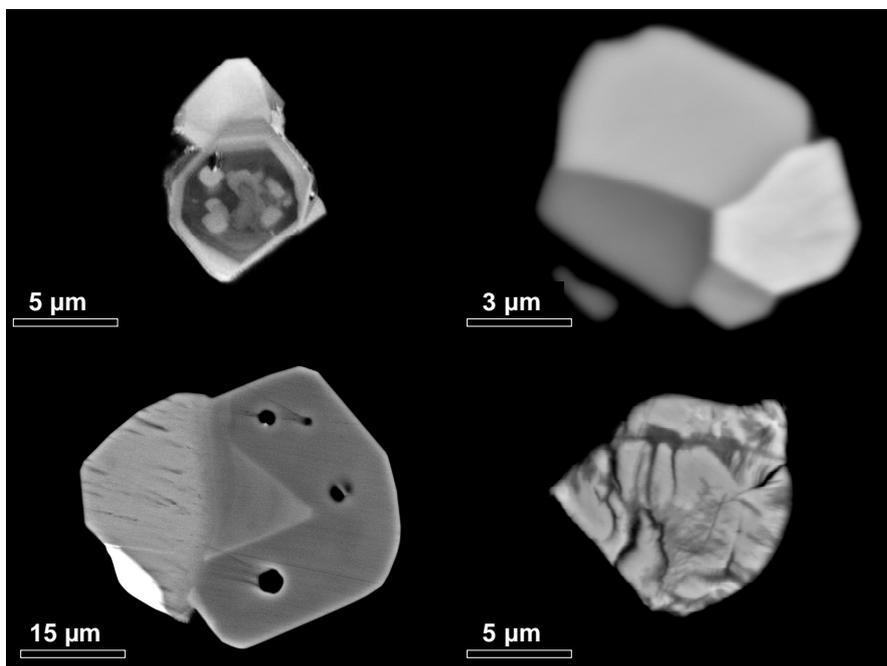




UNIVERSIDAD DE GRANADA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Departamento de Mineralogía y Petrología  
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra

## Mineralogía de los elementos del grupo del platino en cromitas ofiolíticas sometidas a diferentes tasas de alteración



José María González Jiménez

TESIS DOCTORAL

Granada, 2009

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: José María González Jiménez  
D.L.: GR. 2078-2009  
ISBN: 978-84-692-2732-9



# **MINERALOGÍA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN CROMITITAS OFIOLÍTICAS SOMETIDAS A DIFERENTES TASAS DE ALTERACIÓN**

Memoria de Tesis Doctoral, realizada por el Licenciado en Geología D. José María González Jiménez para aspirar al grado de Doctor (mención Europea) por la Universidad de Granada. Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Dr. Fernando Gervilla Linares, Catedrático del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, y el Dr. Joaquín Antonio Proenza Fernández, profesor del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona.

Firma: Fernando Gervilla Linares

Firma: Joaquín A. Proenza Fernández

Firma: José María González Jiménez



*"Somos como un juez frente a un acusado que se niega a responder, y debemos determinar la verdad solamente a partir de pruebas circunstanciales. Todas las pruebas que logramos reunir tienen el típico carácter engañoso de semejantes evidencias. ¿Qué pensaríamos de un juez que basara su sentencia tan sólo en una parte de los datos?"*

Alfred Wegener (1880-1930)





**Y al amanecer consumido en llamas,  
de entre el fausto fuego despierta mi alma.**

***Antonio Martín García***



**Esta Tesis Doctoral va dedicada a todas aquellas personas que de una manera u otra han contribuido a forjarme como persona. A mi madre, padre y hermana. A mis amigos y amigas. A los profesores que en el ejercicio de su profesión me aportaron los conocimientos necesarios para aprender. A las generaciones de geólogos que aportaron su sacrificio, a esta nuestra Ciencia. Y sobre todo, dedico este trabajo a todos aquellos, que teniéndolo en sus manos lleguen a sentirse tan felices como yo lo he sido durante su elaboración.**



## AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas quiero expresar brevemente, mi agradecimiento, a todas aquellas personas que de una manera u otra han contribuido a que este trabajo haya podido ver la luz.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento al Dr. Fernando Gervilla Linares, Director de esta Tesis Doctoral. Jamás podré agradecerle la gran oportunidad, que me brindó allá por mis últimos años de carrera, de comenzar a trabajar a su lado en el mundo de la Investigación Científica. Por su incansable apoyo y su disponibilidad en todo momento. Por enseñarme con su ejemplo, ya paterno, el camino a seguir en la Ciencia y en la vida; y sobre todo, por la infinita paciencia que ha tenido siempre en los momentos en los que lo llevé a la desesperación más absoluta con mi impaciencia.

Al Dr. Joaquín A. Proenza Fernández, profesor de la Universidad de Barcelona, codirector de esta Tesis Doctoral, por su ayuda, por los comentarios críticos y las aportaciones a este trabajo de investigación. Así mismo quiero agradecerle sus persistentes muestras de apoyo que me han levantado el ánimo en los momentos en los que he alcanzado el cenit de mi desolación científica.

I am so grateful to Dr. Thomas Kerestedjian, Head of Department of Mineralogy, Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences. Thanks for his help during field trip in Bulgaria as well as for his valuable support in the translation of the Bulgarian manuscripts. I also acknowledge K. Periov, a local geologist in the Madam area. Thanks for his excellent friendly and logistic support in Zlatogard, for his guidance during field trip in the Dobromiritsi area and for his "Rakia", *the best of the world*.

I also acknowledge to Dr. Thierry Augé, Head of Metallogeny Unit of Mineral Resources Division, BRGM, France. Thanks for his hospitality during my stages in BRGM. I am very grateful for his lessons and advices on the "platinum minerals world". I also acknowledge Laurent Bailly, Jérôme, Yves, Marc Joubert, Cynthia, Jack Testard for their affection and friendship in Orléans.

A la Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí, por inculcarme, quizás sin su conocimiento, durante mi etapa de estudiante, el amor por la "Mine de Menas". Jamás podré agradecerle su "empujón" inicial para abrir la puerta del mundo de la investigación científica, al ponerme en contacto con el Dr. Fernando Gervilla.

Al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, y al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, por el apoyo y las facilidades dadas para el desarrollo del presente trabajo. Les doy todo mi agradecimiento a todas las personas que trabajan en ambos centros, en la persona de sus directores: el Dr. Miguel Ortega Huertas y el Dr. Alberto López Galindo,

A D. Agustín Rueda Torres, por la inmensa magnitud de sus manos y su especial "arte" en la realización de las preparaciones de mis muestras. Gracias a su excelente trabajo, he podido encontrar los "mineralejos" necesarios para llevar a buen puerto este trabajo de investigación.

A la Dra. Isabel Sánchez Almazo, del Centro Andaluz de Medio Ambiente por sus aportaciones técnicas en el trabajo con el ESEM y, sobre todo, por su ojo crítico para realizar las microfotografías de mis "platinoides". Sin su ardua labor e infinita paciencia en las horas de trabajo continuado, sin duda alguna, la calidad de este trabajo se hubiese visto muy devaluada.

A la Dra. Alicia González Segura del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada por su ayuda en los trabajos con el SEM y FESEM.

Al Dr. Xavier Llovet de los Serveis Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona por su apoyo técnico en la realización de los análisis de microsonda.

I am so grateful to Dr. C. Guilles from the Mineral Characterization Laboratory (BRGM, Orléans) for his assistance with EPMA.

Al Dr. Francisco Vidal por enseñarme durante nuestras guardias nocturnas en el buque Hespérides, los conocimientos básicos de estadística para el estudio de mis minerales,

A todos mis compañeros de Departamento de Mineralogía y Petrología, y en especial, a los que me soportaron mis cantos mañaneros en el despacho común, durante la primera etapa de la Tesis. En especial a Idael, con quien tantos momentos buenos y malos he pasado desde el día que lo recogí en el aeropuerto de Granada recién llegado del calor del Caribe. A mi compi bilbaíno Iñaki, a Julia ... ya que sin las cervecitas que nos hemos tomado cuando mi cerebro necesitaba enfriarse tras horas de duro trabajo, hubiera perecido.... A mis alumnos de Geología, y en especial a Sita.

A Satur, por todo lo que me ha aportado desde el momento en que la conocí. Por soportar mis largos discursos sobre el mundo de la Investigación Científica y de penas en los momentos de crisis. Sobre todo quiero agradecerle su inestimable ayuda en los últimos momentos de la elaboración de este manuscrito.

A los compañeros de otros departamentos del área de Geología con los cuales he tenido largas conversaciones, y en especial a Farida mi "morita" por las alegrías y penas que hemos llorado juntos.

Por último, que sentimentalmente son los primeros, a Ana, por el amor y la fe que supo transmitirme en la Geología durante mi etapa preuniversitaria. A mis amigos de siempre: Dani, Alberto, Augusto, Víctor, ....., a mis compañeros de la carrera: Currillo, Iván, Adela, ... a todos ellos gracias. A mi hermana, compañera, que nunca faltó al compromiso de hermanos. A mi padre, que sin el reconocimiento de medallas ni honores, me demostró que no hay muros insalvables ante la voluntad y el esfuerzo de un trabajador incansable. A mi madre, porque mi lucha ha sido siempre su lucha; ahora en la cima, su cumbre es más alta que la mía. Jamás el hombre escribirá palabra alguna para poder expresar mi amor por ella. A aquellos que tanto quise y me quisieron, que ya no están entre nosotros, y que seguro estarán disfrutando de esto, tanto como yo, allá donde estén. Y como no, a mis "cromitas" y mis "platinoides" que me han dado tanto, y que me han permitido comprobar que en la Geología, como en la vida, lo pequeño siempre constituye lo grande.

También quiero agradecer con estas líneas el apoyo económico brindado por diferentes entidades para la realización de esta Tesis Doctoral:

- Ministerio de Educación y Ciencia a través de la Beca F.P.I. BES-2005-8328 y los proyectos de investigación CGL2004-00622 y CGL2007-61205.
- BRGM a través del proyecto de investigación PROMES-RESRO1
- Junta de Andalucía a través del grupo de investigación RNM 131
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Bulgarian Academy of Sciences (BAS) a través del proyecto de colaboración 2007BG006

## RESUMEN AMPLIADO

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

En los complejos ofiolíticos se distinguen dos tipos de mineralizaciones de cromita: 1) podiformes, y 2) bandeadas. Ambos tipos de cromititas se diferencian, además de por sus características morfológicas, por el contenido y/o distribución de los EGP en las mismas. Las cromititas podiformes son las de mayor volumen e importancia económica, y se caracterizan por presentar contenidos totales de EGP relativamente bajos (< 3 ppm); con un predominio de Os, Ir, y Ru, respecto de Rh, Pt y Pd. Por el contrario, las cromititas bandeadas, menos abundantes, presentan contenidos totales de EGP ligeramente superiores a los de las cromititas podiformes (> 3 ppm), con un predominio Rh, Pt y Pd sobre Os, Ir y Ru.

