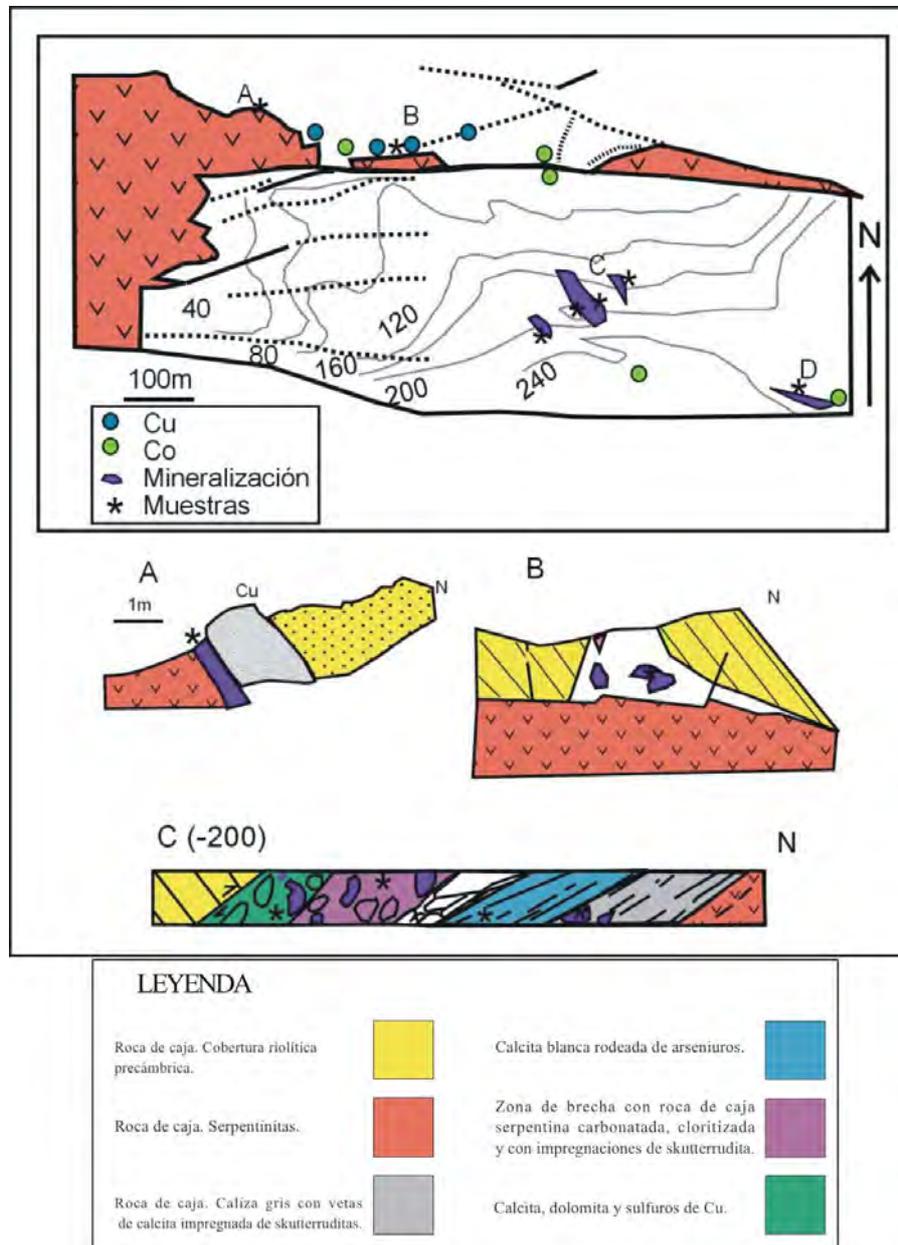


Fig. 4.7. Esquemas de Tamdrost (Modificado de Leblanc, 1982). En asterisco zonas de recogida de muestras.

La mineralización ha sufrido diversas etapas de precipitación, disolución, reemplazamiento, y fracturación.

5- METODOLOGÍA

Se contaba con 44 muestras tomadas a distintas profundidades y zonas del yacimiento, cedidas por el Dr. Leblanc que realizó su tesis en el distrito de Bou-Azzer (Fig. 4.7).

De estas 44 muestras, se seleccionaron las 13 más representativas para estudiar las mineralizaciones en láminas delgado-pulidas (Fig. 5.1). Estas láminas fueron preparadas en el servicio de preparación de muestras de la Universidad de Granada.

SECTOR	MUESTRAS	PROFUNDIDAD (m)	ENCAJANTE
A	542	0	Serpentinita
B	1555	120	Serpentinita
C	1554	200	Serpentinita
C	1643/3	200	Serpentinita
C	1643/6	200	Caliza
C	1643/11	200	Zona de brecha, serpentinita carbonatada
C	1643/11a	200	Zona de brecha, serpentinita carbonatada
C	1633/11b	200	Zona de brecha, serpentinita carbonatada
C	1643/24b	200	Carbonatos
C	1643/16	200	Caliza
D	1643/30	240	Serpentinita
D	1939	254	Serpentinita
D	2101	254	Serpentinita

Fig. 5.1 Tabla con las muestras empleadas en este estudio Tamdrost.

Los primeros estudios se han realizado mediante microscopía óptica de luz reflejada y transmitida y posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de emisión de campo (FSEM). Finalmente se realizaron los análisis mediante microsonda electrónica (EPMA) en la Universidad de Barcelona. El tratamiento de datos se ha realizado con un programa de modelización geoquímica (Minpet).

5.1. Microscopio de luz reflejada y transmitida:

El estudio petrográfico tanto de minerales transparentes como opacos, se ha realizado en un microscopio Olympus BX41 con cámara digital Olympus CW5060 acoplada y el software Cam2Com para obtener microfotografías de las muestras seleccionadas.

5.2. Microscopio electrónico de Barrido (SEM) y microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

El estudio en detalle de la morfología y textura de los minerales presentes en las muestras se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Para la observación de las muestras en lámina delgado-pulida, ha sido necesario recubrirlas con una capa de grafito con el objeto de mejorar sus propiedades conductoras. Para ello se ha utilizado una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío Balzers, modelo MED010.

- El equipo de SEM utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El aparato proporciona imágenes de alta resolución (hasta 300.000 aumentos), de electrones secundarios y electrones retrodispersados acelerados con tensiones de 0.2 a 40 Kv. En este caso se ha utilizado una tensión de 20Kv.
- El equipo de FSEM utilizado ha sido un Carl Zeiss MERLIN™ perteneciente a los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Este microscopio tiene una resolución mayor que el SEM, por lo que ha sido el más utilizado.
Para mejorar el contraste entre las diferentes fases con composiciones similares, se ha utilizado una distancia de trabajo entre 3,3mm y 4mm y un voltaje de 25kV.

El software que controla el proceso de adquisición de imágenes y datos analíticos es INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments.

5.3. Microsonda electrónica (EPMA):

Con el objetivo de determinar la composición de las distintas especies minerales identificadas y conocer las variaciones composicionales, las muestras seleccionadas se analizaron mediante microsonda electrónica (EPMA).

El análisis mediante microsonda electrónica es una técnica no destructiva que aporta información cualitativa y cuantitativa en análisis elemental para volúmenes micrométricos en la superficie de los cristales, con sensibilidades del orden de los ppm. La técnica permite obtener de forma simultánea imágenes de rayos X, y de electrones retrodispersados y secundarios.

La microsonda electrónica utilizada ha sido la CAMECAX XS-50, de los Servicios Científico-Técnicos 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.

Las condiciones de análisis utilizadas son:

- Voltaje de aceleración de 20kV, con una corriente de sonda de 20nÅ.
- La rutina analítica para sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros (Fig. 5.2).

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

Fig. 5.2. Rutina analítica para sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros

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

5.4. Tratamiento de datos y fotografías:

Los análisis obtenidos con la microsonda electrónica fueron tratados con el programa de ordenador MINPET, versión 2.02, con el cual se han realizado los diagramas binarios y ternarios y se han calculado las estadísticas a partir de las cuales se ha determinado la fórmula estructural de las fases (Anexos).

Las imágenes y los gráficos han sido tratadas con Corel Draw 11, Corel Photopaint 11 y Freehand.

6. RESULTADOS

Asociación mineral:

Las asociaciones minerales presentes en el yacimiento de Tamdrost están constituidas por triarseniuros, diarseniuros, sulfarseniuros de Co-Ni-Fe (Fig. 6.1) y fases minoritarias compuestas por sulfuros, arseniuros, óxidos y Bi nativo (Fig. 6.2).

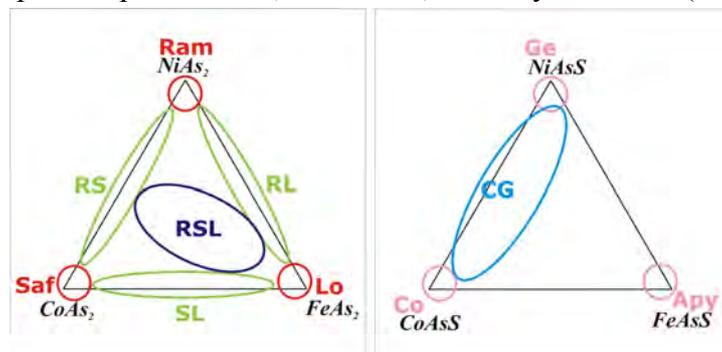


Fig. 6.1. Diagramas ternarios de diarseniuros (Izqda.) y sulfarseniuros (Derecha) de Co-Ni-Fe.

Sulfarseniuros (Co, Ni, Fe)AsS (Fig.6.1.1)	
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 (Fig.6.1.1)	
Rammelsbergita (Ram)	NiAs ₂
Safflorita (Saf)	CoAs ₂
Löllingita (Lo)	FeAs ₂
Solución sólida Rammelsbergita-Safflorita (RS)	(Ni,Co)As ₂
Solución sólida Safflorita-Löllingita (SL)	(Co,Fe)As ₂
Solución sólida Rammelsbergita-Löllingita (RL)	(Fe, Ni)As ₂
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	
Calcopirita (Cpy)	CuFeS ₂
Bornita (Bn)	Cu ₅ FeS ₄
Esfalerita (Sf)	ZnS
Galena (Gn)	PbS
Pirita (Py)	FeS ₂
Molibdenita (Mo)	MoS ₂
Niquelina (Niq)	NiAs
Cromita (Cro)	FeCr ₂ O ₄
Bismuto nativo	Bi

Fig. 6.2. Tabla de minerales presentes en Tamdrost y su fórmula general.

Si bien la mineralización muestra tres etapas de brechificación y cristalización (Leblanc & Billaud, 1982), los procesos de desmezcla y reequilibrio sufridos por varias de las fases minerales tras su precipitación, unido al diferente estilo de mineralización en función de su situación dentro del yacimiento (más próximas a la serpentinita o a zonas de brecha) impiden dar una secuencia paragenética coherente para todo el depósito. Por ello se ha preferido hablar de asociaciones minerales en función de los procesos y reacciones observadas entre ellas. Aún así, en el apartado de discusión se propondrá una posible secuencia paragenética, intentando englobar todos los procesos observados durante este estudio. Se han establecido 3 asociaciones:

6.1. ASOCIACIÓN I

La primera asociación está compuesta por **skutterudita (Sk I)**, **rammelsbergita (Ram)**, **niquelita (Niq)**, **miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS)**, **rammelsbergita-lollingita (RL)** y **rammelsbergita-safflorita-lollingita (RSL)**, **lollingita (Lo)** y **safflorita-lollingita (SL)**.

6.1.1. TRIARSENIUROS

La **skutterudita (Sk I)** se presenta en cristales idiomorfos zonados. Presenta evidencias de disolución en bandas a favor de planos de crecimiento que aparecen reemplazadas por dolomita y en ocasiones parcialmente reemplazadas por distintos diarseniuros (Fig. 6.3 A, B y C).



Fig. 6.3. A y B imágenes FESEM-BDS de las fases pertenecientes a la asociación I. C: Imagen de microscopio óptico de luz reflejada en nicoles paralelos.

Su fórmula química es $(\text{Co}_{0.26-0.8}\text{Fe}_{0.09-0.4}\text{Ni}_{0.06-0.4})\text{As}_{2.88-3}\text{S}_{0-0.11}$ (Tabla 1, Anexos). Como se observa en la figura 6.4, sus composiciones se extienden por la zona intermedia del sistema NiAs_3 - CoAs_3 - FeAs_3 , llegando a alcanzar un 8% en peso de Fe y Ni. Estos elementos sustituyen al Co presentando por tanto, una fuerte correlación negativa.

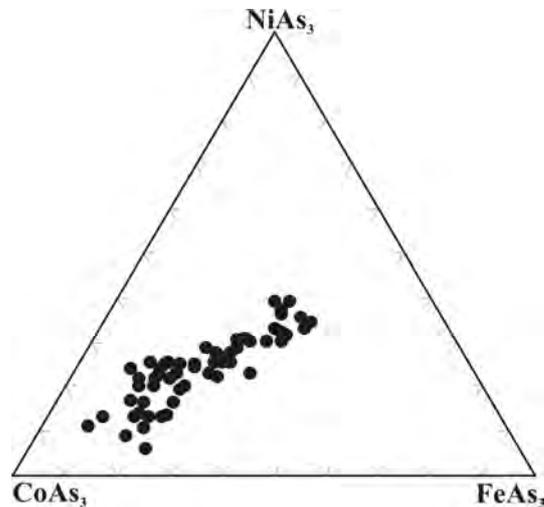


Fig. 6.4. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de skutterudita I (Sk I).

6.1.2. DIARSENIUROS

Los diarseniuros se presentan como masas heterogéneas compuestas por pequeños dominios individualizados composicionalmente, en ocasiones con límites netos entre ellos y que reemplazan a la Sk I (Fig. 6.5).

-La **rammelsbergita (Ram)** se presenta como pequeños agregados masivos de cristales alotriomorfos maclados, o intercrecida con otros diarseniuros (Fig. 6.5). Presenta colores de interferencia granates-marrones - gris azulado y maclas lamelares oblicuas.

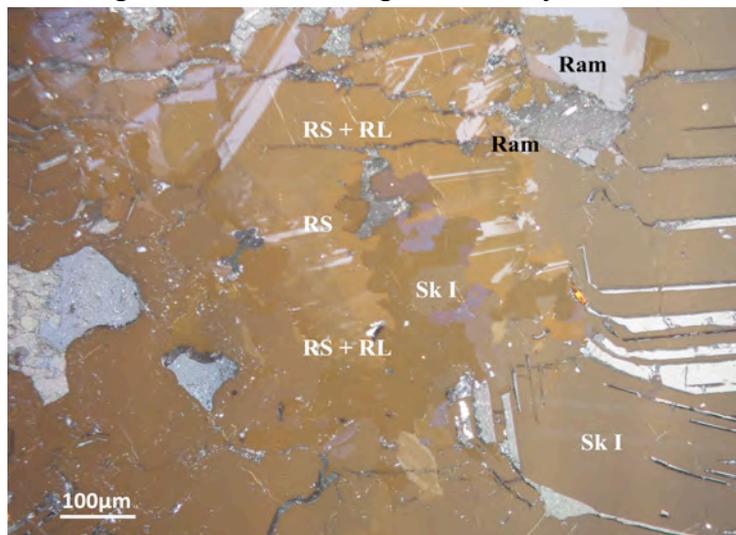


Fig. 6.5. Imagen de microscopio óptico de luz reflejada en nicols cruzados. Diarseniuros de la asociación I reemplazando a la Sk I.

Los cristales analizados presentan la siguiente composición: $(\text{Ni}_{0.85-0.94}\text{Co}_{0.06-0.15}\text{Fe}_{0-0.02})\text{As}_{1.86-1.98}\text{S}_{0.02-0.12}$ (Fig. 6.6, Tabla 1, Anexos). Existe sustitución del Ni por Co que llega a alcanzar 4.01% en peso con una correlación $R=-0.92$. Los contenidos en Fe son muy bajos (hasta 0.41% en peso).

