

Zonaciones de Co, Cu y Ni en minerales hidrotermales del grupo de la pirita

Amira Rosa Ferreira García (1*), José María González-Jiménez (1), Lola Yesares (2), Idael F. Blanco-Quintero (3), Fernando Gervilla (1,4), Rubén Piña (2)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

*Corresponding author: amirarosa.ferreira.g@csic.es

Palabras Clave: Pirita, Cinabrio, Zonación concéntrica, Sierra de Orihuela. **Key Words:** Pyrite, Cinnabar, Concentric zoning, Sierra de Orihuela.

INTRODUCCIÓN

La pirita (FeS_2) cristaliza en el sistema cúbico (grupo espacial $Pa-3$), siendo el constituyente fundamental de muchos tipos de mineralizaciones metálicas formadas en un amplio rango de sistemas hidrotermales. En éstas, la pirita puede llegar a contener concentraciones importantes de metales de alto valor económico (e.g., Au, Ag, Cu, Zn, Co, Ni), tanto en solución sólida como en forma de partículas de tamaño nano y micrométrico (Detitius et al., 2011; Reich et al., 2013; González-Jiménez et al., 2022; Yesares et al., 2023).

Un aspecto importante, y poco tratado en la literatura científica, es el origen de los diferentes tipos de zonaciones (en mosaico, sectorial, oscilatoria y parcheada) que muestran los cristales de pirita en los sistemas hidrotermales (Reich et al., 2013; Tardani et al., 2017; Yesares et al., 2023). Los modelos tradicionales sugieren que dichas zonaciones son el reflejo de la presencia de cantidades variables de elementos traza en la estructura que, a su vez, registran cambios en las condiciones del fluido mineralizador. Por ejemplo, el As^{-1} , junto con Sb^{-} , Te^{-} y Se^{-} , entran en la estructura de la pirita sustituyendo al S^{-} cuando el fluido mineralizador es predominantemente reductor. En cambio, el As^{+3} , junto con Co, Ni, Cu, Zn, Hg y Pb, sustituyen al Fe^{+2} en condiciones ligeramente oxidantes (Detitius et al., 2008; 2011). Por el contrario, las observaciones más recientes de cristales zonados de pirita mediante determinaciones espectroscópicas (XANES) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) demuestran que el enriquecimiento de todos estos elementos en sectores concretos de los cristales de pirita se debe a la presencia de nanopartículas (Reich et al., 2013; González-Jiménez et al., 2022).

En este trabajo se presenta un estudio preliminar de zonaciones de minerales del grupo de la pirita que forman parte de una mineralización metálica de origen hidrotermal (pirita + hematites + cinabrio) encajada en rocas hipoabisales de composición básica (ofitas) que afloran en la Sierra de Orihuela, en Alicante (España). Los análisis químicos realizados a escala micrométrica con microsonda de electrones (EPMA) y los estructurales obtenidos mediante HRTEM sugieren que la zonación de los minerales del grupo de la pirita está asociada a la incorporación de cantidades significativas de Co, Cu y Ni en solución sólida, junto con cinabrio (HgS) en forma de nanopartículas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio básico de los minerales del grupo de la pirita objeto de este estudio mediante microscopía de luz reflejada y HRSEM muestra zonaciones concéntricas y oscilatorias. Éstas consisten en una alternancia de bandas de composición “pura” de pirita con otras muy enriquecidas en Co, Cu y Ni, e inclusiones de cinabrio.

Los análisis químicos realizados por medio de EPMA muestran que las piritas contienen 50,50-54,06% en peso de S, 10,48-47,25% en peso de Fe y 0,05-2,96% en peso de As. Por su parte, las concentraciones de Co en algunas de las bandas alcanzan hasta 7,51% en peso, las de Cu hasta 14,68% en peso y las de Ni hasta 23,99% en peso. Tomados en conjunto, el Co, Cu y Ni se correlacionan positivamente entre sí, mientras que estos elementos y el Fe presentan

una correlación negativa al igual que el As y S. Estas composiciones obtenidas son intermedias y se corresponden con los espacios composicionales del mineral pseudocúbico villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe)₂S₂ (Marcos et al., 1996) y la serie de solución sólida de minerales cúbicos pirita (FeS₂)-vaesita (NiS₂)-cattierita (CoS₂) (Springer & Long, 1963). Las observaciones a nanoescala, obtenidas con el microscopio de transmisión de alta resolución en láminas electrotransparentes preparadas con haz iónico focalizado (FIB), de las diferentes bandas que forman la zonación sugieren que el Co, Cu, Ni y Fe están disueltos en la estructura de estos minerales. En este sentido, las correlaciones positivas entre el Co, Cu y Ni detectadas en los análisis de microsonda electrónica de la pirita s.s., así como las correlaciones negativas entre estos metales y el Fe confirman su incorporación en la estructura sustituyendo al Fe²⁺ (Deditius et al., 2008; 2014). En cambio, la presencia de nanoinclusiones de cinabrio revelan que este elemento no está albergado en la estructura de estos sulfuros.

Los rasgos texturales, composicionales y estructurales observados sugieren que los cristales zonados objeto de este estudio consisten en una alternancia de minerales del grupo de la pirita, principalmente, cuyo origen se relaciona con variaciones de la composición química del fluido que los depositó.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio y el contrato predoctoral de AMRFG es apoyado por el proyecto PROYEXCEL_00705 "Metallogeny of Cobalt in the Betic Cordillera (Ref.P21-00705)", financiado por la Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades y "FEDER una manera de hacer Europa".

REFERENCIAS

- Deditius, A. P., Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., Ewing, R. C. (2014): The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**, 644 - 670. DOI: 10.1016/j.gca.2014.05.045.
- Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S. E., Ewing, R. C., Hough, R., Walshe, J. (2011): Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**(1), 32 - 46. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.003.
- Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Renock, D., Ewing, R. C., Ramana, C. V., Becker, U., Kesler, S. E. (2008): A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(12), 2919 - 2933. DOI: 10.1016/j.gca.2008.03.014.
- González-Jiménez, J. M., Yesares, L., Piña, R., Sáez, R., de Almodóvar, G. R., Nieto, F., Tenorio, S. (2022): Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, **145**, 104875. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104875.
- Marcos, C., Paniagua, A., Moreiras, D. B., Garcia-Granda, S., Diaz, M. R. (1996): Villamaninite, a case of noncubic pyrite-type structure. *Acta Cryst*, **B52**, 899-904. DOI: 10.1107/S0108768196002996.
- Reich, M., Deditius, A., Chryssoulis, S., Li, J. W., Ma, C. Q., Parada, M. A., Barra, F., Mittermayr, F. (2013): Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **104**, 42 - 62. DOI: 10.1016/j.gca.2012.11.006.
- Springer, G. & Long, J. V. P. (1963): Electron-Probe Analysis of Minerals in the System FeS₂-CoS₂-NiS₂. *Materials Science, X-ray Optics and X-ray Microanalysis*, 611-617. DOI: 10.1016/B978-1-4832-3322-2.50059-7.
- Tardani, D., Reich, M., Deditius, A. P., Chryssoulis, S., Sánchez-Alfaro, P., Wragge, J., Roberts, M. P. (2017): Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **204**, 179-204. DOI: 10.1016/j.gca.2017.01.044.
- Yesares, L., Piña, R., González-Jiménez, J. M., Sáez, R., de Almodóvar, G., Fanlo, I., Pons, J. M., Vega, R. (2023): Distribution of critical metals in evolving pyrite from massive sulfide ores of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*. **153**. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.105275.