Uno de los principales focos de debate que tiene la comunidad científica que estudia los EGP asociados a las mineralizaciones de cromita ofiolítica, es el origen de las diferentes asociaciones de minerales del grupo del platino (MGP) que se encuentran en las mismas. De particular interés son, los mecanismos formadores de los distintos MGP y su relación con la génesis de las cromititas durante la etapa magmática, así como con los procesos postmagmáticos, normalmente de alteración, que forman nuevos minerales o modifican la mineralogía previa provocando la removilización y/o redistribución secundaria de los EGP.

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

En algunos de los depósitos de cromita ofiolítica estudiados y en otros descritos en la literatura, se reconocen cristales zonados de los disulfuros de Ru-Os de la serie laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ). Estos cristales desarrollan patrones complejos oscilatorios formados por bandas alterantes de diferente espesor y/o composición, o patrones simples compuestos por dos individuos: núcleo + borde. Los tipos o patrones de zonación simple se pueden agrupar en: 1) granos con núcleos de laurita pobre en Os y bordes enriquecidos en Os (o erlichmanita) (zonación normal), 2) granos con núcleos de laurita rica en Os (o de erlichmanita) y bordes pobres en Os (zonación inversa). Estos granos zonados se encuentran incluidos en los cristales inalterados de cromita que forman los cuerpos de cromititas. Los diferentes patrones de zonación reconocidos se interpretan como debidos a cambios físico-químicos del fundido/fluidos(s) parental(es) a partir del cual cristalizan estos MGP y las cromititas. Los principales parámetros que se consideran como responsables del origen de la zonación son la fugacidad de azufre ( $f\text{S}_2$ ), la fugacidad de oxígeno ( $f\text{O}_2$ ), la temperatura (T) y, en menor medida, la actividad de sílice ( $a\text{SiO}_2$ ). Los cambios repentinos de tales parámetros en el fundido antes o coetáneamente al atrapamiento de estos MGP por la cromita se asocian al ambiente físico-químico heterogéneo en el cual se forman los cuerpos de cromitita. Tal ambiente puede acontecer cuando cristaliza cromita mediante procesos que involucran la mezcla de fundidos basálticos con diferente grado de fraccionamiento, y/o por la segregación de pequeñas fracciones acuosas de fundidos basálticos. La preservación de la zonación, y la no desaparición de la misma durante el reequilibrio subsólido asociado al enfriamiento se debe a impedimentos de tipo cristal-químico durante la difusión de Ru y Os en la estructura de la laurita.

En el Distrito de Sagua de Tánamo, localizado en el extremo más oriental del Macizo Mayarí-Cristal (Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa, Cuba oriental), afloran harzburgitas y dunitas serpentinizadas que se interpretan como parte de una antigua porción de manto litosférico suboceánico de edad Cretácico superior. Encajados a lo largo de esta secuencia de rocas ultramáficas hay depósitos podiformes de cromita de tamaño variable. Una característica de estos depósitos de cromita es la presencia irregular de MGP y MMB. Tales minerales se encuentran en forma de granos aislados o agregados compuestos (bifásicos o polifásicos), en cuatro posiciones texturales bien diferenciadas: 1) núcleos inalterados de los cristales de cromita, 2) bordes alterados de cristales de cromita (ferritcromita), 3) fracturas, y 4) matriz serpentinizada intersticial entre los granos de cromita. El número y tipología de las inclusiones varía entre los diferentes depósitos de cromita, con una especial abundancia en el depósito Caridad (132 MGP y 121 MMB). En el conjunto de los depósitos del distrito (excluyendo el de la Mina Caridad), la asociación de MGP está dominada por los sulfuros de Ru-Os-Ir [laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ), cuproiridisita ( $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ ) y kashinita ( $\text{Ir}_2\text{S}_3$ )], seguidos de los sulfoarseniuros de Ir-Rh [irarsita ( $\text{IrAsS}$ )-hollingworthita ( $\text{RhAsS}$ )], los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-Rh, el iridio nativo, y un arseniuro desconocido de Ni y Rh. Por su parte, la asociación de MMB está dominada por los sulfuros de Cu-Fe [calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )], seguidos de los sulfuros de Ni [millerita ( $\text{NiS}$ ) y heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )], un sulfuro de Ni-Fe [pentlandita,  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ ] y, en menor medida, por un arseniuro de Ni [orcelita ( $\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$ )] y una aleación de Ni-Fe [awaruita ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ )]. La asociación de MGP en la Mina Caridad está dominada también por la laurita, seguida por las aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt, sulfuros de Ir-Rh-Pt-Ni-Fe-Cu [cuproridisita, solución sólida monosulfurada rica en EGP y rutenio pentlandita  $\text{Ru}(\text{Ni,Fe})_8\text{S}_8$ ] y la irarsita. En este caso, la asociación de MMB está dominada por los sulfuros de Ni (millerita y heazlewoodita), seguida por los sulfuros de Cu-Fe (calcopirita y bornita), la pentlandita, la awaruita, y otros sulfuros y aleaciones no presentes en las cromititas de las otras mineralizaciones: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcocita ( $\text{CuS}_2$ ) y Cu nativo. Las diferentes asociaciones de MGP y MMB sugieren una primera etapa magmática, en la

que se formaron la mayor parte de las inclusiones metálicas, y una segunda etapa postmagmática, durante la cual las asociaciones de minerales metálicos fueron modificadas. Las características de los MGP (laurita, irarsita, cuproridsita..) y MMB (pentlandita) primarios sugieren que estos cristalizaron en un medio heterogéneo desde el punto de vista termodinámico y químico, dentro de un rango de temperaturas que oscilaron entre 1200 y 1100 °C, y de fugacidades de azufre de entre -2 y -0.5 log  $f_{S_2}$ . La mayor abundancia de sulfuros de EGP (laurita, curporidsita, mss rica en EGP, rutenio pentlandita) y/o metales base (pentlandita, millerita, heazlewoodita, chalcocita, bornita, calcopirita,...) en las paragénesis primarias de la Mina Caridad sugiere que dichas inclusiones metálicas cristalizaron a partir de un fundido(s) con mayor fugacidad de azufre que el resto de las cromititas del distrito. Las mayores fugacidades de azufre alcanzadas en este depósito permitieron incluso la segregación de pequeños volúmenes de un líquido sulfurado inmiscible rico en EGP, a partir del cual cristalizaron diferentes tipos de sulfuros de EGP y/o metales base. Durante la etapa postmagmática, la intervención de fluidos derivados de la serpentización en un contexto de fondo oceánico, provocó la inestabilización de las asociaciones primarias de MGP y MMB. Como resultado de este proceso se formaron nuevas fases. Así, en los primeros estadios de la serpentización de fondo oceánico, durante el reemplazamiento del olivino por lizardita, se crearon unas condiciones fuertemente reductoras que conllevaron la desestabilización de las paragénesis primarias, siendo la desulfurización de los sulfuros primarios el proceso predominante. Este proceso de desulfurización permitió cierta removilización conjunta de los EGP, los metales base y el As. En etapas más avanzadas de la serpentización, la evolución hacia condiciones más oxidantes, consecuencia de la desaparición del olivino y del reemplazamiento de la serpentina por clorita; tuvo como consecuencia la formación de estrechos bordes de ferritcromita y la oxidación de las aleaciones de EGP previamente formadas para dar lugar a la formación de óxidos de EGP.

En la Isla de Ouen, en el Sur de Nueva Caledonia, aflora una secuencia litológica constituida por harzburgitas, dunitas, wehrlitas, piroxenitas y gabros. Esta secuencia de rocas representa una porción de la zona de transición manto-corteza (MTZ) de la ofiolita de Nueva Caledonia. Las rocas máficas de esta secuencia contienen cuerpos de cromitita en forma de schlierens y en menor medida pods de pequeño tamaño. Estas cromititas se caracterizan por presentar una notable abundancia de MGP (250 granos) y MMB (207 granos). Tales minerales se encuentran formando granos aislados, bifásicos o polifásicos, incluidos en los núcleos inalterados o bordes de alteración de los cristales de cromita, en fracturas o en posición intersticial entre los cristales de cromita. En las fracturas y en la matriz silicatada, las inclusiones metálicas están incluidas o en contacto con silicatos magmáticos anhidros (olivino y/o piroxenos), con silicatos hidratados de alta temperatura (pargasita y hornblenda) o silicatos secundarios (granate hidrogrosularia, clorita, serpentina, prehenita). La asociación de MGP está constituida, principalmente, por aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu), sulfuros de Pt-Pd-Rh o Ru-Os-Ir, y óxidos de Pt. Otros MGP minoritarios son aleaciones complejas que contienen EGP y/o metales base; EGP nativos (Os, Pd, Ru y Pt); sulfoarseniuros de Ir-Rh, y antimoniueros y amalgamas de Pd. La asociación de MMB está dominada por sulfuros de Fe-Ni-Cu [pentlandita  $(Ni,Fe)_9S_8$ , millerita (NiS), heazlewoodita  $(Ni_3S_2)$ , calcopirita  $(CuFeS_2)$  y bornita  $(Cu_5FeS_4)$ ], seguidos de la aleación de Ni-Fe, awaruita  $(Ni_3Fe)$ ; Cu nativo y un sulfoarseniuro de Ni (gersdorfito, NiAsS). Las características geoquímicas y mineralógicas sugieren que las cromititas de la Isla de Ouen se formaron a partir de fundidos/líquidos magmáticos ricos en elementos volátiles y EGP, derivados del fraccionamiento de pequeños volúmenes de fundidos que migraron a través del manto superior. Las diferentes asociaciones de silicatos y de minerales metálicos sugieren que una primera etapa magmática en la cual se formó la cromita y numerosos MGP (principalmente isoferroplatino, laurita,

cooperita y malanita) y MMB (principalmente pentlandita, calcopirita y bornita) fue sucedida por un evento de alteración hidrotermal de alta temperatura, a su vez complementado a menor temperatura, por la intervención de fluidos derivados de la serpentización de las rocas que encajan a las mineralizaciones. La asociación de MGP y MMB incluidos en la cromita inalterada sugiere que estos minerales se formaron dentro de un rango de temperatura que osciló entre 1250 y 1050 °C, y fugacidades de azufre variables entre -2 y 0 log  $fS_2$ . Posteriormente a la clausura del sistema magmático (<1050 °C), se generó un fluido hidrotermal de alta temperatura que alteró a los silicatos primarios anhidros (olivino y piroxenos) y dio lugar a la formación de silicatos hidratados (pargasita y hornblenda). La baja  $fS_2$  del fluido residual generado trajo como consecuencia la desestabilización de las asociaciones de minerales (principalmente sulfuros) formados durante la etapa magmática. Así por ejemplo sulfuros como la malanita ( $CuIr_2S_4$ ) o la pentlandita perdieron S, llegando a desarrollar texturas porosas. Durante este proceso, y conjuntamente con el S, también fueron lixiviadas ciertas cantidades de EGP. La pérdida de estos últimos, en sulfuros como la malanita, quedó compensada, en parte, con la incorporación de metales base (Ni, Fe y Cu). A menor temperatura (<250 °C), la intervención de fluidos derivados de la serpentización de las rocas encajantes y de zonas de deformación próximas a las mineralizaciones de cromita, dio como resultado la alteración de todas las asociaciones previamente formadas. En esta etapa, se formaron silicatos secundarios tales como clorita y serpentina, tuvo lugar la alteración local de cromita a ferritcromita, y se formaron asociaciones de MGP y MMB caracterizadas por la presencia de aleaciones y en última instancia, en condiciones oxidantes, óxidos de Pt.

El Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi representa una porción de un Complejo Ofiolítico desmembrado, de edad Paleozoica, localizado en los Rhodopes Centrales, al sureste de Bulgaria. Su litología está constituida por harzburgitas y dunitas, cortadas por piroxenitas. Así mismo, se reconocen numerosos depósitos podiformes de cromita de pequeño tamaño a lo largo de un horizonte de dunitas. El macizo de Dobromiritsi muestra una intensa foliación milonítica y está asociado a rocas metamorfizadas en facies de las anfibolitas, lo que sugiere que las peridotitas, las cromititas, y las rocas metamórficas adyacentes debieron de tener una historia metamórfica común. De hecho, las cromitas en los cuerpos de cromitita muestran un grado variable de alteración metamórfica. El grado de alteración depende de la relación cromita/silicato y en menor medida del tamaño del cuerpo. Esta alteración metamórfica ha quedado registrada en los cristales de cromita en forma de zonaciones químicas. La variación de composición de la cromita, desde los núcleos a los bordes, queda registrada en un empobrecimiento relativo en MgO y  $Al_2O_3$ , compensado inicialmente por un incremento en el contenido de FeO, y posteriormente por un aumento del contenido de  $Fe_2O_3$ . El incremento inicial del contenido en FeO es consecuencia de un evento inicial de alteración asociado al metamorfismo en facies de esquistos verdes, en el cual la cromita reaccionó con fluidos ricos en MgO y  $SiO_2$  dando como subproducto clorita y una cromita empobrecida en MgO y  $Al_2O_3$ . El incremento en  $Fe_2O_3$  en las zonas más externas de los granos, se asocia a un segundo estadio de alteración, desarrollado durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura, en el cual la cromita previamente alterada (empobrecida en MgO y  $Al_2O_3$ ) reaccionó con serpentina para formar clorita y ferritcromita. Al igual que otras cromititas ofiolíticas descritas en la literatura, las de Dobromiritsi albergan MGP (175 granos) y MMB (973 granos). La mineralogía de los elementos del grupo del platino está dominada, en este caso, por los disulfuros de la serie de solución sólida laurita ( $RuS_2$ )-erlichmanita ( $OsS_2$ ), seguidos de las aleaciones de Os-Ru-Ir, los sulfoarseniuros de la serie de solución sólida irarsita ( $IrAsS$ )-hollingworthita ( $RhAsS$ ), la rutenio pentlandita, un sulfuro de Ir [probablemente kashinita ( $Ir_2S_3$ )] y fases no identificadas que contienen Pd, Sn y Cu o Rh, Os y Sb. La asociación de MMB está dominada por pentlandita  $(Ni,Fe)_9S_8$ , seguida

de heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), breithauptita ( $\text{NiSb}$ ), maucherita ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ), godlevskita ( $\text{Ni}_9\text{S}_8$ ), gersdorfita ( $\text{NiAsS}$ ), millerita ( $\text{NiS}$ ), fases que contienen Ni, As, y Sb, awaruita ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ), orcelita ( $\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Estas inclusiones metálicas se encuentran en tres posiciones texturales dentro de las cromititas: 1) incluidas en las zonas inalteradas de los cristales de cromita (normalmente los núcleos), 2) a lo largo zonas alteradas de la cromita (normalmente los márgenes), o 3) en la matriz serpentinizada intersticial entre los granos de cromita (muy próximas a las zonas alteradas de la cromita). El estudio detallado de las relaciones texturales y de la composición de los diferentes minerales identificados determina que las inclusiones que se encuentran en los núcleos inalterados de los cristales de cromita (principalmente laurita y pentlandita) tienen un indudable origen magmático habiéndose formado a una temperatura que osciló entre 1200 y 1100 °C, y en condiciones de fugacidad de azufre variables (entre -2 y -0.5 log  $f\text{S}_2$ ). Por el contrario, aquellas fases metálicas que se localizan en las zonas de alteradas de la cromita (cromita alterada y matriz silicatada; principalmente sulfuros de Ni pobres en S y arseniuros y sulfoarseniuros de EGP y metales base), son o bien fases formadas durante la etapa magmática que pudieron haber sido afectadas por los procesos de alteración, o bien directamente son fases postmagmáticas o secundarias que se formaron durante los mismos. Los agregados de pentlandita  $\pm$  heazlewoodita  $\pm$  awaruita  $\pm$  magnetita que se observan en algunas zonas de la matriz silicatada alterada intersticial se interpretan como resultado de el reequilibrio con los fluidos de la alteración de SMB magmáticos localizados en la matriz intersticial, en las condiciones de baja  $f\text{O}_2$  y  $f\text{S}_2$  predominantes durante la serpentización de fondo oceánico a temperaturas inferiores 200 °C. A mayores temperaturas cuando las condiciones de  $f\text{O}_2$  y  $f\text{S}_2$  fueron ligeramente superiores (primeros estadios del metamorfismo en facies de los esquistos verdes) se estabilizaron asociaciones formadas por pentlandita  $\pm$  godlevskita  $\pm$  heazlewoodita  $\pm$  millerita. En tales condiciones MGP como la laurita interaccionaron con los fluidos, dando lugar a la formación de rutenio pentlandita a través de una fase intermedia (mss rica en Ru). En las etapas más tardías de la alteración metamórfica en facies de esquistos verdes, cuando comenzó el desarrollo de los bordes de ferritcromita los fluidos oxidantes aportaron As al sistema. Este elemento fijó algunos EGP (principalmente Ir y Rh) puestos en solución previamente, en la forma de sulfoarseniuros. Durante el metamorfismo en facies de las anfibolititas de baja temperatura, el mayor estado de oxidación de los fluidos conllevó una mayor adición de As (y en menor medida Sb y Sn) al sistema que quedó registrada por la formación de una mayor proporción de fases arseniuradas de EGP y metales base.

Las asociaciones de MGP y MMB, y las zonaciones composicionales que muestran disulfuros de la serie de solución sólida laurita ( $\text{RuS}_2$ )- erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ) localizados en las zonas inalteradas de las cromititas, muestran que dichos minerales cristalizaron en condiciones variables de temperatura (entre 1250 y 1050 °C) y de  $f\text{S}_2$  (entre -2 y 0 log  $f\text{S}_2$ ; alcanzando puntualmente la saturación en S); y en menor medida de la  $f\text{O}_2$  y  $a\text{SiO}_2$ . Tales variaciones pueden explicarse asumiendo un modelo de cristalización de la cromita a partir de la mezcla de magmas basálticos con diferentes grados de diferenciación o, como consecuencia de la segregación de una fase fluida acuosa a partir de un fundido silicatado saturado en olivino y cromita. Por el contrario, las características de los MGP y MMB localizados los bordes alterados de cromita, en las fracturas y en la matriz silicatada, ponen de manifiesto procesos de alteración y/o equilibrio con fluidos postmagmáticos derivados de la serpentización de fondo oceánico, alteración hidrotermal de alta temperatura y/o metamorfismo. Las bajas condiciones de  $f\text{O}_2$  y  $f\text{S}_2$  predominantes durante los estadios iniciales de la serpentización de fondo oceánico (Sagua de Tánamo), el inicio del metamorfismo en facies de los esquistos verdes (Dobromirski) y durante la alteración hidrotermal de alta temperatura (Isla de Ouen) provocan la desestabilización de las asociaciones de

minerales sulfurados magmáticos, dando como resultado minerales más pobres en S y, en casos extremos aleaciones. En cambio, cuando los fluidos evolucionan hacia condiciones más oxidantes (estadios tardíos de la serpentinización en Sagua de Tánamo y la Isla de Ouen), las aleaciones son reemplazadas por óxidos. Durante las reacciones de reemplazamiento se pueden llegar a removilizar ciertas cantidades de EGP (principalmente Ir, Rh y Pd) y/o metales base (principalmente Fe y Cu). Durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura (Dobromirski), la adición de componentes al sistema (As, Hg, Sn, Sb, Cu...) por fluidos metamórficos oxidantes conlleva la fijación de tales elementos removilizados en forma de nuevas fases estables en las nuevas condiciones termodinámicas.

## EXTENDED ABSTRACT

The platinum-group elements (PGE) constitute a group of six metallic elements with similar physical and chemical properties. They are: ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir) and platinum (Pt). Such metals are rare, scarce, expensive and show a series of geochemical characteristics which can be used as petrogenetic indicators. PGE concentrate in relative highly quantities in chromite mineralizations hosted in ultramafic-mafic sequences from ophiolite complexes. The study of their geochemical distribution as well as the PGE mineral assemblages provide us useful information on magmatic chromitite-forming processes. Likewise, as a consequence of their inert character and extremely low mobility during alteration processes, PGE are considered indicators of postmagmatic events affecting chromitites during or after obduction of ophiolite complexes.

Ophiolite complexes host two different types of chromite mineralizations: 1) podiform-type, and 2) banded-type. In addition to their morphological characteristics, they differentiate by their PGE geochemistry. Podiform-type chromitites have low PGE contents (< 3 ppm) with predominance of Os, Ir and Ru, relative to Rh, Pt and Pd. In contrast, banded chromitites, much less abundant in ophiolite complexes, are characterized by high PGE contents (> 3 ppm) having higher Rh, Pt and Pd than Os, Ir and Ru.

One of the main targets of the scientist working on PGE in ophiolite chromitites is the origin of the different platinum-group mineral (PGM) assemblages carried by chromitites. Of particular interest are PGM-forming mechanisms related with magmatic genesis of chromitites as well as postmagmatic alteration-related processes which produce new secondary minerals, or modificate pre-existing minerals entailing secondary remobilization and redistribution of PGE.