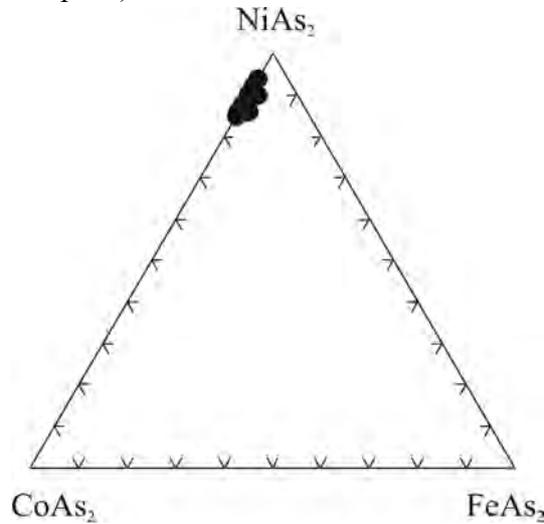


Fig. 6.6. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de rammelsbergita (Ram).

-La **solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS)** se presenta como masas heterogéneas compuestas por pequeños dominios individualizados de composiciones variables, intercrecidos con otros de RSL y RL), en ocasiones con límites netos entre ellos, y reemplazando parcialmente a la Sk I (Fig. 6.7).

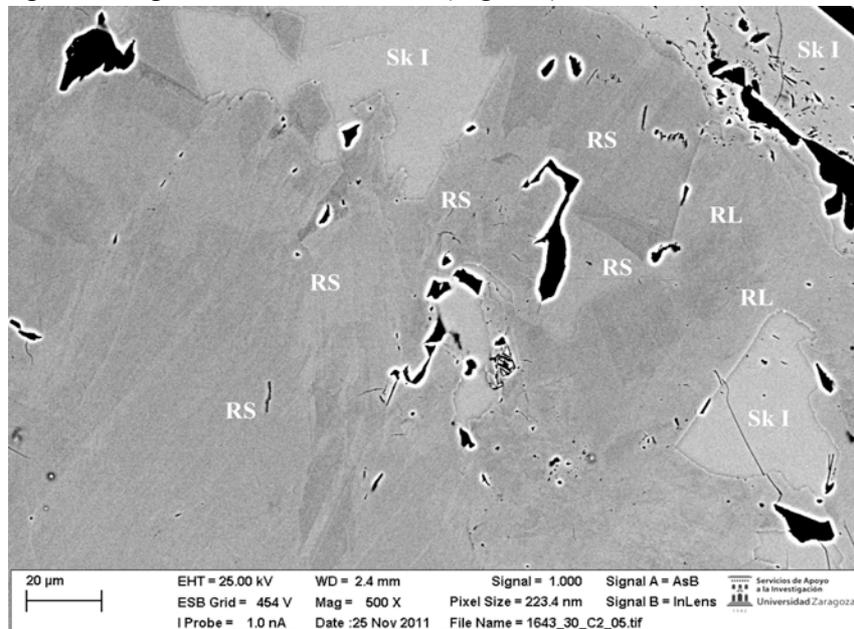


Fig. 6.7. Imagen de FESEM-BDS en la que se observan RS junto a RL

Su fórmula química es $(\text{Ni}_{0.71-0.88}\text{Co}_{0.15-0.29}\text{Fe}_{0-0.04})\text{As}_{1.89-1.99}\text{S}_{0.02-0.1}$ (Fig. 6.8, Tabla 1, Anexos). Los cristales de RS pueden contener hasta un 8% en peso de Co sustituyendo al Ni, sin Fe y hasta un 1.6% en peso de S sustituyendo al As. Los contenidos en Co de

esta fase son inferiores a los encontrados por otros autores (Dolansky, 2007; Gervilla et al., 2012) en otros yacimientos del distrito.

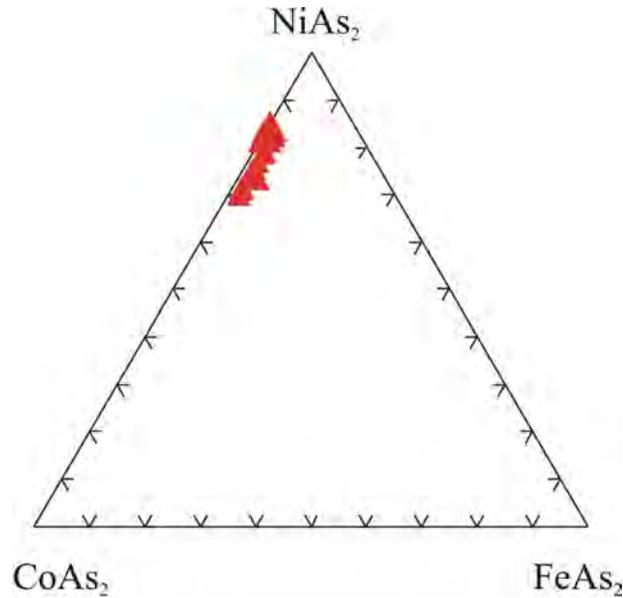


Fig. 6.8. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales RS.

-La **rammelsbergita-lollingita (RL)** se presenta en pequeñas masas heterogéneas forma con colores de interferencia de amarillo intenso a azul-violeta intenso. Se presenta intercrecida con cristales de RS (Fig. 6.9).

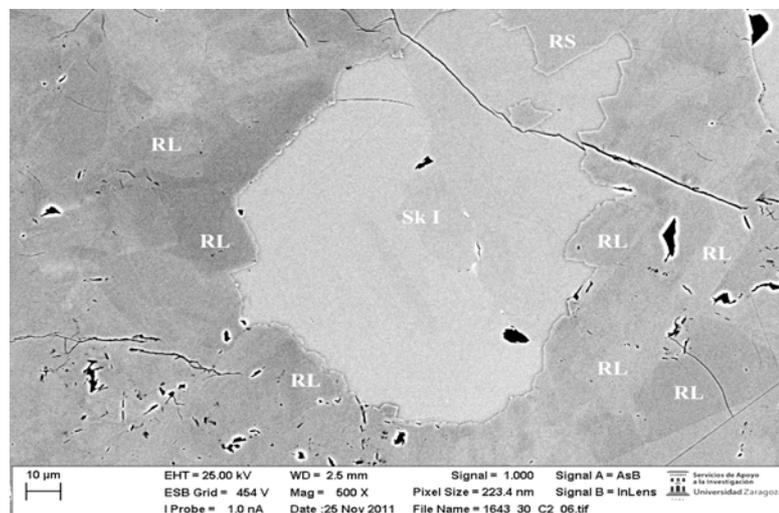


Fig. 6.9. Imagen de FESEM-BDS en la que se observan RL y RS englobando a la Sk I

Los cristales de RL representan una pequeña porción del binario $\text{NiAs}_2\text{-FeAs}_2$. Su fórmula química es $(\text{Fe}_{0.37-0.83} \text{Ni}_{0.14-0.48} \text{Co}_{0.02-0.17}) \text{As}_{1.85-1.99} \text{S}_{0-0.14}$ (Fig. 6.10, Tabla 1, Anexos). Presenta contenidos en S (hasta 2.25% en peso) más altos que el resto de los diarseniuros de la asociación. Los contenidos en Fe y Ni son altos (22.07% y 13.33% en peso respectivamente) y bajos en Co (hasta 4.72%). Presenta una fuerte correlación

negativa entre S y As ($R=-0.88$) y el Fe sustituye al Ni ($R=-0.9$) y al Co ($R=-0.31$). Sin embargo no hay correlación entre aniones y cationes.

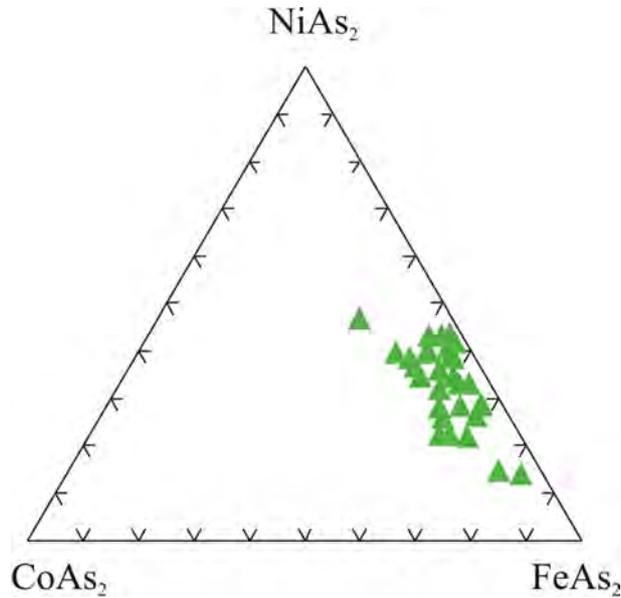


Fig. 6.10. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de RL

-La **rammelsbergita-safflorita-lollingita (RSL)** se presenta en pequeñas masas de agregados intercrecidas con Ram y RS-RL (Fig. 6.11) y presenta colores de interferencia de amarillo intenso a azul-violeta intenso.

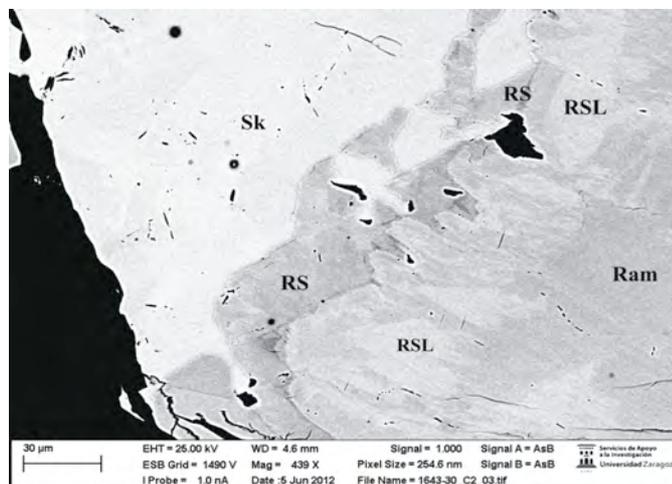


Fig. 6.11. Imagen de FESEM-BDS en la que se observa la Sk I que está siendo reemplazada por RS, y la Ram que está siendo sustituida por las RSL.

La fórmula química es $(\text{Ni}_{0.23-0.54}\text{Co}_{0.14-0.43}\text{Fe}_{0.08-0.62})\text{As}_{1.89-1.96}\text{S}_{0.02-0.1}$ (Fig. 6.12, Tabla 1, Anexos). Hay que destacar que los cristales de RSL muestran la mayor variación composicional en metales con una sustitución de Ni por Co+Fe. Los contenidos en S son similares a los otros diarseniuros (máximo de 1.7% en peso), y en conjunto, los más bajos encontrados hasta ahora para estas fases dentro del distrito. El Fe se correlaciona

positivamente con el S mientras que Ni y Co tienen correlaciones positivas con el As. Co y Ni muestran una correlación positiva entre ellos y negativa con el Fe. Estos resultados son similares a los encontrados por Gervilla et al. (2012), para el yacimiento de Aghbar.

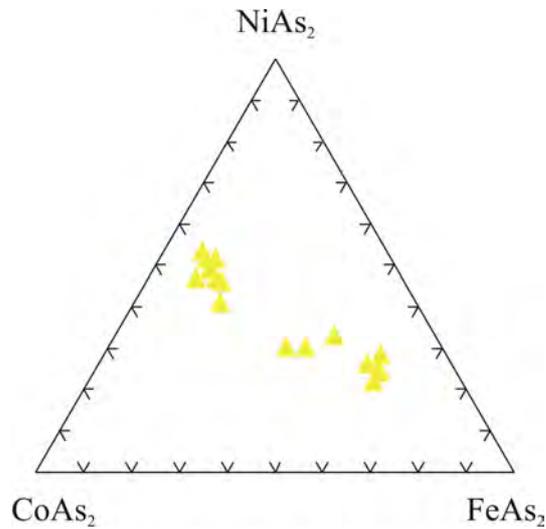


Fig. 6.12. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de RSL.

-La **lollingita (Lo)** se presenta en masas de cristales husiformes y zonados, con colores de interferencia de amarillo grisáceo a azul-violeta intenso. Ocasionalmente se encuentra junto a pequeñas masas de agregados pertenecientes a la solución sólida safflorita-lollingita (SL), que se presentan relleno de fracturas en la Sk I. (Fig. 6.13)

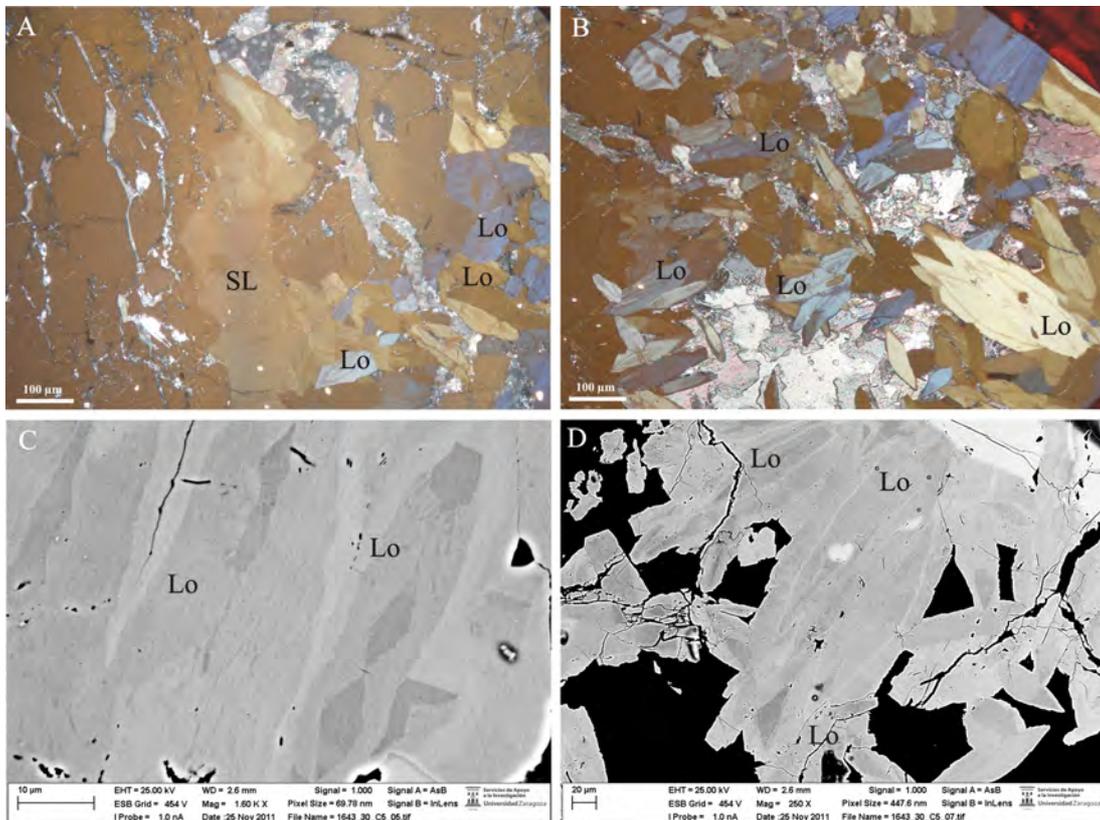


Fig. 6.13. A y B: Imagen de microscopio óptico en nicolas cruzados (Lo husiformes y SL masivas). C y D: Imagen de FESEM-BDS en la que se observan cristales husiformes de lollingita.

Su fórmula química es $(\text{Fe}_{0.87-1.02}\text{Co}_{0-0.12}\text{Ni}_{0-0.06})\text{As}_{1.79-1.99}\text{S}_{0-0.18}$, (Fig.6.14, Tabla1, Anexos). Los contenidos en Co y Ni son bajos (hasta 3.52% y 1.97% en peso respectivamente). El Co presenta correlación positiva con el y As, mientras que el Fe es positiva con el S ($R=0.61$).

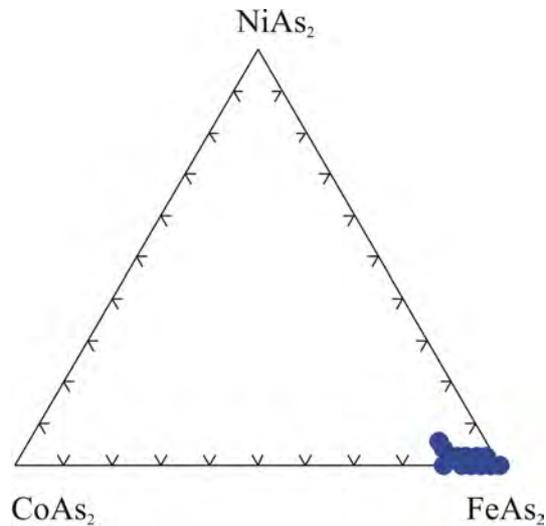


Fig. 6.14. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de Lollingita.

-La **niquelita (Ni)** con composición química estequiométrica es una fase minoritaria, se presenta en pequeños cristales alotrópicos con color rosado.

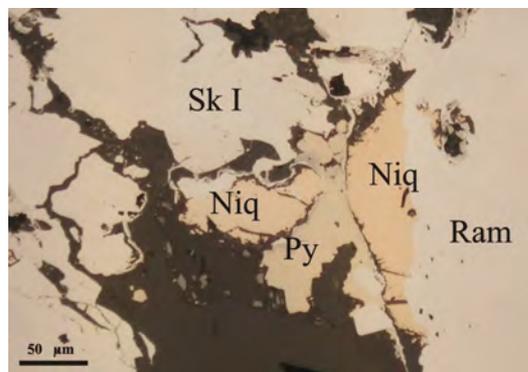


Fig. 6.15. Imagen de Ni de microscopio óptico de luz reflejada en nicoles paralelos

6.2. ASOCIACIÓN II

Esta asociación la componen los siguientes minerales: **Skutterudita (Sk II)**, **safflorita (Saf)**, **miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita (RS)**, **miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG)** y **alloclasita (All)**.

6.2.1. TRIARSENIUROS

La **skutterudita (Sk II)** se presenta bien como grandes masas que engloban a los diarseniuros de esta asociación (Fig. 6.16 A), o como cristales idiomorfos aislados en la ganga con un cierto zonado composicional (Fig. 6.16. B, C y D).

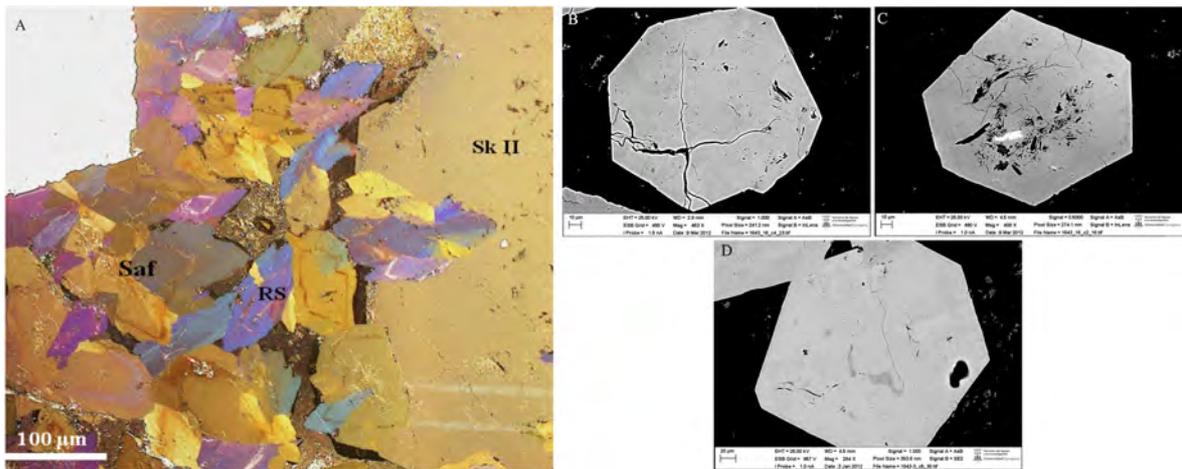


Fig. 6.16. A: Sk II englobando a diarseniuros. B, C y D: Imágenes de FESEM-BDS en la que se observan cristales idiomorfos de Sk II con una fina zonación composicional.

Su fórmula química es $(\text{Co}_{0.62-0.96}\text{Ni}_{0-0.34}\text{Fe}_{0.03-0.17})\text{As}_{2.9-2.99}\text{S}_{0-0.08}$, (Fig. 6.17. Tabla 2, Anexos). Presenta bajos contenidos en S (hasta 0.83% en peso) y en Fe (hasta 3.36% en peso). El contenido en Co es de 20.14% en peso, mucho más alto que en la Sk I, y el contenido en Ni, llega a un 7% en peso.

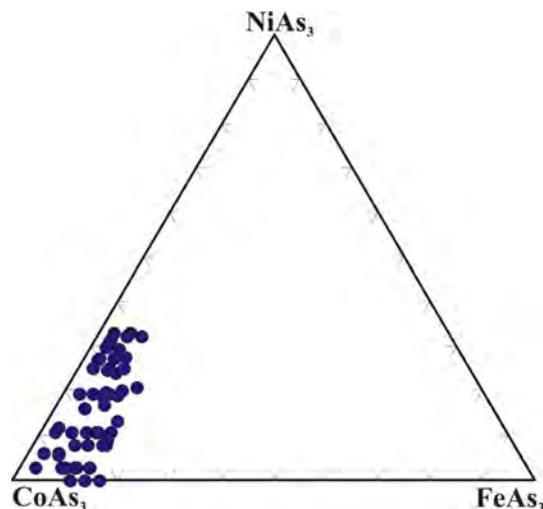


Fig. 6.17. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de skutterudita II.

6.2.2. DIARSENIUROS

-Los cristales pertenecientes a la solución sólida **rammelsbergita-safflorita (RS)** pueden presentarse, bien como grandes masas de cristales alargados con un maclado lamelar o polisintético (Fig. 6.18A), como masas con textura plumosa (Fig. 6.18B y C) o como pequeños cristales idiomorfos que engloban cristales de safflorita (Fig. 6.18D). En ocasiones, las masas con textura plumosa rodean a los cristales con maclas polisintéticas (Fig. 6.18E).

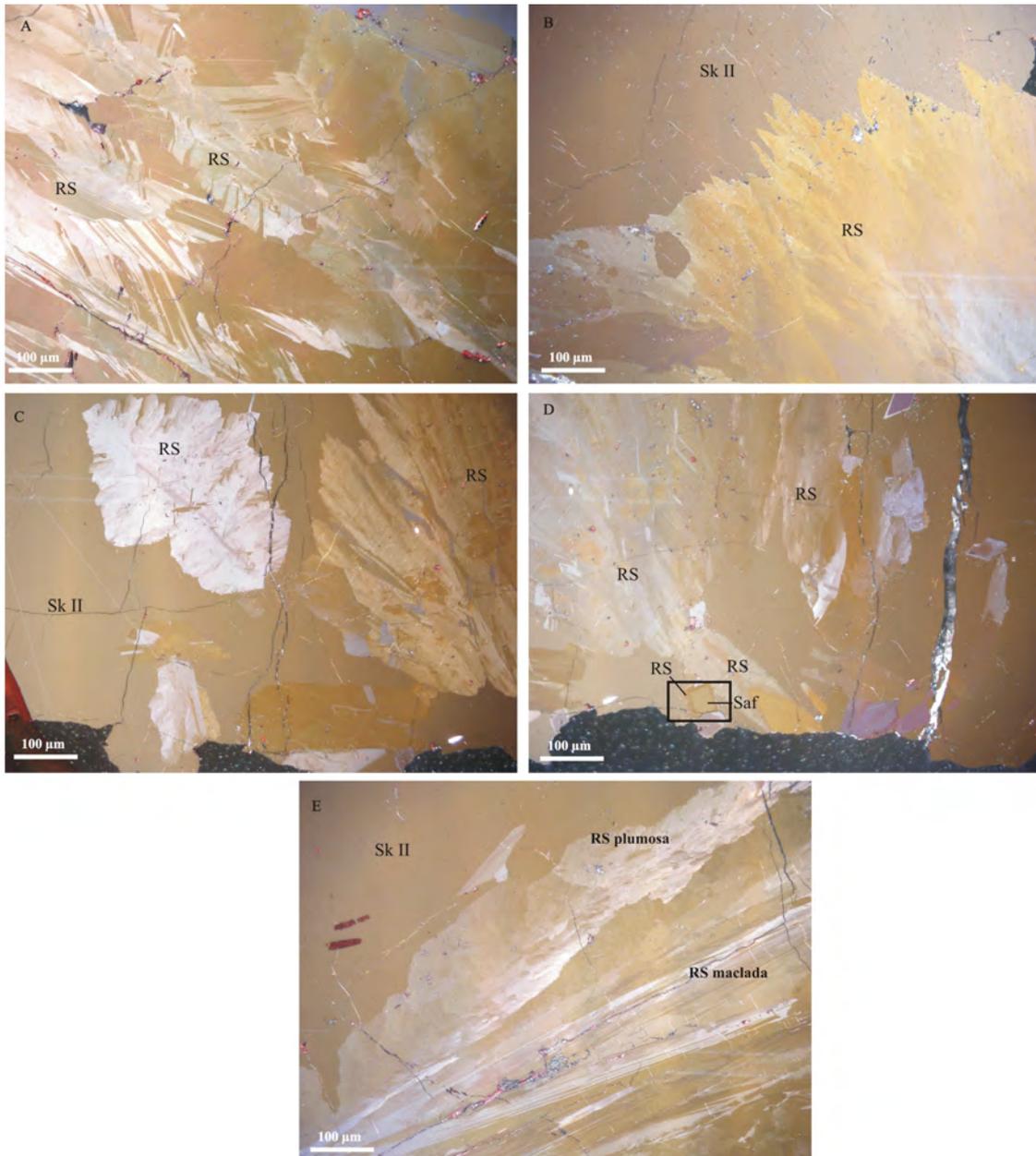


Fig. 6.18. Imágenes de microscopio óptico de luz reflejada en nicols cruzados. A: Cristales alargados y maclados de RS. B y C: cristales plumosos de RS. D: Cristales plumosos de RS y en el cuadro cristal idiomorfo de RS englobando a un cristal de safflorita. E: Cristales plumosos de RS que engloban a cristales maclados de RS.

Dependiendo de las muestras, hay diferencias composicionales entre cristales plumosos y maclados. En general los cristales maclados se encuentran enriquecidos en Ni, y los plumosos en Co (Fig. 6.19 A, B). Los cristales de RS que engloban a la safflorita presentan altos contenidos en Ni. (Fig. 6.19 C y D)

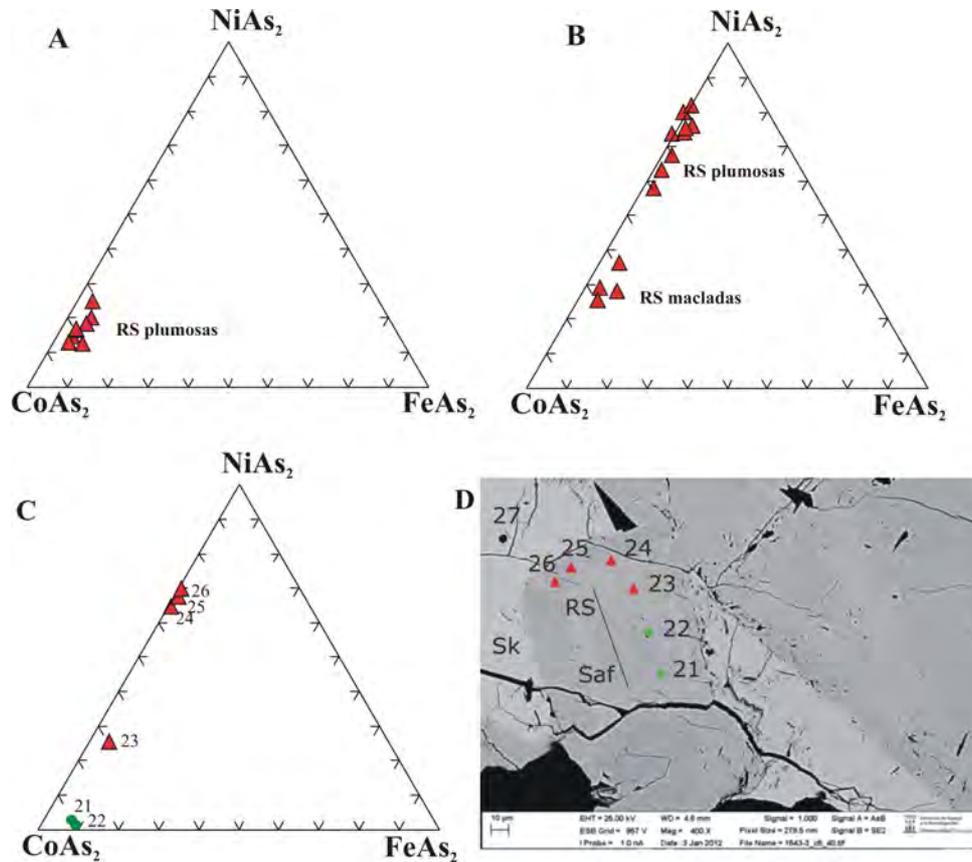


Fig. 6.19. A: Análisis de RS plumosas de la figura 6.18B. B: Análisis de RS de la figura 6.18 E, en la que se diferencian RS macladas y plumosas C: Análisis de un cristal de RS idiomorfo englobando a una safflorita, los números indican los análisis señalados en la imagen D. D: Imagen de FESEM-BDS en la que se muestra un cristal de safflorita englobado por RS (Detalle del cuadro de la figura 6.18 D).

Su fórmula química es $(\text{Co}_{0.19-0.85} \text{Ni}_{0.1-0.84} \text{Fe}_{0-0.08}) \text{As}_{1.86-1.99} \text{S}_{0-0.1}$ (Tabla 2, Anexos). El contenido en S es similar al de los diarseniuros de la asociación I (hasta 1.64% en peso) y también el de Ni (hasta 23.4% en peso), pero el contenido en Fe es mayor (hasta 2.13%) y especialmente el contenido en Co es muy alto (hasta 24.32% en peso). Existe una correlación positiva entre As-Ni y Co-Fe ($R=0.74$).

-La **Safflorita (Saf)** se presenta, bien como pequeñas masas con textura plumosa, o como cristales idiomorfos zonados composicionalmente hacia los bordes (Fig. 6.20A, B) con colores de interferencia de amarillo pálido-naranja oscuro a azul pálido-violeta pálido. También se ha observado la disolución parcial de los cristales idiomorfos según bandas de crecimiento. En estos casos, la dolomita ferrosa reemplaza dichas bandas.

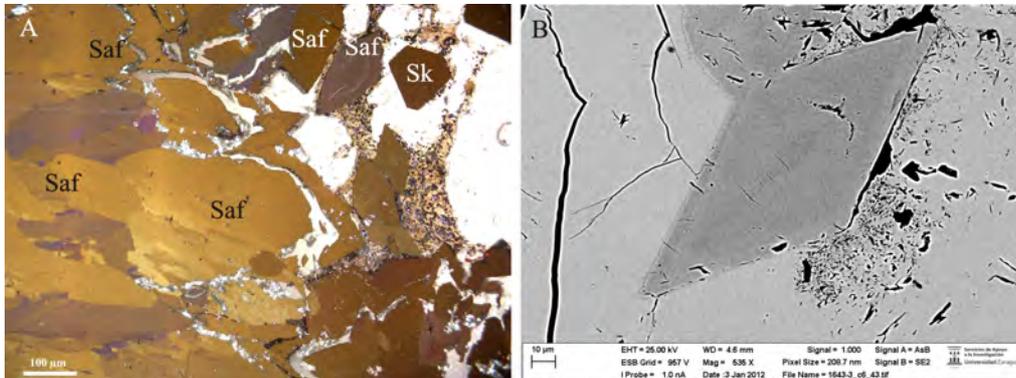


Fig.6.20. A: Imagen de microscopio óptico de luz reflejada. Cristales de safflorita con textura plumosa y cristales idiomorfos zonados. B: Imagen de FESEM-BDS. Cristal de safflorita idiomorfo y con zonado composicional.