A set of chromite-bearing ophiolite complexes showing variable alteration degrees were selected with the aim to undertake a detailed, statistically representative study. The studied chromitites samples come from three ophiolite complexes: 1) The Sagua de Tánamo District (Mayarí-Baracoa Ophiolite Belt, Eastern Cuba), 2) the Ouen Island (New Caledonia Ophiolite Complex); 3) the Dobromirski Ultramafic Massif (a portion of the dismembered Central Rhodope Ophiolite Complex, SE Bulgaria). The alteration processes that affected the studied ophiolite chromitites cover the most frequently alluded alteration processes: serpentinization (Sagua de Tánamo), high-temperature hydrothermal alteration (Ouen Island) and regional metamorphism (Dobromirski). The context as well as the age of the different studied ophiolite complexes vary from Palaeozoic (Dobromirski), Mesozoic (Sagua de Tánamo) and Cenozoic (Ouen Island).

In some of the studied chromite samples (from the three investigated localities) and other from worldwide there are zoned crystals of Ru-Os disulphides of the laurite laurite ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ ) solid solution series. These crystals develop complex oscillatory patterns constituted by alternating bands of different thickness and composition, or simple patterns made up of two individuals: core + rim. Simple patterns of zoning can be grouped in: 1) grains with Os-poor laurite cores and Os-rich laurite rims (or erlichmanite) (normal zoning), 2) grains with Os-rich laurite (or erlichmanite) cores and Os-poor laurite rims (reverse zoning). All these zoned grains occur included within unaltered chromite crystals. The different patterns of zoning are interpreted as a consequence of physical-chemical changes in the melt from which PGM and chromites

crystallize. Such changes consists on variations in sulphur fugacity ( $fS_2$ ), oxygen fugacity ( $fO_2$ ), temperature (T) and, at lesser extent, silica activity ( $aSiO_2$ ). Sudden changes of such parameters in the melt before or contemporarily to chromite growing are associated with the variable physical-chemical environment created during chromitite formation. Such heterogeneous environment can account when chromite forms as result of mingling through the input of successive magma batches of basaltic melts with different degree of fractionation, and/or as a consequence of segregation of small aqueous fractions of aqueous fluid from basaltic melts saturated in olivine and chromite. Zoning was most probably preserved on cooling because of the low intra-crystalline diffusion rate of Ru and Os in the laurite structure.

The Sagua de Tánamo District is located in the easternmost part of the Mayarí-Cristal Massif (Mayarí-Baracoa Ophiolite Belt, Eastern Cuba). It consists of serpentized harzburgites and dunites interpreted as a portion of an ancient suboceanic mantle of Upper Cretaceous age. The district host several podiform chromite deposits of variable size. Chromitites from these chromitite deposits contain variable amounts of PGM and BMM. Such minerals consist of monophase or composite grains (biphase or poliphase) occurring in four clearly different textural positions: 1) included in unaltered cores of chromite, 2) included in altered rims of chromite crystals (ferritchromite), 3) in fractures, and 4) in the interstitial serpentized matrix between chromite grains. The number and typology of the metallic inclusions vary among the different studied chromite deposits, being specially abundant in the Caridad deposit (132 PGM and 121 BMM). Considering all chromite deposits of this district (except the Caridad deposit), the PGM assemblage is dominated by Ru-Os-Ir sulphides [laurite ( $RuS_2$ )–erlichmanite ( $OsS_2$ ), cuproiridsite ( $CuIr_2S_4$ ) and kashinite ( $Ir_2S_3$ )], followed by Ir-Rh sulpharsenides [irarsite ( $IrAsS$ )-hollingworthite ( $RhAsS$ )], Ru-Fe-Os-Ir-Ni-Rh oxides, native iridium, and undetermined Ni-Rh arsenide. In contrast, the BMM assemblage mainly consist of Cu-Fe sulphides [chalcopyrite ( $CuFeS_2$ ) and bornite ( $Cu_5FeS_4$ )], followed by Ni-sulphides [millerite ( $NiS$ ) and heazlewoodite ( $Ni_3S_2$ )], a Ni-Fe sulphide [pentlandite,  $(Ni,Fe)_9S_8$ ], and minor orcelite ( $Ni_{5-x}As_2$ ) and awaruite ( $Ni_3Fe$ ). The PGM assemblage in the Caridad chromitite is also dominated by laurite, followed by Ru-Os-Ir-Pt alloys, Ir-Rh-Pt-Ni-Fe-Cu sulphides [cuproridsite ( $CuIr_2S_4$ ), PGE-rich monosulphide solid solution (PGE-mss) and ruthenian pentlandite  $Ru(Ni,Fe)_8S_8$ ] and irarsite. The BMM assemblage is dominated by Ni-sulphides (millerite and heazlewoodite), followed by Cu-Fe sulphides (chalcopyrite and bornite), pentlandite, awaruite, and other sulphides and alloys not recognized in the other studied chromitites of the district: pyrite ( $FeS_2$ ), chalcocite ( $Cu_2S$ ) y native Cu. The recognized PGM and BMM assemblages suggest the existence of, at least, two main stages in the history of chromitites: a first magmatic stage, in which most PGM and BMM were formed, and a second postmagmatic stage, in which magmatic metallic inclusions were altered. The characteristics of primary PGM (laurite, irarsite, cuproiridsite,...) and BMM (pentlandite) suggest that they crystallized in a heterogeneous, variable thermodynamic and chemical environment during magma mingling, within a range of temperature between 1200 and 1100 °C, and sulphur fugacity between -2 and -0.5 log  $fS_2$ . The higher abundance of PGE- and base-metal-bearing sulphides (laurite, cuproridsite, PGE-rich mss, ruthenian pentlandite, millerite, heazlewoodite, chalcocite, bornite, chalcopyrite,...) in the primary paragenesis of Caridad suggests higher sulphur fugacity in the parental melt(s) than in the other chromitites of the Sagua de Tánamo District. The higher sulphur fugacity reached in this deposit even allowed the segregation of small volumes of immiscible sulphide liquids, from which the different types of PGE- and base-metal-bearing sulphides (e.g. PGE-mss, ruthenian pentlandite...) crystallized. After magmatic stage, serpentization-derived fluids in a seafloor environment, destabilized primary PGM and BMM. As a consequence new stable secondary mineral phases formed. Thus, under strongly

reduced conditions, generated during initial stages of serpentinization when olivine was replaced by serpentine, sulphides lost S together with some amounts of PGE. Thus, desulphurization of sulphides resulted in the formation of S-poor sulphides (e.g. desulphurized laurite, heazlewoodite) and/or alloys (e.g. awaruite). A later stage of serpentinization was characterized by the formation of chlorite increasing  $fO_2$ , and giving rise to the formation of ferritchromite rims around chromite grains as well as the formation of PGE oxides by oxidation of previous alloys.

In the Ouen Island, in the southernmost part of the main New Caledonia Island, crop outs a lithologic sequence made up of harzburgites, dunites, wehrlites, pyroxenites and gabbros. This sequence represents a portion of the Moho Transition Zone of the New Caledonia Ophiolite. The mafic rocks host small pod- and schlieren-like chromitite bodies. These chromitites host great number of PGM and BMM grains (250 and 207 grains respectively). Such mineral inclusions consist of monophase, biphase and poliphase grains occurring within unaltered or altered rims of chromite crystals, as well as in fractures and in the interstitial silicate matrix between chromite grains. The metallic inclusions occurring in fractures and in the silicate matrix are embedded or in contact with magmatic anhydrous silicates (olivine and/or pyroxenes), secondary high-temperature hydrous silicates (hornblende or pargasite) or secondary low-temperature silicates (hydrogrossular garnet, chlorite, serpentine and prehenite). The PGM assemblage mainly consists of Pt-Fe-(Ni-Cu) alloys (e.g. isoferroplatinum, tetraferroplatinum), Pt-Pd-Rh or Ru-Os-Ir sulphides (e.g. malanite, laurite, cooperite) and Pt oxides. Other less abundant PGM are PGE-base-metal complex alloys, native PGE (Os, Pd, Ru y Pt), Ir-Rh sulpharsenides, and Pd antimonides and amalgams. The BMM assemblage is dominated by Fe-Ni-Cu sulphides [pentlandite ( $(Ni,Fe)_9S_8$ ), millerite ( $NiS$ ), heazlewoodite ( $Ni_3S_2$ ), chalcopyrite ( $CuFeS_2$ ) and bornite ( $Cu_5FeS_4$ )], followed by awaruite ( $Ni_3Fe$ ), native Cu and one Ni sulpharsenide (gersdorffite,  $NiAsS$ ). The geochemical and mineralogical characteristic of the chromitites suggest that they formed from magmatic melts/fluids enriched in volatiles and PGE derived from the fractionation of small volume melts migrating through the upper lithosphere mantle. The different assemblages of silicate and metallic minerals suggest that chromite and several PGM (mainly isoferroplatinum, laurite, cooperite and malanite) and BMM (mainly pentlandite, chalcopyrite and bornite) formed during an early magmatic stage ( $>1050$  °C). This stage evolved to a high-temperature hydrothermal stage which was later followed by a low temperature alteration stage promoted by the input of fluids derived from serpentinization of the host rocks. The PGM and BMM assemblages included in unaltered chromite suggest that these minerals formed at temperatures varying between 1250 and 1050 °C and  $fS_2$  from -2 to 0 log  $fS_2$ . Below 1050 °C a residual high-temperature hydrothermal fluid was generated giving rise to the crystallization of hydrous silicates (pargasite and hornblende) which altered primary anhydrous silicates (olivine and pyroxenes). The extremely low  $fS_2$  of the residual fluid contributed to the destabilization of the primary PGM and BMM assemblages (mainly sulphides) formed during the magmatic stage. Thus, sulphides like malanite ( $CuIr_2S_4$ ) or pentlandite lost S developing porous textures. During the latter process, some amounts of PGE were remobilized out from primary PGM and BMM together with S. The loss of S and PGE was partly counterbalanced with the incorporation of base metals (Ni, Fe and Cu). At lower temperature ( $<250$  °C), the input of serpentinization-derived fluids resulted in the alteration of all previous PGM and BMM assemblages. During this stage, chlorite and serpentine were formed, chromite altered to ferritchromite and PGM and BMM assemblages became characterized by the presence of alloys, and later, under oxidizing conditions, Pt oxides.