Su fórmula química es $(\text{Co}_{0.83-0.97} \text{Fe}_{0.02-0.19} \text{Ni}_{0-0.08}) \text{As}_{1.7-1.98} \text{S}_{0.02-0.3}$ (Fig. 6.21, Tabla 2, Anexos). Presenta altos contenidos en S (hasta 4.81% en peso) y bajos en Fe (hasta 5.22% en peso) y Ni (hasta 2.19% en peso). El contenido en Co alcanza el 27.57% en peso.

Presenta una sustitución de As por S con una correlación fuertemente negativa ($R=-0.96$). Además presenta una correlación Fe -As ($R=-0.47$) y asimismo el Fe sustituye a Co ($R=-0.69$) y Ni ($R=-0.33$). Entre Fe-S la correlación es positiva ($R=0.51$) y Co-Ni es negativa ($R=-0.33$).

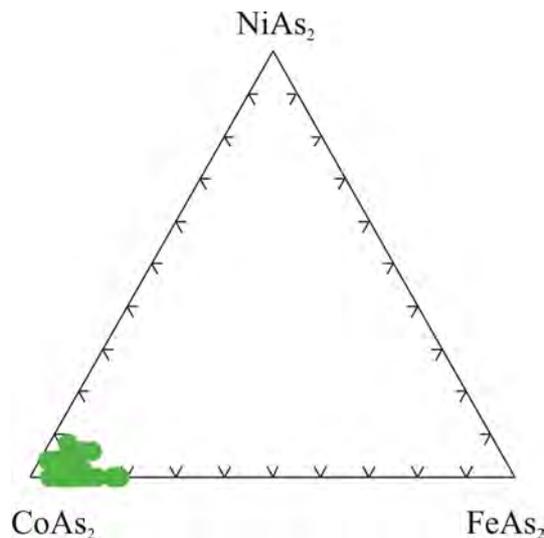


Fig. 6.21. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de safflorita.

6.2.3. SULFOARSENIUROS

Dentro de este amplio grupo mineral se han encontrado cristales de cobaltita (CoAsS), de la solución sólida cobaltita-gersdorffita ((Co,Ni,Fe)AsS) y escasos cristales de alloclasita (CoAsS), la cual es el polimorfo monoclinico de la cobaltita. Los cristales de CG, de pequeño tamaño e idiomorfos, se encuentran aislados o rellenando huecos en la Sk II, a la que ocasionalmente reemplazan (Fig. 6.22A y B), mientras que los cristales de cobaltita rellenan fracturas que afectan a la safflorita y a la SkII (Fig. 6.22C). Por su parte, los pequeños cristales de alloclasita, también idiomorfos, se encuentran diseminados en la ganga y rellenando pequeñas fracturas en los cristales idiomorfos de safflorita (Fig. 6.22D). A diferencia de la cobaltita, que es isótropa, la alloclasita presenta colores de interferencia amarillos-anaranjados, con un claro tinte violeta cuando se descruzan un par de grados los nicoles. Estas diferencias texturales también se reflejan en la composición. Así, los cristales de CG presentan altos contenidos en Ni y Fe, con una clara zonación composicional, dominando el Fe en el centro de los cristales, mientras que hacia los bordes se enriquecen en Ni, los de cobaltita, en Co y Ni, mientras que los de alloclasita altos en Co y bajos en Ni. (Fig. 6.23A).

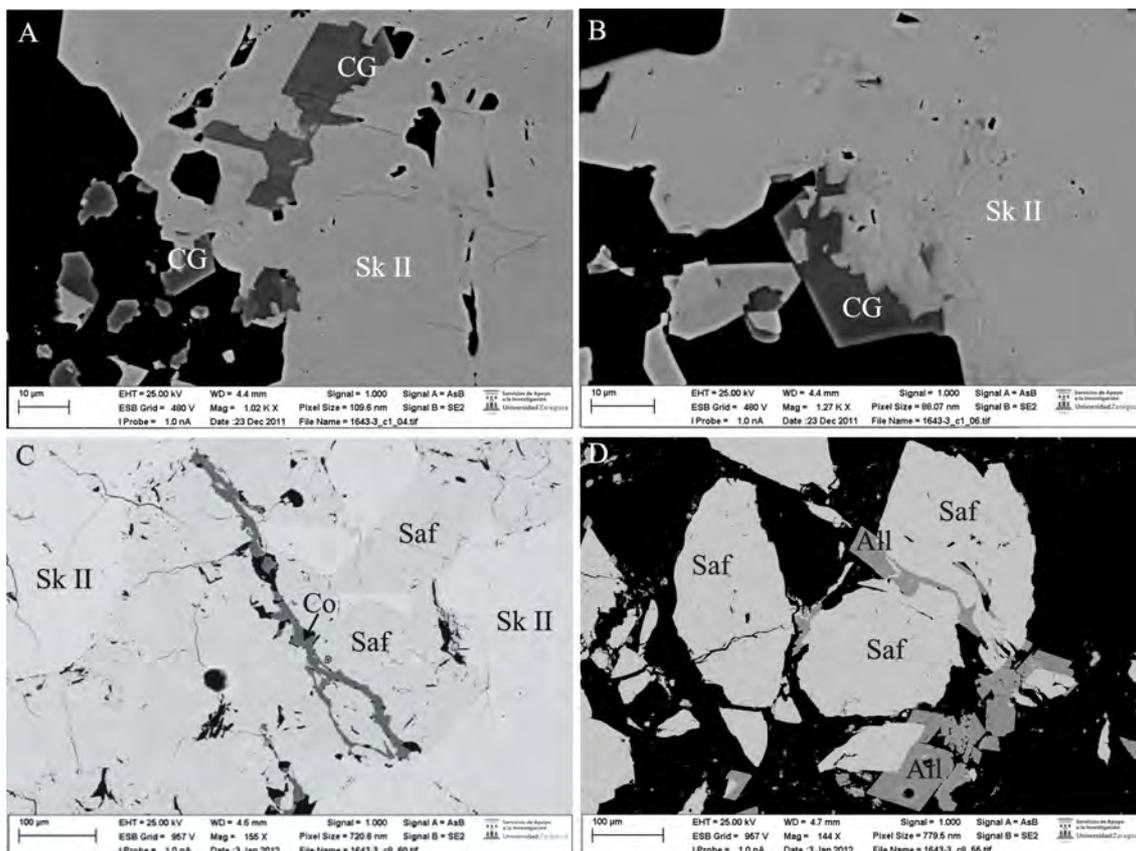


Fig. 6.22. Imágenes de FESEM-BDS. A y B: CG rellenando huecos en la SK II. C: Cobaltita rellenando fractura en safflorita. D: Cristal idiomorfo de alloclasita y pequeñas masas de alloclasita rellenando fracturas y englobando pequeños cristales de safflorita.

-La fórmula química de las CG es $(\text{Ni}_{0.54-0.66}\text{Fe}_{0.07-0.31}\text{Co}_{0.15-0.28})\text{As}_{1.04-1.13}\text{S}_{0.86-0.96}$, (Tabla 2, Anexos). Hay una clara correlación positiva entre As y Ni (Fig. 6.23B) y negativa entre As y S (Fig. 6.23C), lo que indica que el As está sustituyendo al S, en mucha

mayor proporción que en el resto de los sulfoarseniuros. La correlación entre Co y As es negativa (Fig. 6.23D), siendo la fase con menores proporciones en Co. El Fe sustituye al Co ($R=-0.74$) y al Ni ($R=-0.75$).

-La fórmula química de la **cobaltita** es $(\text{Co}_{0.57-0.87}\text{Ni}_{0.07-0.32}\text{Fe}_{0.05-0.2})\text{As}_{0.97-1.05}\text{S}_{0.93-1.02}$, (Fig. 6.23A, Tabla 2, Anexos). El Fe y Ni sustituyen al Co mientras que el Ni tiene una correlación positiva con el As ($R=0.45$, Fig. 6.23B) y negativa con el S ($R=-0.47$). Hay una menor sustitución de S por As que en los cristales de CG. Teniendo en cuenta que la relación As:S teórica es 1:1, como se ve en la figura 6.23C, en general los contenidos en S son mayores que los teóricos.

-La fórmula química de la **aloclasita** es $(\text{Co}_{0.83-0.87}\text{Ni}_{0.03-0.13}\text{Fe}_{0.05-0.1})\text{As}_{0.98-0.99}\text{S}_{0.99-1.03}$, (Fig. 6.23A, Tabla 2, Anexos). Los contenidos en Fe y Ni son bajos (3.38% y 4.58% en peso respectivamente). Presenta una relación As:S próxima a la teórica (Fig. 6.23C)

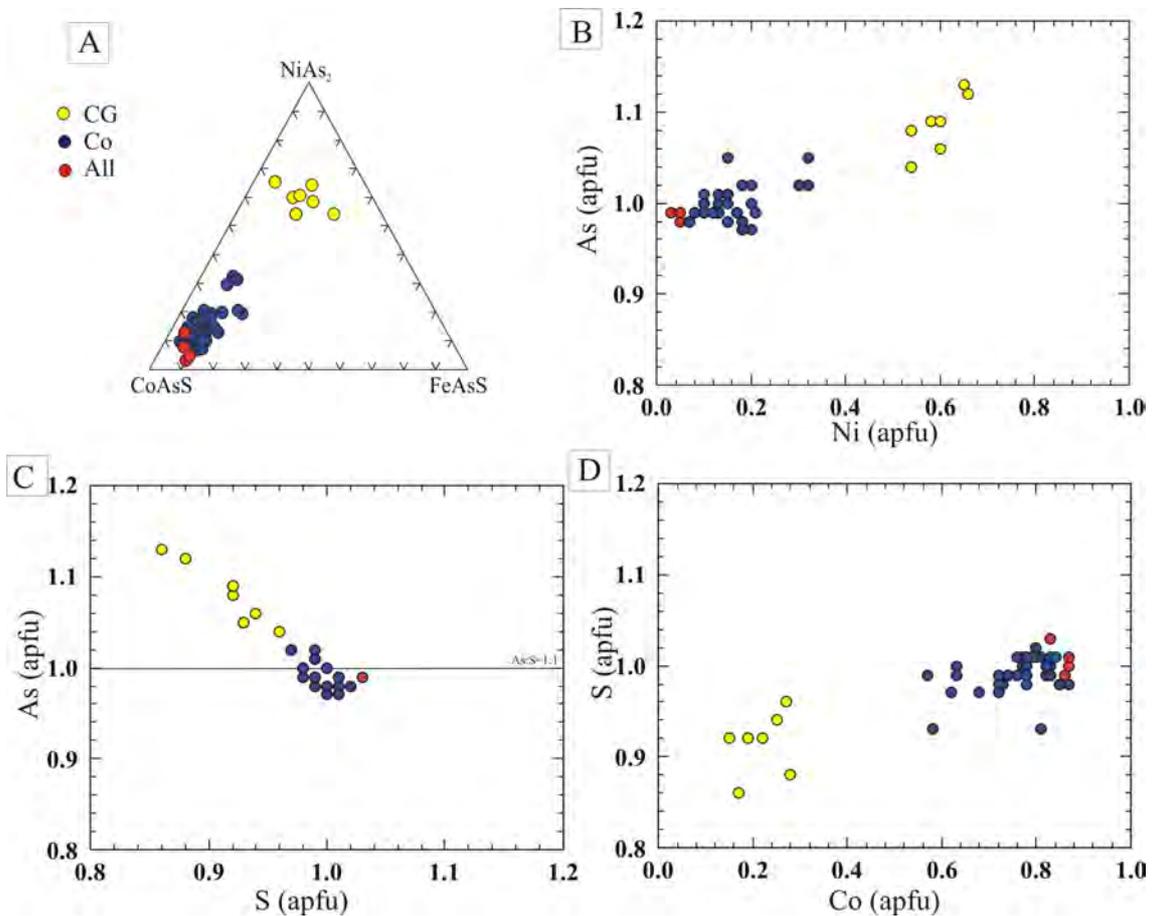


Fig. 6.23. A: Diagrama ternario mostrando la composición de cristales de CG, cobaltitas (Co) y alocclasitas (All). B: Diagrama binario As-Ni con la proyección de las composiciones de los sulfoarseniuros. C: Diagrama binario As-S con la proyección de las composiciones de los sulfoarseniuros. La línea horizontal representa la relación As:S teórica (1:1). D: Diagrama binario S-Co con la proyección de las composiciones de los sulfoarseniuros.

6.3. ASOCIACIÓN III

La etapa anterior fue seguida de otra fase de brechificación y, posteriormente precipitó una etapa de Cu, en la que calcopirita y bornita cementaron zonas de brecha, englobando parte de la mineralización anterior. Esta asociación está compuesta por **arsenopirita (Apy)**, **Bornita (Bn)** y **calcopirita (Cpy)**. Estos minerales engloban cristales previamente formados de safflorita que pasan hacia los bordes a composiciones de tipo SL.

-La **arsenopirita (Apy)** puede presentarse en grandes cristales idiomorfos o en pequeños cristales alotriomorfos englobando pequeños restos de safflorita (Fig. 6.24 A,B,C). Los cristales alotriomorfos presentan unas texturas de crecimiento tipo mirmequítico o de exolución con la bornita y la calcopirita.

-La **bornita (Bn)** se presenta en masas de cristales alotriomorfos de color rosa (Fig. 6.24 A, B Y D) que presentan en ocasiones alteración a covellina (color azul) (Fig. 6.24D).

-La **calcopirita (Cpy)** se presenta en masas de color amarillo intenso englobando a cristales de Apy (Fig. 6.24A, B) o rellenando fracturas en bornita (Fig. 6.24D).

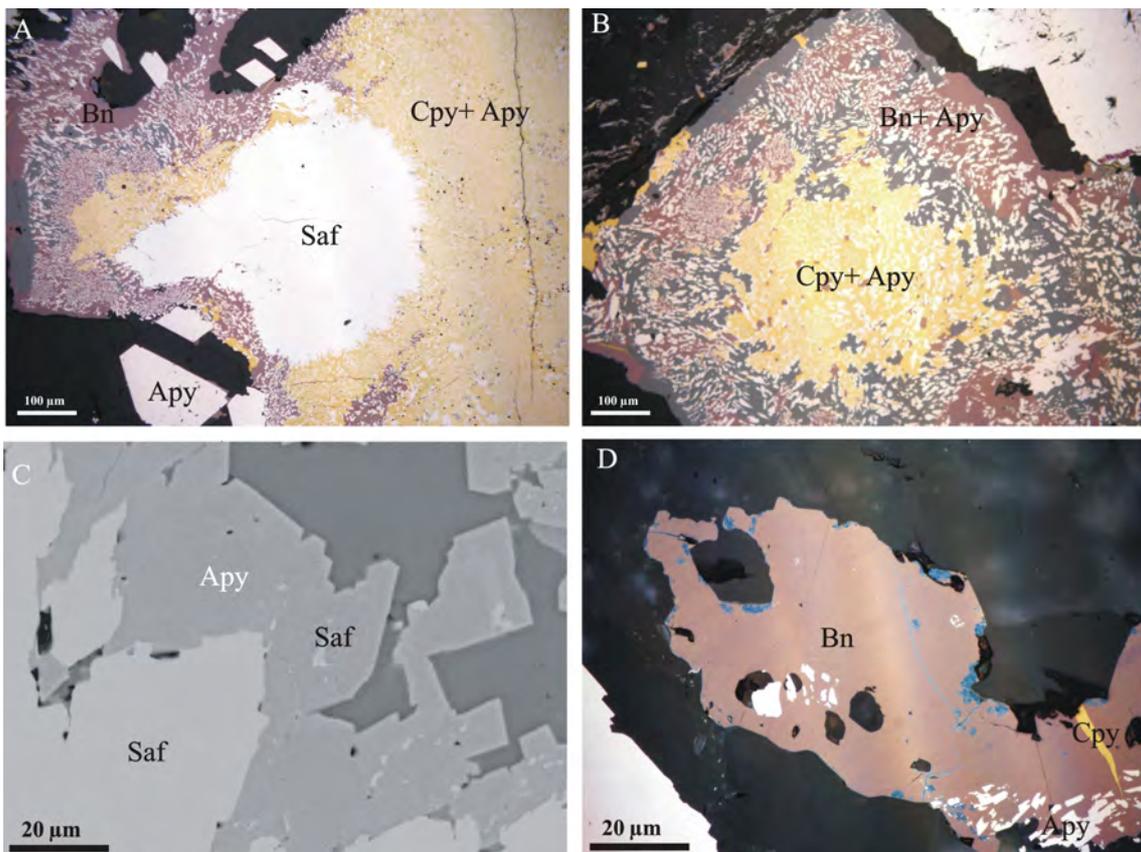


Fig. 6.24. A, B: Imágenes de microscopio óptico de luz reflejada en nicols paralelos. Se observan los minerales de la asociación III. C: Imagen de SEM. Cristales de arsenopirita engloban a restos de cristales pequeños de safflorita. D: Imágenes de microscopio óptico de luz reflejada en nicols paralelos. Bornita englobando cristales de arsenopirita y alterada hacia los bordes a covellina(azul).

La composición química es estequiométrica en el caso de la bornita (Cu_5FeS_4) y la calcopirita (CuFeS_2), así como de los cristales grandes idiomorfos de arsenopirita (FeAsS). Mientras que la de los cristales alotriomorfos de arsenopirita es ($\text{Fe}_{0.87-1.02}\text{Co}_{0.02-0.13}\text{Ni}_{0-0.02}$) $\text{As}_{0.97-1.11}\text{S}_{0.86-1.01}$ (Fig. 6.25, Tabla 3, Anexos), presentando un ligero contenido en Ni (hasta 0.42% en peso) y algo más significativo en Co (0.02- 4.49% en peso).

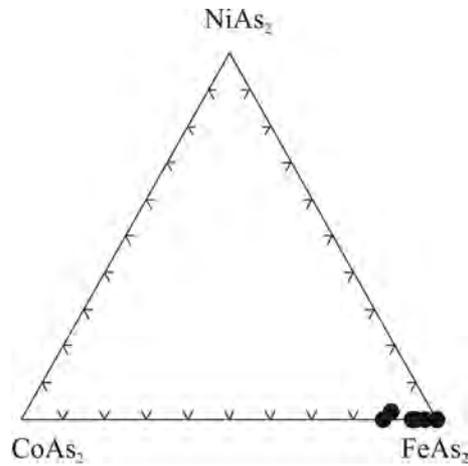


Fig. 6.24. Diagrama triangular en el que se representa la composición química de los cristales de arsenopirita.

7. DISCUSIÓN

7.1. SECUENCIA PARAGENÉTICA

Como se dijo en apartados anteriores, las muestras estudiadas provienen de zonas distintas dentro del yacimiento de Tamdrost (Fig. 4.7). Así, las pertenecientes a la asociación I son las más profundas (240 m) y reemplazan a las serpentinitas, mientras que las de la asociación II se encuentran a menor profundidad (200 m) y se encajan en lentejones carbonatados. Por el contrario las de la tercera asociación, aunque se tomaron a la misma profundidad (200 m), se encuentran encajadas en una zona de brecha.

Esta situación influye en el modo en que los fluidos mineralizadores atravesaron los distintos materiales y la manera en la que precipitan las distintas fases a partir de los mismos. Así, un flujo intergranular a través de la serpentinita favorecería una baja relación fluido/roca, pequeña interacción por tanto, con el encajante, y una lenta precipitación de minerales a partir de fluidos poco modificados.

Sin embargo, estos mismos fluidos en contacto con un material carbonatado, muy reactivo a pH ácidos (que provocaría la movilización de los metales), favorecería una alta relación fluido/roca, provocando la rápida disolución de los carbonatos y precipitación de arseniuros por un brusco descenso de la temperatura y aumento de la alcalinidad de los fluidos.

Finalmente el paso de los fluidos por zonas muy porosas, como en la zona de brecha en la que encajan los minerales de la asociación III, daría lugar a la relación fluido/roca más alta de las tres situaciones, con un rápido enfriamiento de los fluidos y precipitación de las fases en condiciones alejadas del equilibrio, tal y como puede observarse en las texturas que presentan los minerales de esta última asociación.

Esto significa que los mismos fluidos mineralizadores, en distintas zonas del yacimiento, pueden estar formando coetáneamente asociaciones diferentes, o similares pero con composiciones distintas en función de cómo interaccionan con la roca encajante o con minerales previamente formados.

Todo esto se vería complicado, además, por las distintas etapas de cataclasis y fracturación a la que estuvo sometido el yacimiento (Leblanc, 1975).

Es por todo ello que resulta extraordinariamente difícil establecer una secuencia de cristalización que abarque todas las relaciones texturales identificadas en Tamdrost. Sin embargo, teniendo en cuenta estas relaciones y las secuencias observadas por otros autores en el distrito de Bou-Azzer, se presenta la siguiente propuesta a partir de las tres asociaciones estudiadas.

	ESTADO I	ESTADO II	ESTADO III	ESTADO IV
Sk I	■			
Lo	■			
Dol	■	■	■	■
Ram + Niq		■		
RS-RSL-RL		■		
RS (m-p)		■		
Saf		■		
SkII		■		
CG			■	
Cob			■	
Allo			■	
Apy				■
Bn				■
Cpy				■

Fig. 7.1. Secuencia paragenética del yacimiento de Tamdrost. Símbolos: Sk I: skutterudita I; Lo: lollingita Dol: dolomita; Ram: rammelsbergita; Niq: niquelina; RS: miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita; RSL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-safflorita-lollingita; RL: miembros de la solución sólida rammelsbergita-lollingita; Saf: safflorita; Sk II: skutterudita II; CG: miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita; Cob: cobaltita; Allo: alloclasita; Apy: arsenopirita; Bn: bornita; Cpy: calcopirita.

Dentro del estado II se ha diferenciado entre los diarseniuros RS-RSL-RL como grupo, ya que corresponden a las muestras más profundas (-240m) que aparecen como pequeñas masas heterogéneas reemplazando a la Sk I (Fig. 7.1), y las denominadas RS (m-p), que corresponden a los grandes cristales maclados (m) y cristales plumosos (p) de las muestras situadas a 200 m de profundidad.

La secuencia propuesta para Tamdrost difiere claramente de las sugeridas por otros autores. A diferencia de las observadas por En-Naciri et al. (1996), Ahmed et al. (2009) y Gervilla et al. (2012) cuyas secuencias comienzan con diarseniuros de Ni seguidos de los de Co-Fe, triarseniuros y sulfoarseniuros, la propuesta en este trabajo estaría más acorde con la de Leblanc (1975) y Dolansky (2007), que sugieren una primera precipitación de triarseniuros, aunque posteriormente hay marcadas diferencias con el orden de precipitación que presentan ambos autores.

También hay diferencias en las etapas de cristalización, ya que para Gervilla et al. (2012) habría 3, primero una de Ni, la segunda de Co-Fe y una tercera más separada en el tiempo de Cu, y Leblanc (1975), que infiere que las etapas son también tres, pero similares en todo el distrito y por otro lado En-Naciri et al. (1996), que propone una única etapa.

7.2. TENDENCIAS COMPOSICIONALES, EXTENSIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS Y CONDICIONES DE FORMACIÓN DE LOS ARSENIUROS DE TAMDROST.

En este apartado se van a tratar las asociaciones I y II por separado, puesto que composicionalmente muestran tendencias claramente diferentes, si bien los triarseniuros y diarseniuros de cada asociación presentan características y evolución comunes entre ellos.

7.2.1 Asociación I

7.2.1.1. Triarseniuros: Skutterudita

En la (Fig. 7.2) se han representado los campos experimentales a 650°C de Hem y Makovicky (2004) (campo rosa) y a 800°C el de Roseboom (1962) (líneas punteadas) junto con la composición de Sk naturales (campo gris) encontradas por distintos autores en el distrito de Bou-Azzer. La flecha muestra la tendencia composicional exhibida por las Sk I de Tamdrost.

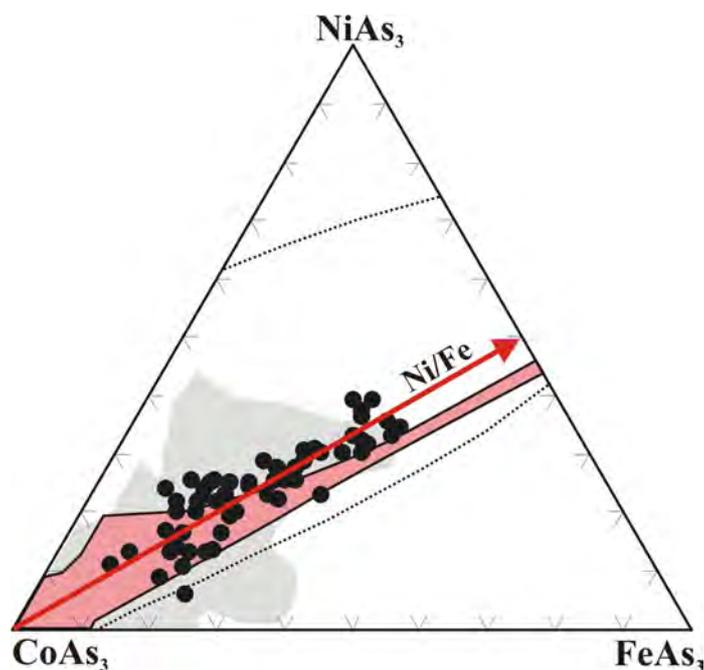


Fig. 7.2. Diagrama composicional donde se han representado las skutteruditas de la asociación I (Sk I) de Tamdrost. Comparación con los datos obtenidos por otros autores en el yacimiento de Bou-Azzer (Campo gris) (En-Naciri et al., 1996; Dolansky, 2007; Ahmed et al., 2009; Gervilla et al., 2012), con el campo experimental a 650°C de Hem y Makovicky (campo rosa) y Roseboom (1963) para 800°C (línea de puntos).

La composición de esta skutterudita se extiende hacia composiciones algo más ricas en Fe y Ni, si bien son muy similares a la Ni-Sk encontrada por Gervilla et al. (2012) en el yacimiento de Aghbar. Según Hem y Makovicky (2004) los triarseniuros de Co-Ni-Fe presentan una solución sólida entre CoAs_3 y $(\text{Fe, Ni})\text{As}_3$, estando limitada esta solución a la parte central del sistema, ligeramente por debajo de la relación Ni:Fe= 1:1 (campo rosa). Como se puede observar en la figura 7.2, la tendencia composicional de la

skutterudita I de Tamdrost se dibuja perfectamente a lo largo de una línea que define la relación Ni:Fe= 1:1. Este pequeño desplazamiento hacia composiciones algo más enriquecidas en Ni que las obtenidas por Hem y Makovicky (2004) podría estar relacionado con los contenidos en S, ya que estos autores detectaron una sustitución de As por S hasta un 2.5% en peso de S mientras que el máximo contenido en la Sk I de Tamdrost no supera el 1.14% es peso. Como altos contenidos en As favorecen la entrada del Ni en la estructura de la skutterudita, este pequeño desplazamiento no es incompatible con el campo de soluciones sólidas a 650°C propuesto por estos autores, más aún teniendo en cuenta que una gran parte de las muestras se sitúan dentro de dicho campo.

7.2.1.2 Diarseniuros

Como se puede observar en la figura 7.3 la composición y extensión de la solución sólida entre los 3 miembros extremos rammelsbergita-safflorita-lollingita encontrados en los diarseniuros de la asociación I de Tamdrost, coincide en parte con el campo composicional obtenido por Gervilla et al. (2012) (campo azul) para el yacimiento de Aghbar, si bien en este último caso se extiende hacia composiciones más enriquecidas en Co.

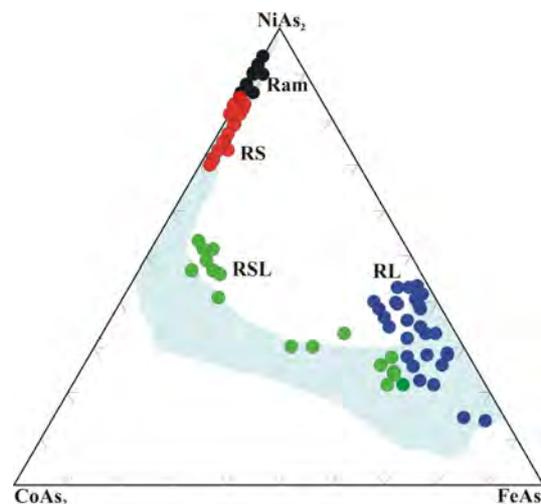


Fig. 7.3. Diagrama ternario en el que se muestran los diarseniuros de la asociación I de Tamdrost. Los diarseniuros se comparan con los datos obtenidos por Gervilla et al. (2012) en el yacimiento de Aghbar (campo azul).

La rammelsbergita y los cristales de RS exhiben la misma tendencia de enriquecimiento en Co, caracterizada por el reemplazamiento de Ni por Co, si bien este reemplazamiento no es tan pronunciado como en el caso de las muestras de Aghbar donde llegan hasta una relación Ni:Co= 1:1. Por otra parte, los cristales de RSL presentan una tendencia diferente en la que el Ni es reemplazado por Co y Fe, extendiéndose en composición hacia las zonas centrales del diagramas (Fig. 7.3).

Finalmente, las fases de la solución sólida rammelsbergita-lollingita muestran una tendencia de enriquecimiento en Fe donde este elemento sustituye tanto a Ni como a Co.

Estas variaciones en las tendencias composicionales de las distintas fases podrían deberse a pequeños cambios en la composición de los fluidos mineralizadores al reaccionar con fases previas (en este caso Sk I) reequilibrando las que están precipitando (diarseniuros).

Tal y como se ve en la (Fig. 7.4) los diarseniuros precipitaron después de la Sk I y algunos de ellos incluso la reemplazaron. Este proceso se vio favorecido por la reacción de la Sk previa con un nuevo fluido que se enriqueció en Ni.

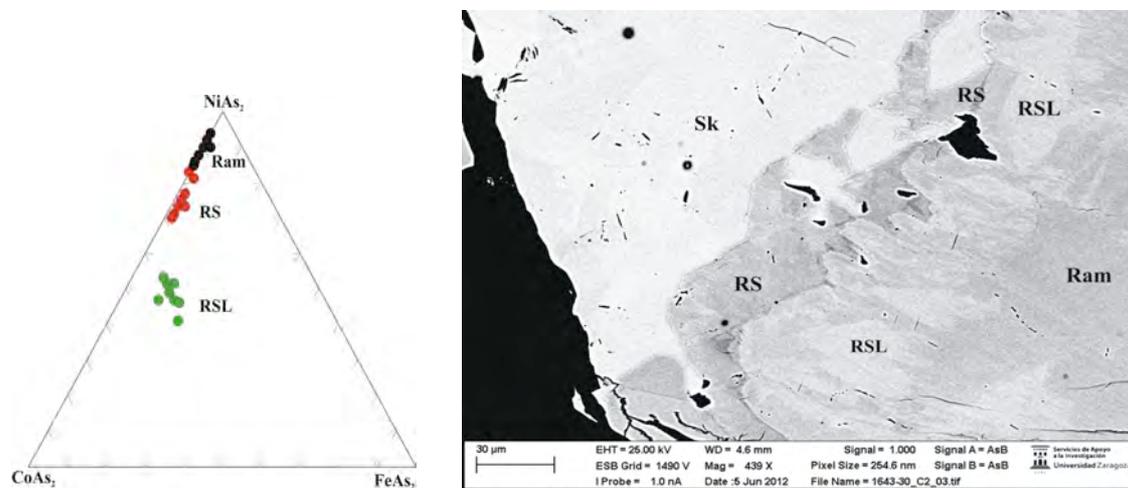


Fig. 7.4. Imagen FESEM-BDS en la que se muestra la sustitución de Sk I por los diarseniuros y el análisis de éstos.