The Dobromirski Ultramafic Massif is located in the Rhodope Mountains, in southeast Bulgaria. This massif consist of harzburgites and dunites with minor cross-

cutting pyroxenites, and represents a portion of an ancient suboceanic mantle of Palaeozoic age which was affected by regional metamorphism up to the lower amphibolite facies. Several small, podiform-like chromitite bodies are hosted by a narrow dunite horizon. The alteration degree of chromite in chromitites depends on chromite/silicate ratio, and at lesser extent on the size of the chromitite body. This alteration was recorded in the individual chromite crystals as chemical zoning. The compositional variation of chromite, from core to rim, consists of a relative MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impoverishment, compensated by an increase of FeO, and later Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents. The initial increase of FeO is associated with an alteration event related to reaction of chromite with MgO- and SiO<sub>2</sub>- rich fluids under greenschists facies metamorphism. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increase towards outer zones of the grains is associated to a second alteration stage developed under lower-temperature amphibolite facies metamorphism. During this stage, the previously altered chromite (impoverished in MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reacted with serpentine producing chlorite and ferritchromite. The PGM and BMM occurring in the studied samples were partially affected by this metamorphic alteration. The PGE mineralogy as a whole is dominated by disulphides of Ru-Os [laurite (RuS<sub>2</sub>)-erlichmanite (OsS<sub>2</sub>)], followed by Os-Ru-Ir alloys, Ir-Rh sulpharsenides [irarsite (IrAsS)-hollingworthite (RhAsS)], ruthenian pentlandite, an undetermined Ir-sulphide (probably kashinite Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) and undetermined phases containing Pd, Sn and Cu, or Rh, Os and Sb. The association of BMM is dominated by pentlandite (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, followed by heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), breithauptite (NiSb), maucherite (Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub>), godlevskite (Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), gersdorffite (NiAsS), millerite (NiS), undetermined phases containing Ni, As and Sb, awaruite (Ni<sub>3</sub>Fe), orcelite (Ni<sub>5-x</sub>As<sub>2</sub>) and chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>). All these minerals occur in three textural positions in the chromitites: 1) included in unaltered cores of chromite, 2) included in altered chromite rims, or 3) in the interstitial silicate matrix between chromite grains. The detailed study of the textural relationships and composition of the different mineral inclusions within unaltered chromite (mainly laurite and pentlandite) show their doubtless magmatic origin. They formed within a thermal range varying between 1200 and 1100 °C and under variable sulphur fugacity (between -2 and -0.5 log *f*S<sub>2</sub>). In contrast, inclusions located in the altered zones of chromitites (altered chromite and serpentinized silicate matrix) mainly consist of S-poor Ni-rich sulphides, and PGE and/or base-metal arsenides and sulpharsenides, formed or, at least, were affected by postmagmatic alteration processes. The aggregates made up of pentlandite ± heazlewoodite ± awaruite ± magnetite from serpentinized silicate matrix are interpreted as a result of the equilibration of pre-existing magmatic BMS with seafloor serpentinization-derived fluids at very low *f*O<sub>2</sub> and *f*S<sub>2</sub> conditions (< 200°C). At higher temperatures slight increases *f*O<sub>2</sub> and *f*S<sub>2</sub> (initial steps of greenschists facies metamorphism) resulted in the stabilization of pentlandite ± godlevskite ± heazlewoodite ± millerite assemblages. During this stage laurite reacted with moderate oxidizing fluids to form ruthenian pentlandite. Later stages of alteration under low-temperature amphibolites facies metamorphism were characterized by higher *f*O<sub>2</sub> states. Oxidizing fluids supplied As to the system (as well as minor Sb and Sn) fixing some remobilized PGE (mainly Ir, Rh and Pd) and base-metals (mainly Fe and Cu) as PGE and base-metal arsenides and sulpharsenides.

The obtained results allow to conclude that the PGM and BMM assemblages as well as the compositional zoning shown by disulphides of the laurite (RuS<sub>2</sub>)-erlichmanite (OsS<sub>2</sub>) solid solution series located in unaltered chromite, formed under variable temperature (between 1200 and 1050 °C), *f*S<sub>2</sub> (between -2 and 0 log *f*S<sub>2</sub>; even reaching sulphur saturation) and a lesser extent *f*O<sub>2</sub> and silica activity (*a*SiO<sub>2</sub>). Variations of these thermodynamic parameters occurred during the crystallization of chromite as a consequence of magma mingling (magmas with different degrees of fractionation) or from the segregation of an aqueous fluid-rich phase from olivine and chromite saturated basaltic melt. In contrast, the characteristics of PGM and BMM

located in altered rims of chromite, fractures and in the silicate matrix, evidences alteration or equilibrium with postmagmatic fluids generated during seafloor serpentinization, high-temperature hydrothermal alteration and/o metamorphism. Low  $fO_2$  and  $fS_2$  conditions reached during initial stages of seafloor serpentinization (Sagua de Tánamo), firsts stages of greenchists facies metamorphism (Dobromirtsi) and high-temperature hydrothermal alteration (Ouen Island) provoke desulphurization of primary S-bearing minerals. As a consequence sulphides transform to other S-poor minerals, and alloys. In contrast, when alteration derived fluids evolved toward more oxidative states (later stages of serpentinization in Sagua de Tánamo and Ouen Island), alloys are replaced by oxides. The replacement reactions entailed the remobilization of some PGE (mainly Ir, Rh and Pd) and base-metals (mainly Fe and Cu). During lower temperature amphibolite facies metamorphism (Dobromirtsi), some components added to the system (As, Hg, Sn, Sb, Cu...) by metamorphic fluids fixed the remobilized elements as new stable phases in equilibrium with the new thermodynamic conditions.



# Índice

<b>Capítulo 1.- Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1.1. Los elementos del grupo del platino: historia y propiedades	1
1.1.2. Complejos ofiolíticos y mineralizaciones de cromita asociadas	4
1.1.2.1. Características y tipos de secuencias ofiolíticas	4
1.1.2.1. Características y tipos de cromititas ofiolíticas	8
1.1.2.3. Origen de las cromititas: estado del debate	10
1.1.3. Los elementos del grupo del platino y las cromititas ofiolíticas	15
1.1.3.1. Potencial de los EGP como indicadores petrogenéticos: distribución de los EGP en los diferentes tipos de cromititas ofiolíticas	15

---

1.1.3.2. Minerales del grupo del platino en cromititas ofiolíticas: distribución, tipos de asociaciones y relación con los procesos magmáticos y postmagmáticos	16
<b>1.2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL</b>	<b>21</b>
<b>1.3. ORDEN DE PRESENTACIÓN</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo 2.- Metodología</b>	<b>27</b>
<b>2.1. REVISIÓN DE LA LITERATURA</b>	<b>27</b>
<b>2.2. TRABAJO DE CAMPO</b>	<b>28</b>
2.2.1. Distrito de Sagua de Tánamo	28
2.2.2. Isla de Ouen	28
2.2.3. Macizo Ultramáfico de Dobromirski	28
<b>2.3. TRABAJO DE LABORATORIO</b>	<b>29</b>
2.2.1. Microscopía de luz reflejada y transmitida	29
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido	28
2.2.3. Microsonda electrónica	32
<b>2.4. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LAS INCLUSIONES EN LAS CROMITITAS</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo 3.- Génesis de los Minerales del Grupo del Platino Primarios en Cromititas ofiolíticas</b>	<b>35</b>
<b>3.1. ZONACIÓN DE CRISTALES DE LAURITA (RuS<sub>2</sub>)-ERLICHMANITA (OsS<sub>2</sub>) EN CROMITITAS OFIOLÍTICAS</b>	<b>35</b>
3.1.1. Cristales zonados de laurita-erlichmanita en cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo, del Macizo Ultramáfico de Dobromirski y de la Isla de Ouen	35

---

3.1.2. Cristales zonados en cromititas de diferentes complejos ofiolíticos	37
<b>3.2. VARIACIONES DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA</b>	<b>40</b>
<b>3.3. DISCUSIÓN</b>	<b>41</b>
3.3.1. Origen de la zonación de los cristales de laurita-erlichmanita y su relación con el origen de los cuerpos de cromitita	42
3.3.2. Preservación de la zonación	49
<b>Capítulo 4.- Serpentinización de Fondo Oceánico</b>	<b>51</b>
<b>4.1. CONTEXTO GEOLÓGICO</b>	<b>51</b>
4.1.1. La Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa	51
4.1.2. El Distrito minero de Sagua de Tánamo	52
<b>4.2. MINERALIZACIONES DE CROMITA</b>	<b>53</b>
4.2.1. Caracterización de los depósitos de cromita	53
4.2.1.1. Petrografía	55
4.2.1.2. Composición química de la cromita	55
<b>4.3. INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS</b>	<b>57</b>
4.3.1. Minerales del grupo del platino	58
4.3.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino	58
4.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino	61
4.3.1.3. Sulfuros de Ru-Os-Ir	62
4.3.1.4. Sulfoarseniuros de Ir-Rh	64
4.3.1.5. Óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh)	66

---

4.3.1.6. Aleaciones de Ir-Os	66
4.3.1.7. Arseniuro de Ni y Rh	66
4.3.2. Minerales de metales base	68
4.3.2.1. Distribución de los minerales de metales base	68
4.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base	71
4.3.2.3. Sulfuros de Cu-Fe	72
4.3.2.4. Sulfuros de Ni	72
4.3.2.5. Sulfuros de Ni-Fe	73
4.3.2.6. Aleación de Ni-Fe	73
4.3.2.7. Arseniuro de Ni	73
<b>4.4. ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS</b>	<b>73</b>
4.4.1. Minerales del grupo del platino	73
4.4.2. Minerales de metales base	76
<b>4.5. INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS DE LA MINA CARIDAD</b>	<b>77</b>
4.5.1. Minerales del grupo del platino	78
4.5.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino	78
4.5.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino	81
4.5.1.3. Sulfuros de Ru-Os	82
4.5.1.4. Aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt	84
4.5.1.5. Sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu)	85
4.5.1.6. Rutenio pentlandita	86
4.5.1.7. Sufoarseniuro de Ir	87

---

4.5.2. Minerales de metales base	87
4.5.2.1. Distribución de los minerales de metales base	87
4.5.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base	90
4.5.2.3. Sulfuros de Ni	91
4.5.2.4. Sulfuros de Cu-Fe	91
4.5.2.5. Sulfuros de Ni-Fe	92
4.5.2.6. Sulfuros de Fe	92
4.5.2.7. Sulfuros de Cu	92
4.5.2.8. Aleación de Ni-Fe	92
4.5.2.9. Cu nativo	93
<b>4.6. ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS</b>	<b>73</b>
4.6.1. Minerales del grupo del platino	73
4.6.2. Minerales de metales base	76
<b>4.7. DISCUSIÓN</b>	<b>73</b>
4.7.1. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada: origen y condiciones de formación de las asociaciones primarias	97
4.7.2. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en las fracturas, cromita alterada y matriz silicatada: modificación de las paragénesis primarias y formación de asociaciones secundarias	76
<b>Capítulo 5.- Alteración Hidrotermal</b>	<b>107</b>
<b>5.1. CONTEXTO GEOLÓGICO</b>	<b>107</b>
5.1.1. La Ofiolita de Nueva Caledonia	107
5.1.2. La Isla de Ouen	108