Según Putnis y Putnis (2007) este tipo de reacciones comienzan en la superficie del cristal en contacto con dichos fluidos (interfase), de manera que la disolución de unas pocas monocapas da lugar a un límite capa-fluido, el cual puede estar sobresaturado en una fase más estable. Así, conforme la rammelsbergita precipita y reemplaza a la Sk a favor de la interfase, se produce una difusión de cationes, de manera que la rammelsbergita se va enriqueciendo en Co y la Sk en Ni. Además, según Putnis y Mezger (2004) esta reacción de reemplazamiento a través de esa interfase se produce en condiciones muy próximas al equilibrio. El reemplazamiento de Ni por Co en la Ram da lugar a que se lleguen a composiciones de RS. Conforme este proceso continúa, y el fluido localmente cambia su composición, enriqueciéndose también en Fe, las RS alcanzan composiciones de RSL. Este continuado aporte de Fe acaba resultando en la formación de cristales de RL.

Que continúe esta reacción dependerá de que se mantengan abiertas vías para el paso de los fluidos, es decir, que se genere porosidad en la fase que se está formando (Putnis y Putnis (2007)), en este caso en los diarseniuros.

En ocasiones, tal y como puede apreciarse en la (Fig. 7.5) este proceso se alarga en el tiempo, la disolución de la Sk también produce una gran porosidad en ella, llegándose a formar en la interfase una nueva Sk sin trazas de Fe o Ni.

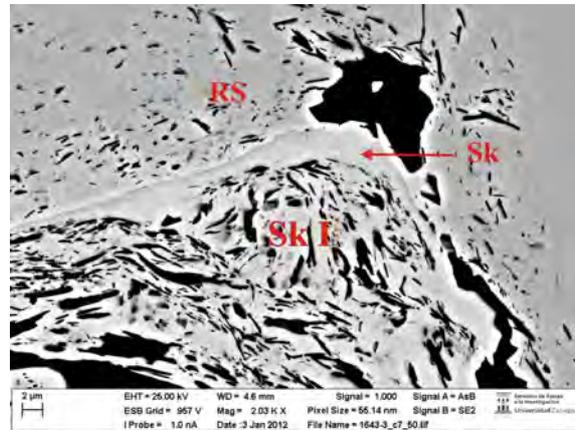


Fig. 7.5. Disolución de Sk I y RS favoreciéndose la formación de una nueva skutterudita (Sk) en la interfase.

Esta difusión de cationes a través de la interfase de reacción queda evidenciada por los análisis de las Sk más cercanas a los diarseniuros, en las que a medida que nos acercamos a éstos, la Sk aumenta su contenido en Ni a la vez que disminuye el de Co.

Para poder utilizar diagramas experimentales es condición *sine qua non* condiciones de equilibrio entre pares o asociaciones minerales, existiendo determinadas relaciones texturales entre dos o más fases que indican claramente esta situación. Así, por ejemplo, límites netos entre dos cristales supone una precipitación en equilibrio de ambos (Craig y Vaughan, 1981). Es en este caso cuando la utilización de diagramas de estabilidad mineral es factible y los resultados que se obtienen de ellos como, por ejemplo, condiciones de formación, se acerca a la realidad (Fig. 7.6).

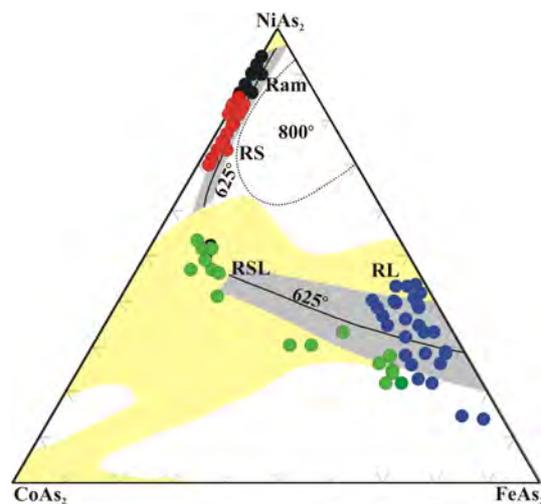


Fig. 7.6. Diagrama ternario en el que se muestran los diarseniuros de la asociación I de Tamdrost. Comparación con el solvus propuesto por Gervilla y Ronsbo (1992) (gris), Roseboom (1963) para 800°C (línea de puntos) y Hem y Makovicky (2004) (campo amarillo).

Sin embargo, en ocasiones este tipo de diagramas pueden construirse a partir de datos procedentes de muestras naturales, siempre y cuando, como se ha dicho, los minerales

estén en condiciones de equilibrio. Este fue el caso del trabajo de Gervilla y Ronsbo (1992) en el que a partir de arseniuros procedentes de las minas de El Inglés y La Gallega, situadas en el macizo Iherzolítico de Ronda, (Málaga), definió el campo de miscibilidad en el sistema $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2\text{-FeAs}_2$ a 625°C (Fig. 7.6). Sin embargo no pudo completarlo, sugiriendo que la zona incompleta posiblemente representaba una región de inmiscibilidad.

Tal y como se observa en la figura 7.6, parte de las muestras de Tamdrost, que se han denominado como RSL, se sitúan precisamente en esa zona. En el siguiente apartado se intentará demostrar que los arseniuros (o parte de ellos) de la asociación I precipitaron en equilibrio y, por tanto, se puede definir completamente el campo de solución sólida a 625°C previamente propuesto por Gervilla y Ronsbo (1992).

7.2.1.3 Solución sólida en el sistema $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2\text{-FeAs}_2$. Utilización como geotermómetro.

En las figuras 7.7 A y C, se han representado los análisis de aquellos diarseniuros que se encuentran en las masas heterogéneas reemplazando en parte a la Sk I, seleccionando aquellos “parches” o microdominios de composiciones diferentes que presentan contactos netos entre ellos (Fig. 7.7 B, D y E) y que, por tanto, pueden considerarse que cristalizaron en condiciones de equilibrio.

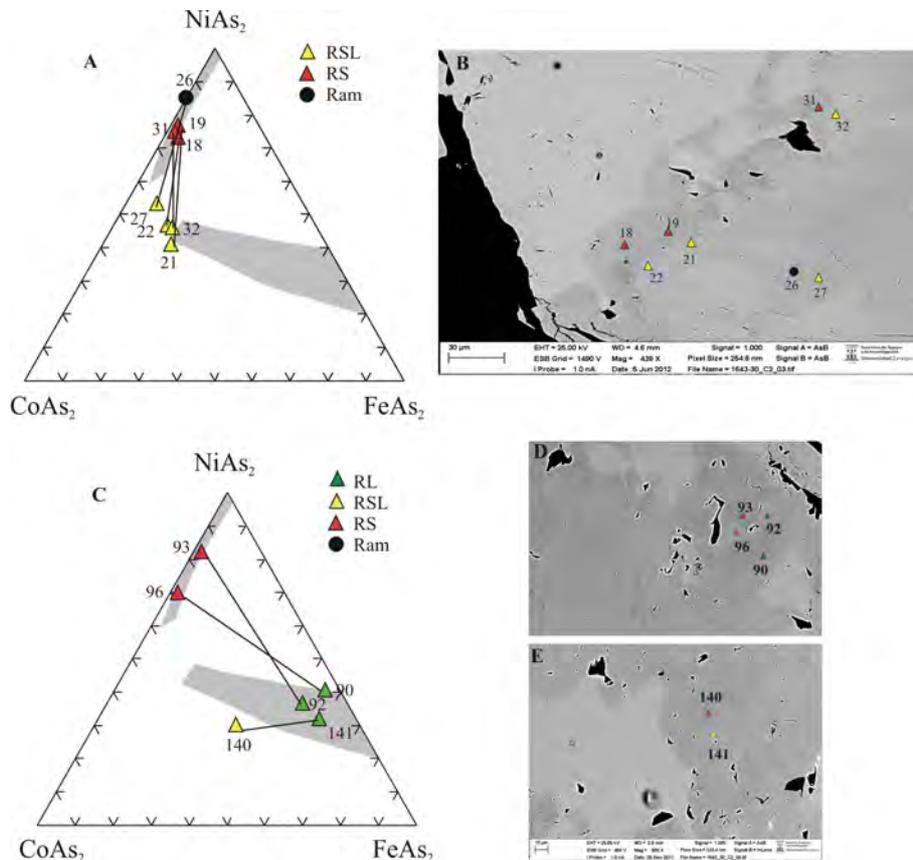


Fig. 7.7. A y C: Tie lines entre cristales de diarseniuros en equilibrio. Los números de cada análisis están situados también en las imágenes de FESEM-BDS (B, D, E).

En estos diagramas composicionales también se ha representado el campo de la solución sólida a 625°C de Gervilla y Ronsbo (1992) (área sombreada) con el solvus propuesto por dichos autores (zona en blanco). Las líneas que conectan pares de fases (Ram-RSL, RS-RSL, RS-RSL, Fig.7.7A) (RS-RL, RSL-RL, Fig. 7.7C), a ambos lados del solvus, y dentro del campo de miscibilidad a 625°C, se denominan “tie lines” en el sentido de líneas que unen fases coexistentes. Los números indican el análisis en el diagrama y la zona analizada en las microfotografías. Como se observa en la figura 7.7A, los análisis de RSL localizados en la zona de “probable solvus” (21, 22, 27 y 32) están en equilibrio, bien con cristales de RS (18, 19, 31) o de Ram (26). Por otro lado, en la figura 7.7C, se han dibujado las tie lines que unen cristales de RS y RL coexistiendo también a ambos lados del solvus. Finalmente el análisis 140 perteneciente a un cristal de RSL coexiste también en equilibrio con otro cristal de RL (análisis 141, Fig. 7.7E). Todas las muestras que caen en la zona sombreada (campo de miscibilidad), junto con sus tie lines correspondientes, marcan la extensión de la solución sólida a 625°C, tal y como lo dibujaron Gervilla y Ronsbo (1992). El hecho de que dichas muestras estén coexistiendo en equilibrio con las RSL que caen en la zona de solvus (zona no sombreada) significa que la solución sólida es continua y que, por tanto, dicho solvus no existe en la realidad. Además, de la localización composicional de la muestra 140 también se infiere que la solución sólida debería ampliarse en esa zona para composiciones con una mayor proporción de Co y Fe.

En conclusión, las tendencias composicionales de los diarseniuros de la asociación I definen perfectamente la solución sólida a 625°C propuesta por los autores, permitiendo su utilización como un geotermómetro fiable para este tipo de asociaciones.

7.2.2. Asociación II

7.2.2.1 Triarseniuros: Skutterudita

Las skutteruditas de la asociación II (Sk II) tienen características composicionales totalmente diferentes a las de la asociación I. En primer lugar, muestran una tendencia de Ni, esto es, hay un reemplazamiento de Co por Ni, para contenidos constantes de Fe (Fig. 7.8 A y B). En segundo lugar, las temperaturas de formación de la Sk I estaban en torno a los 650°C, que no es el caso de la Sk II. En las figuras 7.8 A y B, se ha representado en el gráfico de la izquierda el campo experimental a 650°C de Hem y Makovicky (en rosa) y el de 800°C de Roseboom (1962) (líneas punteadas), junto con las composiciones de las Sk naturales (gris) encontradas en el distrito de Bou-Azzer por diferentes autores.

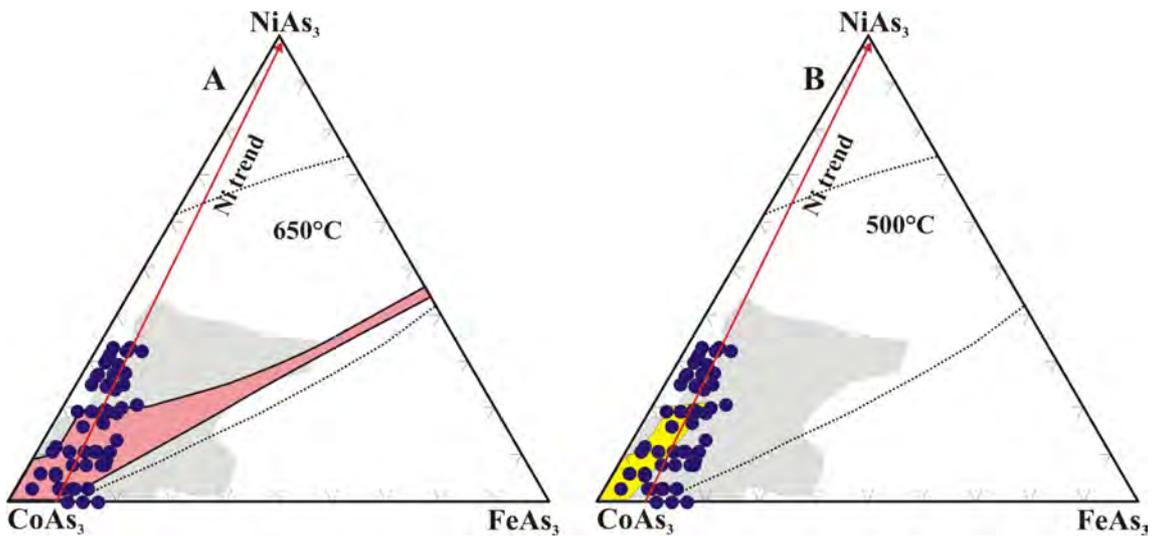


Fig. 7.8. Diagramas ternarios en los que se muestran la skutterudita II de Tamdrost. A: Comparación con los datos obtenidos por otros autores en el yacimiento de Bou-Azzer (Campo gris), con el campo experimental a 650°C de Hem y Makovicky (campo rosa) y Roseboom (1962) para 800°C (línea de puntos). B: Comparación con los datos obtenidos por otros autores en el yacimiento de Bou-Azzer (Campo gris), con el campo experimental a 500°C de Hem y Makovicky (campo rosa) y Roseboom (1962) para 800°C (línea de puntos).

Está claro que una gran parte de los datos no quedan dentro del campo a 650°C, si bien las composiciones se sitúan dentro de los campos de skutteruditas naturales analizadas por otros autores. En el gráfico de la derecha se ha dibujado el campo de solución sólida a 500°C (zona amarilla). A estas temperaturas la miscibilidad se reduce mucho, quedando confinada al vértice rico en Co, admitiendo en su estructura un máximo de 2.3% en peso de Fe y 4.2% en peso de Ni (Hem y Makovicky, 2004). Sin embargo, igual que sucede a 650°C, una gran parte de las muestras también quedan fuera del campo de miscibilidad.

Si se consideran como más cercanas a la realidad las temperaturas de formación de aproximadamente 650°C, el enriquecimiento únicamente en Ni y no en Ni+Fe que se debería esperar según los experimentos de Hem y Makovicky (2004), podría deberse a una ausencia casi total de Fe en los fluidos mineralizadores. Esta explicación es

plausible teniendo en cuenta que los diarseniuros de esta asociación II formados previamente a la Sk II tampoco presentan Fe en sus estructuras.

Otra explicación para estas Sk enriquecidas en Ni es que durante su precipitación pudieron asimilar este elemento al reemplazar parcialmente a los diarseniuros de Ni.

7.2.2.2. Diarseniuros

Como se acaba de comentar, una de las características de estas fases (RS y safflorita) es que debido a la escasez de Fe en el sistema durante su precipitación, todos los análisis se distribuyen a lo largo del binario $\text{NiAs}_2\text{-CoAs}_2$. Además, presentan una clara tendencia de enriquecimiento en Co, reemplazando este elemento al Ni. Esto también estaría de acuerdo con la secuencia paragenética propuesta ya que la formación de los diarseniuros terminó con la precipitación de safflorita, a la que siguió la Sk II. Esto supone un aumento brusco en el contenido en Co y fugacidad de As de los fluidos mineralizadores. Como se observa en la figura 7.9A, donde se han representado también para su comparación todos los diarseniuros analizados en el distrito de Bou-Azzer por distintos autores, las composiciones halladas en Tamdrost sobrepasan las encontradas hasta ahora, fundamentalmente para aquellos términos más enriquecidos en Co (safflorita).

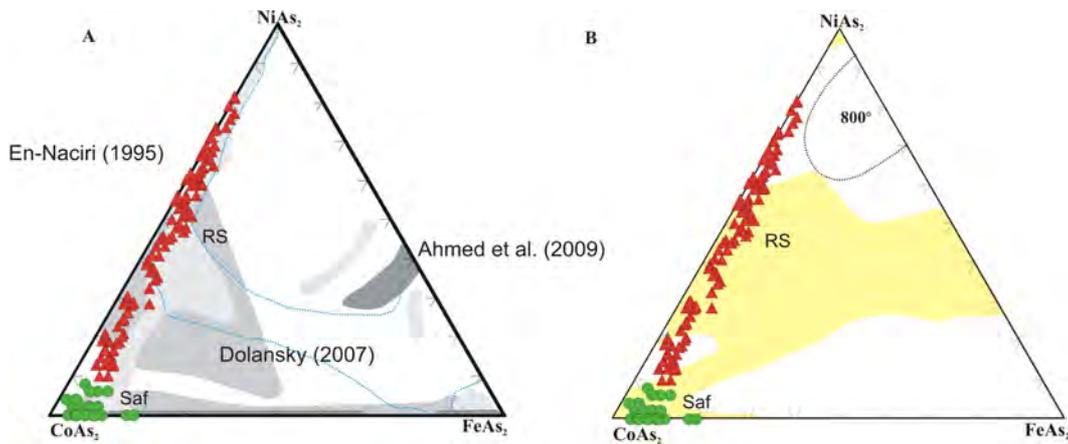


Fig. 7.9. Diagramas ternarios en los que se muestran los diarseniuros de la asociación II de Tamdrost. A: Los diarseniuros se comparan con los datos obtenidos por Gervilla et al. (2012) en el yacimiento de Aghbar (Campo punteado), En-Naciri (1995), Dolansky (2007) y Ahmed et al. (2009). B: Comparación con el campo experimental de Roseboom (1963) para 800°C (línea de puntos) y el de 650°C de Hem y Makovicky (2004) (campo amarillo).

También se observa en el diagrama de la derecha (Fig. 7.9B), en el que se ha representado el campo de solución sólida a 650°C de Hem y Makovicky (2004), que los rangos composicionales de los diarseniuros de Tamdrost se extienden hacia el vértice del Ni, sobrepasando el campo de miscibilidad para temperaturas de 650°C.

Habría 3 posibles explicaciones para esta aparente contradicción:

1. Procesos de desmezcla durante el enfriamiento a partir de cristales con composiciones incluidas dentro de un posible solvus
2. Interacción y reequilibrio de los cristales de RS más enriquecidos en Ni con fases previas y/o nuevos fluidos, o fluidos residuales
3. Precipitación en equilibrio de los cristales, por lo que el campo de solución sólida para diarseniuros obtenido por Hem y Makovicky (2004) no refleja las condiciones del sistema en el que precipitó la asociación II de Tamdrost y, por tanto, el campo experimental debería ampliar sus límites

- Respecto a los procesos de desmezcla, ese posible solvus debería dibujarse similar al que obtuvo Roseboom (1963) para 800°C (Fig. 7.9B), si bien debería extenderse hacia el binario NiAs₂-CoAs₂. Sin embargo los posibles cristales desmezclados, es decir, aquellos RS más enriquecidos en Ni, no presentan texturas de exolución. De hecho, pertenecen a las masas con un fino maclado y que se encuentran rodeadas por RS plumosas (Fig. 6.18E). Por tanto, procesos de desmezcla no darían cuenta de estas composiciones.

- La interacción y reequilibrio con fases previas tampoco es viable, ya que como se observa en la (Fig. 6.18B), estas masas están englobadas por la Sk II que parcialmente reemplaza a los cristales de RS plumosos, y éstos sí que están englobados en el campo de miscibilidad de Hem y Makovicky (2004), aunque hayan sufrido alguna interacción con la Sk II.

- Por tanto, se podría decir que los cristales de RS con los mayores contenidos en Ni, precipitaron en equilibrio. Hay que tener también en cuenta que en los experimentos de Hem y Makovicky (2004), los contenidos en Fe del sistema eran mayores que los que había en los fluidos mineralizadores de Tamdrost. Quizá al no existir esta competencia del Fe con el Ni para incorporarse a la estructura de los cristales de RS, favoreció que éstos pudieran aceptar mayores proporciones de Ni.

7.2.2.3. Sulfoarseniuros

En la figura 7.10A se ha representado las composiciones de los sulfoarseniuros de la asociación II sobre el diagrama composicional NiAsS-CoAsS-FeAsS en el que se han sobreimpuesto las líneas solvus a diferentes temperaturas de Klemm (1965). En las figuras 7.10 B y C), se han representado las relaciones de fase en el binario Ni(As,S)₂-Co(As,S)₂ a 500°C y a 650°C respectivamente de Hem (2006) para su comparación.

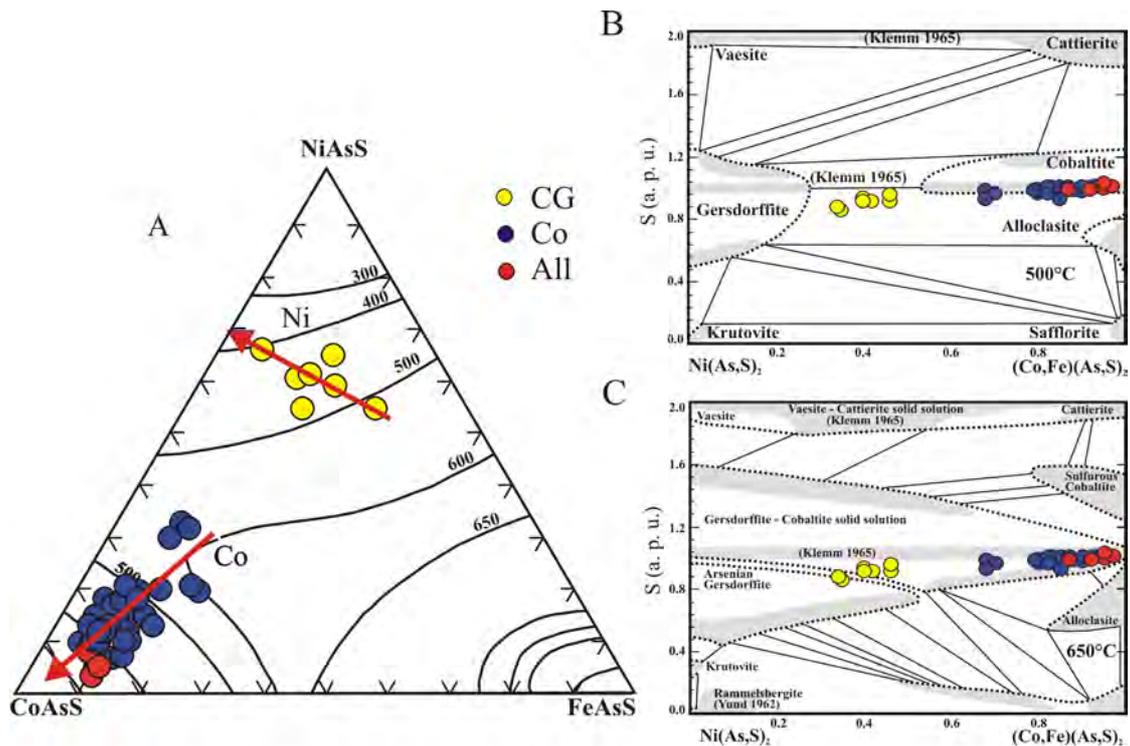


Fig. 7.10. A: Diagrama ternario que muestra la composición de los sulfoarseniuros de la asociación II y sus tendencias composicionales. Se han dibujado también las líneas solvus a diferentes temperaturas de Klemm(1965). B y C: Relaciones de fase de los sulfoarseniuros en el binario $\text{Ni}(\text{As}, \text{S})_2\text{-Co}(\text{As}, \text{S})_2$ a 500°C y a 650°C respectivamente de Hem (2006).

El geotermómetro de Klemm ha sido puesto en duda por varios autores (Misra y Fleet, 1975; Hem, 2006) ya que no tuvo en cuenta la sustitución de S por As, la cual es muy frecuente, tanto en muestras naturales como sintéticas (Yund, 1962; Petruk et al., 1971; Maurel y Picot, 1974; Misra y Fleet, 1975; Hem et al., 2001; Fanlo et al., 2004). El geotermómetro de Hem (2006) ya tuvo en cuenta este tipo de sustitución.

Como puede observarse en la figura 7.10A, la tendencia composicional de los cristales pertenecientes a la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CG) es muy diferente a la mostrada por los de cobaltita (Co) y alloclasita (All), lo cual está relacionado, en parte, con su posición textural dentro de la asociación II. Los cristales de CG, cristalizaron antes, en huecos dejados por la Sk II, en ocasiones reemplazándola, y presentan una tendencia de Ni, en la que este elemento reemplaza a Fe y Co. En cambio, los cristales de cobaltita rellenan pequeñas fracturas que afectan tanto a safflorita como a Sk II, presentando una tendencia de Co, es decir, el Ni es reemplazado por este elemento. A pesar de tener tendencias tan diferentes, en el diagrama de Klemm (1965) se observa que sus temperaturas de formación son similares, comenzando en torno a 600°C y acabando en torno a 400°C con la alloclasita.

Hay que decir que la relación As:S de estas muestras está muy próxima a la estequiométrica (1:1), con una ligera sustitución de S por As en el caso de los cristales de CG, por lo cual, en un primer momento podría utilizarse este geotermómetro. Si comparamos estos resultados con los que se obtendría al utilizar el geotermómetro de Hem (2006), (Fig. 7.10 B y C), se observan pequeñas diferencias. En el caso del

diagrama binario a 500°C, se observa que la mayor parte de los análisis de las cobaltitas quedan incluidos dentro de su campo de miscibilidad, mientras que los análisis de CG quedan fuera de cualquier campo. En cambio el diagrama a 650°C incluye todos los análisis de cobaltita y parte de los de CG dentro del campo de la solución sólida cobaltita-gersdorffita, mientras que unos pocos análisis, con una mayor sustitución de S por As, quedan dentro del campo de las gersdorffitas arsenicales.

En ambos diagramas binarios las alloclasitas quedan fuera de los campos de estabilidad, quizá, como observó Hem et al. (2001), debido a que este mineral está controlado más por la actividad iónica que por las temperaturas.

7.2.3. Asociación III

Como ya se comentó, una característica de esta asociación son los intercrecimientos de tipo mirmequítico que desarrolla la arsenopirita con la bornita y la calcopirita (Fig. 6.24 A, B y C).

Estos intercrecimientos se desarrollan a partir de restos de cristales de safflorita (Fig. 6.24C). En la figura.7.11 A y B, se han representado los análisis puntuales realizados en uno de estos cristales, y en la tabla (Fig. 7.11C), los resultados en % en peso de S, As, Fe, Co y Ni.

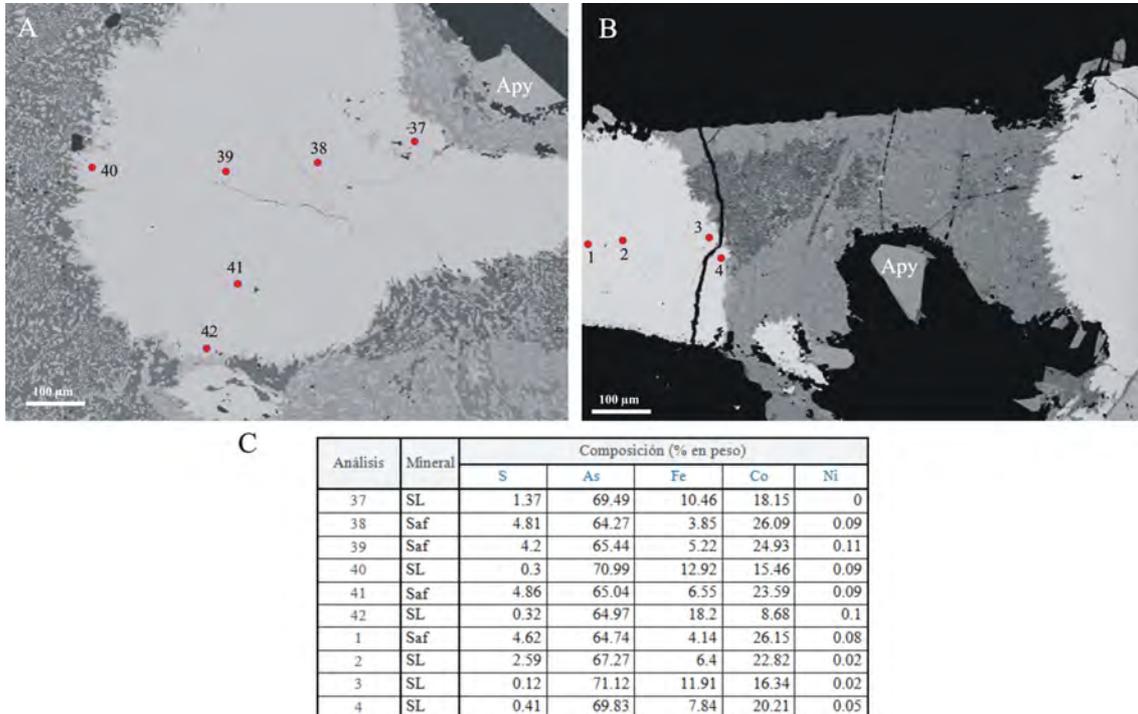


Fig. 7.11. Análisis en cristales de safflorita asociados a la asociación III. A y B: Imágenes de SEM de la asociación III y sus análisis. C: Tabla de composición (% en peso).

Los análisis 38,39 y 41 (Fig. 7.11A), correspondientes a la parte central del cristal, dan unos valores similares a la safflorita de la asociación II, que alcanzaba altos contenidos en S (hasta un 5%). En cambio, hacia los bordes (análisis 37, 40 y 42) pasa a una composición de cristales mixtos tipo safflorita-lollingita (SL) caracterizados por una ausencia de S. Sin embargo esta ausencia de S se produce de manera gradual, es decir, disminuye de centro al borde del cristal (Fig. 7.11 B y C).

Además, los pequeños cristales de arsenopirita que conforman esos intercrecimientos presentan, la mayoría de ellos, pequeños restos de Saf (Fig. 6.24C). Estos cristales de Apy son distintos a los grandes cristales idiomorfos que aparecen inmersos en la ganga carbonatada y que no contienen trazas de Co y Ni (Fig. 7.11 A y B).

Todo esto indica que la safflorita sufrió un proceso de descomposición al ponerse en contacto con fluidos ricos en Fe y Cu, y que presentaban una alta fugacidad de S (necesarios para la precipitación de bornita y calcopirita). Durante este proceso se iba produciendo la disolución de la safflorita a la vez que la arsenopirita iba nucleando sobre su superficie y, parcialmente, la reemplazaba. En la interfase de contacto se favorecía la movilidad de aniones y cationes de manera que la safflorita fue perdiendo S y ganando Fe, transformándose en SL. Simultáneamente, en la ganga carbonatada precipitaron los cristales más grandes e idiomorfos de arsenopirita. Cuando los fluidos agotaron el As, comenzó la precipitación de bornita y calcopirita, que englobaron a las fases previas.

De esta asociación, el único mineral que puede indicar la temperatura de estos procesos es la arsenopirita, siempre que no presente zonaciones composicionales ni contenga trazas de Co, Ni, Sb, etc... como es el caso de los grandes cristales idiomorfos y aislados en la ganga. Así, utilizando el geotermómetro de Kretschmar y Scott (1976), se obtienen temperaturas entre 440°C y 460°C.