---

<b>5.2. MINERALIZACIONES DE CROMITA</b>	<b>110</b>
5.2.1. Caracterización de las cromititas	110
5.2.1.1. Petrografía	111
5.2.1.2. Composición química de la cromita	111
<b>5.3. INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS</b>	<b>113</b>
5.3.1. Minerales del grupo del platino	114
5.3.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino	114
5.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino	117
5.3.1.3. Aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu)	118
5.3.1.4. Aleaciones de Pt-Cu-Fe	120
5.3.1.5. Aleaciones de Pt-Pd-(Cu-Ru-Rh-Fe-Te)	120
5.3.1.6. Aleaciones de Ir-Ru-Pt-Os-Rh-Fe	120
5.3.1.7. Sulfuros de Pt-Pd-Rh	121
5.3.1.8. Sulfuros de Ru-Os-Ir	122
5.3.1.9. Óxidos de Pt	124
5.3.1.10. Sufoarseniuros de Ir-Rh	125
5.3.1.11. Teluro de Pd	125
5.3.1.12. Antimoniuro de Pd	125
5.3.1.13. Amalgama de Pd	125
5.3.1.14. EGP nativos	126
5.3.2. Minerales de metales base	126
5.3.2.1. Distribución de los minerales de metales base	126

---

5.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base	129
5.3.2.3. Sulfuros de Ni-Fe	130
5.3.2.4. Sulfuros de Ni	130
5.3.2.5. Sulfuros de Cu-Fe	131
5.3.2.6. Aleación de Ni-Fe	131
4.3.2.7. Cu nativo	131
5.3.2.8. Sulfoarseniuro de Ni	132
<b>5.4. ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS</b>	<b>132</b>
5.4.1. Minerales del grupo del platino	132
5.4.2. Minerales de metales base	135
<b>5.5. DISCUSIÓN</b>	<b>137</b>
5.5.1. Origen de las cromititas y del enriquecimiento en elementos del grupo del platino	137
5.5.2. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada y en silicatos magmáticos intergranulares: origen y condiciones de las asociaciones primarias	138
5.5.3. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita alterada, fracturas, y en silicatos secundarios intergranulares: formación de las asociaciones secundarias durante la alteración hidrotermal de alta temperatura	142
<b>Capítulo 6.- Metamorfismo</b>	<b>147</b>
<b>6.1. CONTEXTO GEOLÓGICO</b>	<b>147</b>
6.1.1. El Macizo Rhodope	147
6.1.2. El Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi	108
<b>6.2. MINERALIZACIONES DE CROMITA</b>	<b>151</b>

---

6.2.1. Rocas Encajantes	151
6.2.1. Cromititas	151
6.2.2.1. Petrografía	155
6.2.2.2. Composición química de la cromita	157
<b>6.3. INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS</b>	<b>162</b>
6.3.1. Minerales del grupo del platino	163
6.3.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino	163
6.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino	166
6.3.1.3. Sulfuros de Ru-Os-Ir	167
6.3.1.4. Aleaciones de Ru-Os-Ir	169
6.3.1.5. Sulfoarseniuros de Ir-Rh	170
6.3.1.6. Rutenio pentlandita	170
6.3.1.7. Estannuro de Pd y Cu	172
6.3.1.8. Antimoniuro de Rh y Os	172
6.3.2. Minerales de metales base	172
6.3.2.1. Distribución de los minerales de metales base	172
6.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base	175
6.3.2.3. Sulfuros de Ni-Fe	176
6.3.2.4. Sulfuros de Ni	176
6.3.2.5. Antimoniuro de Ni-(As)	176
6.3.2.6. Arseniuro de Ni	177
6.3.2.7. Sulfoarseniuro de Ni	177

5.3.2.8. Sulfoarseniuro de Cu-Fe	177
5.3.2.9. Aleación de Ni-Fe	178
<b>6.4. ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS</b>	<b>132</b>
6.4.1. Minerales del grupo del platino	178
6.4.2. Minerales de metales base	181
<b>6.5. DISCUSIÓN</b>	<b>137</b>
6.5.1. Alteración de la cromita: relación con la serpentización y el metamorfismo regional	184
6.5.2. Origen de las inclusiones sólidas (minerales del grupo del platino y metales base) en las cromititas	189
6.5.2.1. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada: origen y condiciones de formación de las asociaciones primarias	189
6.5.2.2. Minerales del grupo del platino y metales base en la cromita y la matriz silicatada: modificación de las paragénesis primarias y formación de las asociaciones secundarias durante el metamorfismo	191
 <b>Capítulo 7.- Conclusiones-Conclusions</b>	 <b>201</b>
 REFERENCIAS	 209
 APPENDICES (CD-ROM)	
 APPENDIX 1. PLATINUM GROUP MINERALS IN OPHIOLITE CHROMITITES	
1.1. PGM Distribution in Precambrian Ophiolites	
1.2. PGM Distribution in Palaeozoic Ophiolites	
1.3. PGM Distribution in Mesozoic (Palaeoethetys) Ophiolites	
1.4. PGM Distribution in Mesozoic (Pacific) Ophiolites	
1.5. PGM Distribution in Mesozoic (Caribbean) Ophiolites	

- 1.6. PGM Distribution in Cenozoic Ophiolites
- 1.7. PGM Distribution in Orogenic Iherzolites
- 1.8. PGM Distribution Oceanic-Continental transition

## APPENDIX 2. SAGUA DE TÁNAMO

- 2.1. Characterization samples Sagua de Tánamo
- 2.2. Chromite analyses Sagua de Tánamo
- 2.3. PGM analyses Sagua de Tánamo
- 2.4. BMM analyses Sagua de Tánamo
- 2.5. PGM pictures Sagua de Tánamo
- 2.6. BMM pictures Sagua de Tánamo

## APPENDIX 3. OUEEN ISLAND

- 3.1. Characterization samples Ouen Island
- 3.2. Chromite analyses Ouen Island
- 3.3. PGM analyses Ouen Island
- 3.4. BMM analyses Ouen Island
- 3.5. PGM pictures Ouen Island
- 3.6. BMM pictures Ouen Island

## APPENDIX 4. DOBROMIRTSI

- 3.1. Characterization samples Dobromirtsi
- 3.2. Chromite analyses Dobromirtsi

3.3. PGM analyses Dobromirski

3.4. BMM analyses Dobromirski

3.5. PGM pictures Dobromirski

3.6. BMM pictures Dobromirski



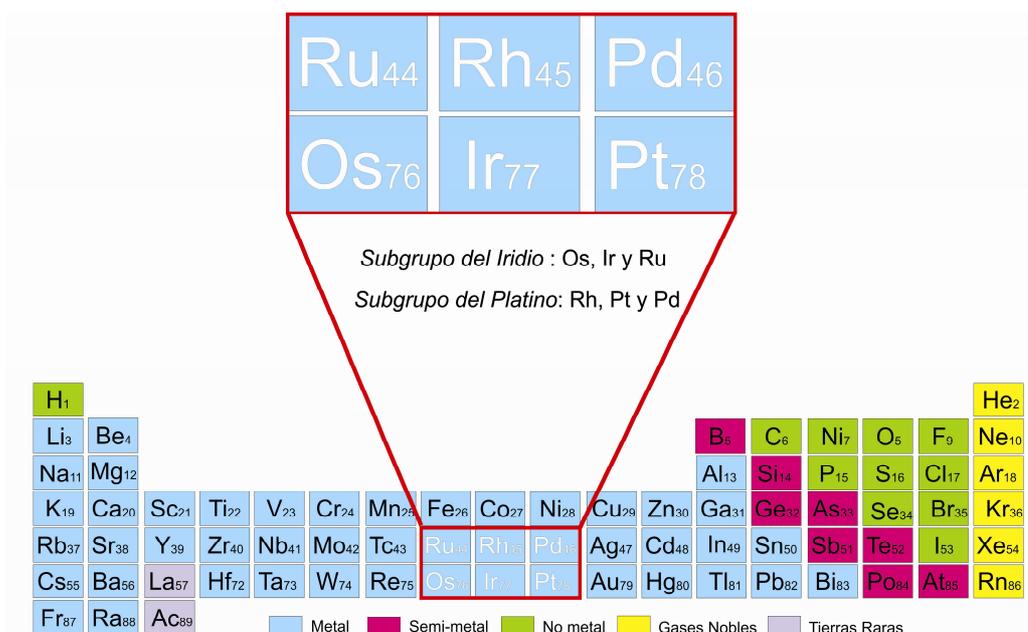
# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 ANTECEDENTES

#### 1.1.1. *Los elementos del grupo del platino: historia y propiedades*

Con el término **grupo del platino** se designa al conjunto de seis elementos metálicos que poseen propiedades físicas y químicas similares, y que constituyen las dos últimas triadas del grupo VIII de la tabla periódica (Petrucci et al., 2008; Figura 1.1). Estos elementos son: rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir) y platino (Pt). De acuerdo con sus masas atómicas y distribución en la tabla periódica, estos metales se pueden agrupar en: 1) elementos del grupo del platino (EGP) ligeros (Ru, Rh y Pd, con masas atómicas comprendidas entre 101 y 106), y 2) EGP pesados (Os, Ir y Pt, con masas atómicas que varían entre 190 y 195). No obstante, se suelen agrupar según sus puntos de fusión y afinidad geoquímica en: 1) elementos del subgrupo del iridio (EGPI: Os, Ir, y Ru), y 2) elementos del subgrupo del platino (EGPP: Rh, Pt y Pd).



**Figura 1.1.** Tabla periódica de los elementos mostrando la localización de los metales del grupo del platino en la misma.

El **osmio**, descubierto por el químico británico Smithson Tennant en 1803, es un elemento metálico, frágil y de color blanco-azulado. Su número atómico es 76, y ocupa el lugar 74 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre. En estado natural presenta una dureza de 7, funde a 3030°C, tiene un punto de ebullición de 5500 °C tiene una densidad relativa de 22.61 g/cm<sup>3</sup> y su masa atómica es 190.2. Es atacado por el ácido fosfórico, el agua regia, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico concentrado y también por el fluoruro de hidrógeno y el cloro. El osmio forma sales en las que tiene valencias de 1 a 8.

El **iridio**, descubierto por el químico británico Smithson Tennant en 1804 debe su nombre a la naturaleza iridiscente de alguno de sus componentes. Es un elemento metálico blanco, frágil y extremadamente duro. Su número atómico es 77 y ocupa el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Presenta una dureza de 6.5, un punto de fusión de 2410 °C, un punto de ebullición de 4130 °C y una densidad relativa de 22.4 g/cm<sup>3</sup>, la más alta de todos los elementos, y su masa atómica es 192.22. El iridio es extremadamente inerte, resistiendo incluso la acción del agua regia. En sus compuestos químicos forma sales trivalentes y tetravalentes.

El **rutenio** fue descubierto por el químico ruso Kart Karlovich Klaus en 1844. El nombre del elemento se deriva de la región de Rutenia, actualmente parte de Ucrania. Es un elemento metálico, de color blanco-grisáceo, químicamente no reactivo, su número atómico es 44 y ocupa el lugar 80 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre. Tiene un punto de fusión de 2.310 °C, un punto de ebullición de 3900 °C y una densidad de 12.3 g/cm<sup>3</sup>; su masa atómica es 101.7. El metal puro es superior al platino en su resistencia al ataque de los ácidos, incluyendo el agua regia.

El **rodio**, que fue descubierto por el químico británico William Hyde Wollaston en 1803, es un elemento metálico brillante de color blanco-plateado, insoluble en los ácidos ordinarios y muy difícil de fundir. Su número atómico es 45 y ocupa el lugar 81 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Tiene una dureza de 4, punto de fusión de 1996°C, un punto de ebullición de 3727 °C, y una densidad de 12.4 g/cm<sup>3</sup>. La masa atómica del rodio es 102.96. Los compuestos de rodio abarcan estados de oxidación de 1 a 6. Las disoluciones acuosas de muchas de sus sales son de color rosa, de ahí su nombre.

Aunque el **platino**, elemento que le da nombre al grupo, se considera un metal “nuevo” en su forma actual, tiene una larga historia. Los antiguos egipcios y las civilizaciones precolombinas en América ya lo valoraban como un elemento de gran importancia. El descubrimiento “moderno” de este metal se atribuye al científico español Antonio Ulloa, quién en 1748 describe un mineral asociado al oro en las gravas auríferas aluviales del Chocó en Colombia, que nombró como plata menor o “platina” debido a su parecido con la plata, pero el cual presentaba propiedades que lo diferenciaban de ésta. En palabras de Ulloa: [ ] “y tal vez se hallan minerales, donde la platina (piedra de tanta resistencia, que no es fácil romperla, ni desmenuzarla con la fuerza sobre el yunque de acero) es causa de que se abandonen; porque ni la calcinación la vence, ni hay arbitrio para extraer el metal sino a expensas de mucho trabajo y costo” [ ]. El platino es un elemento metálico químicamente inerte y poco abundante. Su número atómico es 78 y ocupa el lugar 72 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre. En estado natural es un metal blanco grisáceo que presenta una dureza de 4.3, un punto de fusión alto (1772 °C), un punto de ebullición de 3827 °C, una densidad relativa de 21.45 g/cm<sup>3</sup> y una masa atómica de 195.09. Es dúctil y maleable, se expande ligeramente al calentarlo y tiene una gran resistencia eléctrica. El metal es relativamente inerte y resistente al ataque del aire, el agua, los ácidos aislados y los reactivos ordinarios. Se disuelve lentamente en agua regia, formando ácido cloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>); es atacado por los halógenos y combina, bajo ignición, con hidróxido de sodio, nitrato de sodio o cianuro de sodio.

El **paladio** fue descubierto por el químico británico William Hyde Wollaston en 1804. Es un elemento metálico blanco-plateado, blando y relativamente escaso. Su número atómico es 46, ocupa el lugar 71 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre. Tiene una dureza de 4.8, un punto de fusión de 1554 °C, un punto de ebullición de 2970 °C y una densidad relativa de 12.02 g/cm<sup>3</sup>. La masa atómica del paladio es 106.4. El paladio se disuelve fácilmente en agua regia. Forma compuestos bivalentes y tetravalentes y se asemeja químicamente al platino: es dúctil, maleable y resistente a la corrosión. Funde más fácilmente que el platino y puede ser soldado con facilidad. Finamente dividido, el paladio es un excelente absorbente para algunos gases: absorbe de 1000 a 3000 veces su volumen de hidrógeno o etino (acetileno) gas cuando se calienta a 100 °C.

Los metales del grupo del platino son raros, escasos y costosos; y al mismo tiempo que se les considera metales preciosos (son usados en joyería) también se les considera como metales industriales debido a las especiales propiedades físicas y químicas que tienen: alta densidad, peso específico, maleabilidad, suavidad, ductilidad, extremada resistencia a la oxidación y/o corrosión a altas temperaturas y a elementos químicos. Estos elementos son buenos conductores de la electricidad y poderosos agentes catalizadores lo que los hacen únicos, esenciales e insustituibles en muchas aplicaciones industriales (catalizadores

para vehículos, electrónica, química, vidrio, industria del petróleo, industria aeroespacial, medicina, bujías, y baterías de combustibles). Como dato significativo, aproximadamente el 20% de los productos que se fabrican en el mundo contienen, o se producen utilizando platino.

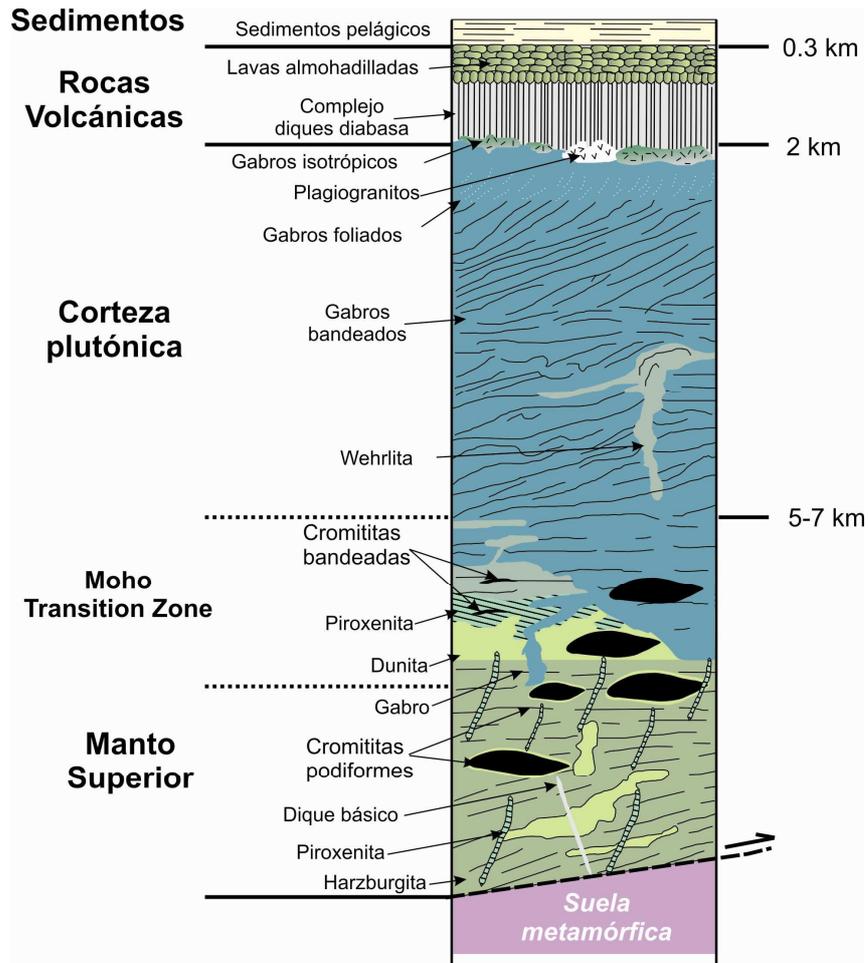
El mayor obstáculo para un uso más extenso de los metales del grupo del platino ha sido su limitada oferta, debido a que los principales depósitos de estos metales están concentrados en unas pocas áreas del mundo (aproximadamente el 95% de la producción mundial se concentra en Sudáfrica, Federación Rusa y Canadá). Esta concentración de las áreas productivas ha dado lugar, debido al interés estratégico que estos metales suponen, a que en las últimas décadas se haya promocionado la demanda de estudios de carácter exploratorio y científicos para localizar nuevas fuentes potenciales de estos metales. Uno de los ambientes geológicos sobre los cuales se han centrado gran número de los estudios han sido las mineralizaciones de cromita encajadas en las secuencias ultramáficas-máficas que forman parte de los complejos ofiolíticos.

### **1.1.2. Complejos ofiolíticos y mineralizaciones de cromita asociadas**

#### *1.1.2.1. Características y tipos de secuencias ofiolíticas*

El término ofiolita se emplea para designar a un conjunto particular de rocas máficas y ultramáficas, establecidas según una secuencia determinada, representativa de la litosfera oceánica. Dicha secuencia, según el manifiesto ofiolítico pronunciado en la conferencia Penrose de 1972 (Juteau y René, 1999) estaría formada, de muro a techo, por (Figura 1.2): 1) *Complejo ultramáfico*: constituido por harzburgitas, lherzolitas y dunitas en proporciones variables, generalmente con fábrica de tectonitas. Este complejo ultramáfico corresponde a la porción superior del manto litosférico. 2) *Complejo gabroico*: constituido por gabros que comúnmente muestran texturas de acumulados y contienen hacia la base, cumulos de peridotitas y piroxenitas. Generalmente están menos deformados que las peridotitas del complejo ultramáfico. 3) *Complejo filoniano básico o complejo de diques*. 4) *Complejo volcánico básico*: formado por lavas con estructura de almohadilla frecuentemente intercaladas con radiolaritas. Otras litologías asociadas comprenden cuerpos podiformes y bandeados de cromita generalmente asociadas a las dunitas; rocas intrusivas y efusivas sódicas (plagiogranitos, etc...) en la parte superior de la corteza plutónica; y una serie sedimentaria compuesta por sedimentos pelágicos profundos entre los que se incluyen cherts, capas finas interestratificadas de arcillas y, de una forma subordinada, rocas calcáreas (Figura 1.2).

Desde el punto de vista del ambiente tectónico (Proenza et al., 2004a) se reconocen dos tipos de ofiolitas: 1) ofiolitas tipo **MOR** y 2) ofiolitas de suprasubducción (**ZSS**). Las ofiolitas tipo MOR (Mid Ocean Ridge) han sido generadas en dorsales oceánicas. Por su parte, las ofiolitas tipo ZSS, que muestran características geoquímicas de arco de islas pero estructura de litosfera oceánica, han sido formadas como resultado de procesos de expansión sobre una zona de subducción intraoceánica (cuencas de ante-arco, intra-arco o tras-arco).