7.3. CONCLUSIONES

El estudio del yacimiento de Tamdrost aporta a los estudios previos:

- En Tamdrost se diferencian claramente 3 asociaciones minerales con tendencias composicionales distintas y se propone una secuencia paragenética con 4 estados, teniendo en cuenta las etapas de fracturación y precipitación, junto con los procesos de disolución y reequilibrio mineral detectados.

-Las dos asociaciones contienen skutteruditas, la Sk I con tendencia Fe+Ni, y la Sk II con tendencia Ni. La primera skutterudita (Sk I) podría haberse formado a 650°C, sin embargo la tendencia composicional de la segunda skutterudita (Sk II) no coincide con ninguno de los campos experimentales propuestos por Hem y Makovicky (2004).

-Los diarseniuros de la asociación I precipitaron en equilibrio y, por tanto, se puede definir completamente el campo de solución sólida a 625°C previamente propuesto por Gervilla y Ronsbo (1992), permitiendo su utilización como un geotermómetro fiable para este tipo de asociaciones.

- Los diarseniuros de la asociación II presentan composiciones en el binario NiAs₂-CoAs₂ que muestran una solución sólida completa que no se había encontrado en estudios previos del distrito de Bou-Azzer.

-La asociación III aparece asociada a zonas de brecha, donde la porosidad era alta y los fluidos ricos en Cu tenían libertad para circular disolviendo fases previas y permitiendo la precipitación de minerales de Cu a una temperatura de entre 440°C y 460°C.

8. 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.

Besson, M & Picot, P. (1975): Metallogeny of the deposits of Aghbar, Bou-Azzer District, Morocco. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles.* 21, 1553-1556.

Besson, M & Picot, P. (1978): Microprobe study of cobalt minerals of Aghbar, Bou-Azzer, southern Morocco. *Notes du Service Geologique du Maroc.* 272, 163-182.

Bousquet R., El Mamoun, R., Saddiqi, O. & Goffé, B.,(2009) Mélanges and ophiolites: was the Bou-Azzer's ophiolite suite (Morocco) a Franciscan-type wedge during the Pan-African orogeny in The Boundaries of the West African Craton Eds Ennih, N. & Liégeois, J.-P., Geological Society, London, Special Publications, 297: 233-247

Burghelle, J. (1935). *Les mineraux oxydes du gisement de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas)*. [Morocco], Protectorat Repub. Franc. Maroc, Serv. Mines, Notes et Mem. 36, 59.

Cheilletz, A., Levresse, G., Gasquet, D., Azizi Samir, M. R., Zyadi, R., & Archibald, D. A. (2002): *The Imiter epithermal deposit (Morocco): New petrographic, microtectonic and geochronological data. Importance of the Precambrian-Cambrian transition for major precious metal deposits in the Anti-Atlas*. *Mineralium Deposita*, 37, 772-781

Choubert, G. (1959) : Les etudes de geochronologie au Maroc. *Report of the International Geological Congress*, 39-40.

Craig, J.R. y Vaughan, D.J.,(1981): *Ore microscopy and ore petrography*. (Ed) John Wiley & Sons, New York. ISBN 0-471-86879-5. 406pp

D'Lemos, R.S, Inglis, J.D., and 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*: *Precambrian Research*, v. 147, p. 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 M.Sc. thesis, Montreal, QC, Canada, McGill University, 192 p.

Ducrot, J. & Lancelot, J. R. (1977): *Problème de la limite Précambrien-Cambrien: étude radiométrique par la méthode U-Pb sur zircons du volcan du Jbel Boho (Anti-Atlas marocain)*. *Canadian Jour. Earth Sci.*, 14, 2771-2777.

- El Hadi, H., Simancas, J. F., Martínez-Poyatos, D., Azor, A., Tahiri, A. & González-Lodeiro, F. (2008). *High-pressure relics and structure of the Bou-Azzer Neoproterozoic ophiolite (Anti-Atlas, Morocco)*. *Geogaceta* 44, 2008
- 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 minéralogiques et géochimiques; étude des inclusions fluides*. Ph.D. thesis, Université d'Orléans, Orléans, France.
- 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.
- En-Naciri, A., Barbanson, L. & Touray, J.C. (1997): *Brine inclusions from the Co-As(Au) Bou Azzer district, Anti-Atlas Mountains, Morocco*. *Econ. Geol.* 92, 360-367.
- 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.
- Gasquet, D., Levresse, G., Cheilletz, A., Azizi-Samir, M.R., and Mouttaqi, A., (2005), *Contribution to a 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*: *Pre-cambrian Research*, v. 140, p. 157–182.
- Gasquet, D., Ennih, N., Liégeois, J. P., Soulaïmani A., & Michard, A. (2008): *Continental Evolution: The Geology of Morocco, Chapter 2: The Pan-African belt*. *Lecture Notes in Earth Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 116, 33-64.
- 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-nickel ores from Malaga Province, Spain*. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 13, 193-206.
- 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.
- Huch, K.M. (1988): *Die panafrikanische Khzama-Geosuture im zentralen Anti-Atlas. Petrographie, Geochemie und Geochronologie des Subduktionskomplexes der Tourtit-Ophiolite und der Tachoukacht-Gneise sowie einiger Kollisionsgesteine im Nordosten des Sirwa-Kristallindoms*. Verlag Schelzky & Jeep, 172.
- 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 donnees 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.
- 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.
- Leblanc, M. (1972): *An ophiolite complex in the Precambrian II of the central Anti-Atlas (Morocco); description, interpretation and stratigraphic position*. *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique*. 192, 119-144.
- Leblanc, M. (1973a): *The great dolerite dike of the Anti-Atlas and the Jurassic magmatism of southern Morocco*. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles*. 22, 2943-2946.

- Leblanc, M. (1973b): *Precambrian II tectonics in the Bou-Azzer region, central Anti-Atlas*. Notes et Memoires du Service Geologique. 249, 59-81.
- Leblanc, M., 1975, *Ophiolites précambriennes et gîtes arseniés de cobalt (Bou-Azzer-Maroc)*: Unpublished Ph.D. thesis, Paris, France, Université de Paris VI, 367 p.
- Leblanc, M. (1975a). *Copper mineralization and albitophyric volcanism of the Precambrian ophiolites of Bou Azzer; Anti-Atlas, Morocco*. Bulletin Volcanologique. 38, 1095-1109.
- 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. (1986): *Co–Ni arsenide deposits, with accessory gold, in ultramafic rocks from Morocco*. Can. J. Earth Sci. 23, 1592-1602.
- 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. & Billaud, P. (1982): *Cobalt arsenide orebodies related to an upper Proterozoic ophiolite, Bou Azzer (Morocco)*. Econ. Geol. 77, 162-175.
- Ledent, D. (1960): *Age absolu d'une brannerite de Bou-Azzer (Sud-Marocain)*. Brussels, Belgium, Académie des Sciences Belgique 250. 7, 1309-1311.
- Levresse, G., Cheilletz, A., Gasquet, D., Reisberg, L., Deloule, E., Marty, B. & Kyser, K. (2004): *Osmium, sulphur, and helium isotopic results from the giant Neoproterozoic epithermal Imiter silver deposit, Morocco: Evidence for a mantle source*. Chemical Geology. 207, 59-79.
- Maurel, C. & Picot, P. (1974). *Stabilité de l'allocalasite et de la cobaltite dans les systèmes Co-As-S et Co-Ni-As-S*. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 97, 251-256.
- Misra, K. C.; Fleet, M. E.(1975): *Textural and compositional variations in a Ni-Co-As assemblage*. Can Mineral, February 1975, v. 13, p. 8-14
- Oberthür, T., Melcher, F., Henjes-Kunst, F., Gerdes, A., Stein, H., Zimmerman, A. & ElGhorfi, 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.
- 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.
- Putnis, C. & Mezger, K. (2004): *A mechanism of mineral replacement: isotope tracing in the model system KCl–KBr–H₂O*. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2839-2848.
- Putnis, A.; Putnis, C.V. (2007): *The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase*. Journal of Solid State Chemistry. Volume 180, Issue 5, May 2007, 1783–1786
- 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–Fe–Ni diarsenides: compositions and cell dimensions*. Am. Mineral. 48, 271-299.
- Saquaque, A., Admou, H., Karson, J.A., Hefferan, K.P., and Reuber, I., 1989, *Precambrian accretionary tectonics in the Bou-Azzer El Graara region, Anti-Atlas: Geology*, v. 17, p. 1107–1110.
- Saquaque, A., Benharref, M., Abia, H., Mrini, Z., Reuber, I. & Karson, J.A. (1992): *Evidence for a Panafrican volcanic arc and wrench fault tectonics in the Jbel Saghro, Anti-Atlas, Morocco*. Geol. Rundschau, 81, 1-13.
- Vinogradova, R. A., Yeregin, N. I. & Krutov, G. A., (1972). *Cobalt-rich rammelsbergite from the Bou Azzer region, Morocco*. Doklady Akademii Nauk SSSR. 207, 161-163.
- Vinogradova, R. A., Yeregin, N. I. & Krutov, G. A., (1974): *Gersdorffite from ore deposits of Bou-Azzer, Morocco*. Moscow University Geology Bulletin Vestnik Moskovskogo Universiteta. Geologiya. 29, 58-62.
- Vinogradova, R. A., Yeregin, N. I., Krutov, G. A., Ponomareva, I. A. & Soshkina, L. T. (1975): *Rammelsbergite and pararammelsbergite in ores of the Bou-Azzer region, Morocco*. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 4, Geologiya 6. 55-61.
- Vinogradova, R. A., Krutov, G. A., Bochek, L. I., Garanin, V. K. & Yeregin, N. I. (1980): *Diarsenides of cobalt, iron and nickel in ores of the Bou Azzer region of Morocco*. Moscow University Geology Bulletin = Vestnik Moskovskogo Universiteta. Geologiya. 35,69-77.
- 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 LA ASOCIACIÓN I

SkI	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=78												
Min.	0,02	1,78	76,08	5,33	1,33	97,13	0	2,88	0,09	0,26	0,06	0,96
Max.	1,14	8,07	79	16,73	8,15	100,84	0,11	3	0,4	0,8	0,4	1
Med.	0,3	4,64	78,07	11,09	5,16	99,39	0,03	2,96	0,24	0,53	0,25	0,99

As#=As/As+S.

Ram	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=10												
Min.	0,34	68,44	0,13	2,04	24,07	99,08	0,02	1,86	0	0,06	0,85	0,94
Max.	1,81	71,14	0,41	4,01	26,54	100,08	0,12	1,98	0,02	0,15	0,94	0,99
Med.	0,85	70,07	0,21	3,07	25,28	99,69	0,05	1,94	0	0,11	0,89	0,97

As#=As/As+S.

RS	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=20												
Min.	0,39	68,56	0,16	4,06	20,28	98,47	0,02	1,89	0	0,15	0,71	0,95
Max.	1,59	71,21	0,87	7,97	24,47	100,24	0,1	1,99	0,04	0,29	0,88	0,99
Med.	0,84	69,93	0,42	5,94	22,21	99,49	0,05	1,94	0,02	0,21	0,79	0,98

As#=As/As+S.

RL	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=30												
Min.	0,11	68,7	10,02	0,43	4,14	97,47	0	1,85	0,37	0,02	0,14	0,93
Max.	2,25	71,11	22,07	4,72	13,33	100,25	0,14	1,99	0,83	0,17	0,48	1
Med.	0,51	70,43	16,19	2,29	9,59	99,21	0,03	1,95	0,6	0,08	0,34	0,98

As#=As/As+S.

RSL	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=16												
Min.	0,28	68,89	2,23	4,04	6,33	98,82	0,02	1,89	0,08	0,14	0,23	0,95
Max.	1,69	70,72	16,94	12,14	15,45	100,26	0,1	1,96	0,62	0,43	0,54	0,99
Med.	0,82	70,24	8,92	8,62	10,83	99,51	0,05	1,93	0,33	0,3	0,38	0,97

As#=As/As+S.

Lo	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
n=21	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Min.	0.04	67.24	23.29	0.27	0	98.7	0	1.79	0.87	0	0	0.91
Max.	2.87	71.79	28.37	3.52	1.97	99.86	0.18	1.99	1.02	0.12	0.06	1
Med.	0.77	70.38	26	1.67	0.33	99.34	0.05	1.93	0.95	0.06	0.01	0.98

As#=As/As+S.

SL	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
n=2	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Min.	0,27	70,19	7,51	10,68	0,08	99,21	0,02	1,96	0,27	0,38	0	0,98
Max.	0,59	70,83	17	20,85	0,13	100	0,04	1,98	0,63	0,73	0	0,99
Med.	0,43	70,51	12,26	15,77	0,11	99,6	0,03	1,97	0,45	0,55	0	0,99

As#=As/As+S.

TABLA 2. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA ASOCIACIÓN II

Sk II	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
n=78	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Min.	0,09	77,05	0,49	12,87	0,24	98,9	0	2,9	0,03	0,62	0	0,97
Max.	0,83	78,54	3,36	20,14	7,01	100,25	0,08	2,99	0,17	0,96	0,34	1
Med.	0,4	77,87	1,58	16,56	3,13	99,66	0,04	2,94	0,08	0,79	0,15	0,99

As#=As/As+S.

RS	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
n=133	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Min.	0.11	68.09	0.04	5.18	3.11	98.46	0	1.86	0	0.19	0.1	0.95
Max.	1.64	71.22	2.13	24.32	23.4	100.77	0.1	1.99	0.08	0.85	0.84	1
Med.	0.23	70.63	0.91	15.69	12.14	99.77	0.02	1.96	0.03	0.56	0.43	0.99

As#=As/As+S.

Saf	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
n=112	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
Min.	0.2	64.27	0.8	23.72	0	98.84	0.02	1.7	0.02	0.83	0	0.85
Max.	4.81	71.04	5.22	27.57	2.19	100.56	0.3	1.98	0.19	0.97	0.08	0.99
Med.	0.53	70.19	2.33	26.32	0.24	99.74	0.03	1.95	0.08	0.93	0.01	0.98

As#=As/As+S.

CG	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=7												
Min.	16.13	46.18	2.49	5.5	18.82	99.02	0.86	1.04	0.07	0.15	0.54	0.52
Max.	18.4	49.3	10.18	9.6	22.27	100.01	0.96	1.13	0.31	0.28	0.66	0.57
Med.	17.29	47.81	6.12	7.68	20.56	99.58	0.91	1.09	0.19	0.22	0.6	0.54

As#=As/As+S.

Co	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=36												
Min.	17.75	42.52	1.57	20.28	2.27	94.99	0.93	0.97	0.05	0.57	0.07	0.49
Max.	19.57	46.99	6.63	30.47	11.05	100.28	1.02	1.05	0.2	0.87	0.32	0.53
Med.	19	44.75	3.23	26.87	5.46	99.42	0.99	1	0.1	0.76	0.16	0.5

As#=As/As+S.

All	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=5												
Min.	19.14	44.43	1.82	29.16	1.44	98.25	0.99	0.98	0.05	0.83	0.03	0.49
Max.	19.5	44.82	3.38	31.12	4.58	100.66	1.03	0.99	0.1	0.87	0.13	0.5
Med.	19.38	44.71	2.76	30.25	2.42	99.7	1	0.99	0.08	0.85	0.07	0.5

As#=As/As+S.

TABLA 3. RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE MICROSONDA DE LA ASOCIACIÓN III

Apy	Composición (% en peso)						Átomos por formula unidad					
	S	As	Fe	Co	Ni	Total	S	As	Fe	Co	Ni	As#
n=18												
Min.	16.29	44.48	29.63	0.02	0	98.31	0.86	0.97	0.87	0	0	0.5
Max.	19.73	49.76	34.69	4.49	0.42	102.99	1.01	1.11	1.02	0.13	0.02	0.56
Med.	19.11	45.63	33.12	0.94	0.08	100.34	0.98	1	0.97	0.02	0	0.51

As#=As/As+S.