**Figura 1.2.** Columna litológica de una serie ofiolítica ideal mostrando la localización de los diferentes tipos de cromititas.

Este criterio de clasificación de las ofiolitas es muy importante ya que, sistemáticamente las mayores concentraciones de EGP asociadas a procesos magmáticos en ofiolitas se han encontrado en ofiolitas tipo ZSS (p.ej. Prichard et al., 1996 y Zhou et al., 1998). Esta relación se basa en el hecho, generalmente aceptado, de que en las zonas de suprasubducción los EGP pueden ser removilizados del manto debido al alto grado de fusión que sufren las peridotitas, inducido por la presencia de agua introducida durante la subducción de la corteza oceánica. En zonas de suprasubducción los niveles mantélicos sufren, como mínimo, un segundo estadio de fusión. La litosfera oceánica inicialmente estructurada en una dorsal oceánica (primer estadio de fusión del manto) es posteriormente modificada en un contexto de suprasubducción (segundo estadio de fusión). En las zonas de suprasubducción, estos magmas ricos en EGP son generados al comienzo de la subducción y constituyen, mayoritariamente fundidos de afinidad boninítica subsaturados en azufre (Hamlyn et al., 1985). En cambio, si la subducción no es abortada y la cuenca de tras-arco es estructurada, se pueden generar magmas tipo BABB (back arc basin basalt) similares a los MORB originados en las dorsales oceánicas, saturados en azufre y pobres en EGP (p.ej. Prichard et al., 1996, Zhou et al., 1998).

En la práctica no es fácil asignar una secuencia ofiolítica a un tipo u otro. La dificultad reside en que en los complejos ofiolíticos no suelen estar

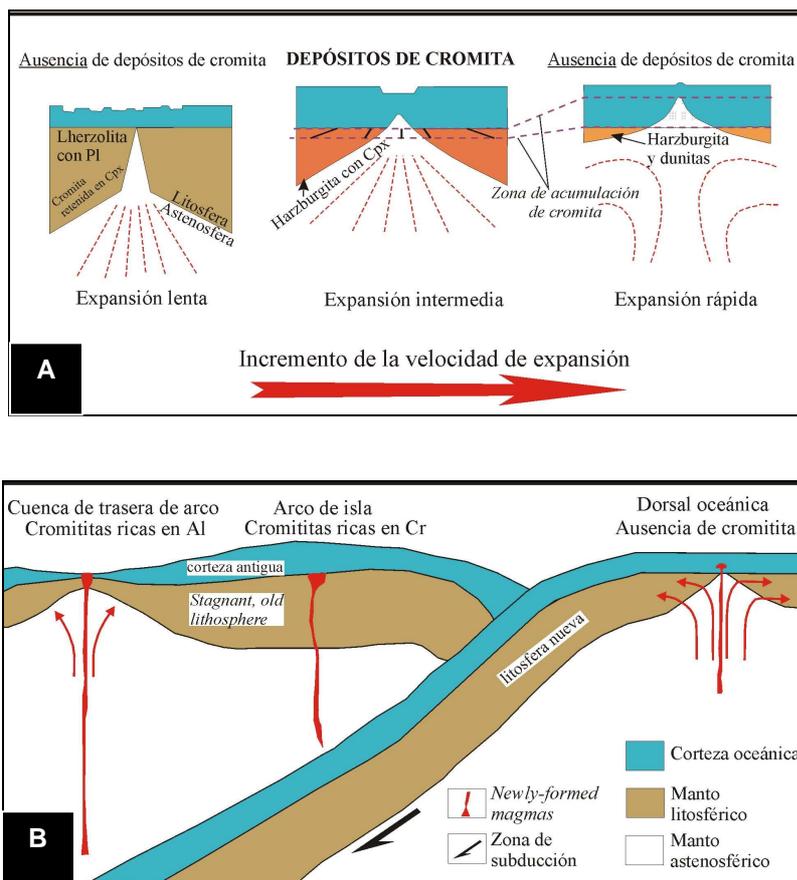
representadas todas las unidades de una “secuencia ideal”. Asimismo, en la mayor parte de los casos las unidades que forman la secuencia de la ofiolita se encuentran afectadas por una compleja historia tectónica asociada al emplazamiento, así como por diferentes procesos metamórficos y/o hidrotermales, los cuales obliteran las asociaciones ígneas primarias. Por otro lado, en muchas ofiolitas se pueden reconocer tanto características de MOR como de ZSS (p.ej. Complejo Ofiolítico de Omán, Arai et al., 2004). En este caso, la litosfera oceánica inicialmente generada en una dorsal oceánica no fue totalmente modificada en un contexto de suprasubducción, preservándose en la secuencia ofiolítica características petrológicas y geoquímicas de ambos ámbitos tectónicos.

Un criterio concluyente para diferenciar ofiolitas de tipo MOR de las ZSS, es la signatura geoquímica de las unidades volcánicas de la secuencia ofiolítica. En las de tipo ZSS, los niveles superiores incluyen rocas volcánicas que presentan una marcada componente geoquímica de arco de islas volcánico, con una firma geoquímica que varía desde boninitas (y/o andesitas ricas en Mg), a tholeiitas pobres en Ti (*low Ti* IAT, *island arc tholeiites*) hasta BABB. Entre todos estos tipos de rocas volcánicas, las únicas ambigüedades se dan en los BABB, sobre todo en los asociados a cuencas de trasera de arco muy evolucionadas. En este caso, existe una marcada similitud entre la firma geoquímica de los BABB y los MORB (composición en elementos mayores prácticamente idéntica). Sin embargo, casi siempre es posible reconocer una ligera componente de arco en los BABB, registrada en los elementos traza (p.ej. una anomalía negativa en Nb). No obstante, los niveles volcánicos faltan muchas veces en las ofiolitas reales, aflorando sólo los niveles de peridotitas serpentinizadas y/o gabros. En estos casos, se pueden utilizar otros criterios petrológicos y geoquímicos para asignar los relictos de litosfera oceánica en un ambiente paleotectónico de MOR o de ZSS. En la Tabla 1.1 se presentan las principales diferencias petrológicas y geoquímicas entre ambos tipos de ofiolitas. Es importante precisar que las ofiolitas de ZSS presentan características muy diferentes (mayor o menor componente de arco volcánico) en función de su posición o del estadio que representen dentro de la zona de suprasubducción (véase Bloomer et al., 1995; Wallin y Metcalf, 1998): cuenca de ante-arco, *rifted arc* (iniciación de la formación de una cuenca intra-arco) o cuenca trasera de arco.

Asimismo se conocen casos muy particulares de concentraciones significativas de cromita en secuencias de manto de composición esencialmente lherzolítica (Figura 1.3A). Este último caso se asocia a un contexto geotectónico muy singular como es la transición entre manto subcontinental y suboceánico: Algunos ejemplos de este último tipo son: los macizos de lherzolitas orogénicas de Ojén, en España (Torres-Ruiz et al., 1996; Gutiérrez-Narbona, 1999; Gutiérrez-Narbona et al., 2003) y Finero, en Italia (Ferrario y Garuti, 1990; Garuti y Zaccarini, 1994; Garuti et al., 1995), así como los macizos ultramáficos de Nurali, Rusia (Garuti et al., 1997; Zaccarini et al., 2004a; Grieco et al., 2006), Osthhammeren, Noruega (Nilsson, 1990) y Kraubath y Hochgrössen, Austria (Thalhammer et al., 1990; Malitch et al., 2001; Malitch et al., 2003a, 2003b). Un caso particular está representado por los yacimientos de cromita del macizo de Tiébaghi, Nueva Caledonia (Augé y Maurizot, 1995; Augé et al., 1998), en el cual, las cromititas encajan en “peridotitas impregnadas” (lherzolitas) (Nicolas y Dupuy, 1994) en un dominio suboceánico.

**Tabla 1.1.** Principales diferencias petrológicas y geoquímicas entre las ofiolitas tipo dorsal oceánica (MOR) y de zona de suprasubducción (ZSS). Compilación de Proenza et al. (2004a).

	OFIOLITAS TIPO MOR	OFIOLITAS TIPO ZSS	
		<i>Modelo de cuenca ante-arco</i>	<i>Modelo de cuenca tras-arco</i>
<b>Niveles volcano-sedimentarios</b>	Recubrimiento sedimentario exclusivamente pelágico	Recubrimiento sedimentario volcanoclástico o terrígeno ± pelágico	*
	Rocas volcánicas con signatura geoquímica de MORB	Rocas volcánicas con signatura geoquímica desde boninitas a tholeiitas pobres en Ti	Rocas volcánicas con signatura geoquímica de BABB, excepcionalmente boninitas.
<b>Niveles de diques de diabasas</b>	Signatura geoquímica de MORB	Signatura geoquímica desde boninitas a tholeiitas pobres en Ti.	*
<b>Niveles de gabros</b>	Predominio de gabros olivínicos	Predominio de gabronoritas	*
	Cristalización de plagioclasa precede al clinopiroxeno	Cristalización de clinopiroxeno precede a la plagioclasa	*
	An (% mol.) en la plagioclasa << 85.	An (% mol.) en la plagioclasa > 85.	*
<b>Niveles de peridotitas</b>	Predominio de harzburgitas y lherzolitas	Predominio de harzburgitas	Predominio de harzburgitas
	Las peridotitas son generalmente intruidas por diques de gabros	Las peridotitas son generalmente intruidas por diques de piroxenitas	Las peridotitas son generalmente intruidas por diques de gabros
	#Cr [Cr/(Cr+Al)] en la cromita accesoria < 0.6	#Cr [Cr/(Cr+Al)] en la cromita accesoria > 0.5	#Cr [Cr/(Cr+Al)] en la cromita accesoria ~ 0.5
	Temperatura de reequilibrio subsólidos (calculada a partir del geotermómetro cromita-olivino) > 700 °C.	Temperatura de reequilibrio subsólidos (calculada a partir del geotermómetro cromita-olivino) < 700 °C.	*
	Valores de $fO_2$ [ $\log fO_2$ (FMQ)] < 1.	Valores de $fO_2$ [ $\log fO_2$ (FMQ)] > 1.	*
	Patrones REE empobrecidos en LREE	Patrones REE enriquecidos en LREE	Patrones REE enriquecidos en LREE
<b>Cuerpos de cromititas</b>	Ausentes o cuerpos muy pequeños (cromita rica en Al: #Cr < 0.6, pobres en EGP).	Abundantes cuerpos de cromititas (cromita rica en Cr: #Cr > 0.6, ricas en EGP)	Abundantes cuerpos de cromititas (cromita rica en Al: #Cr < 0.6, pobres en EGP)

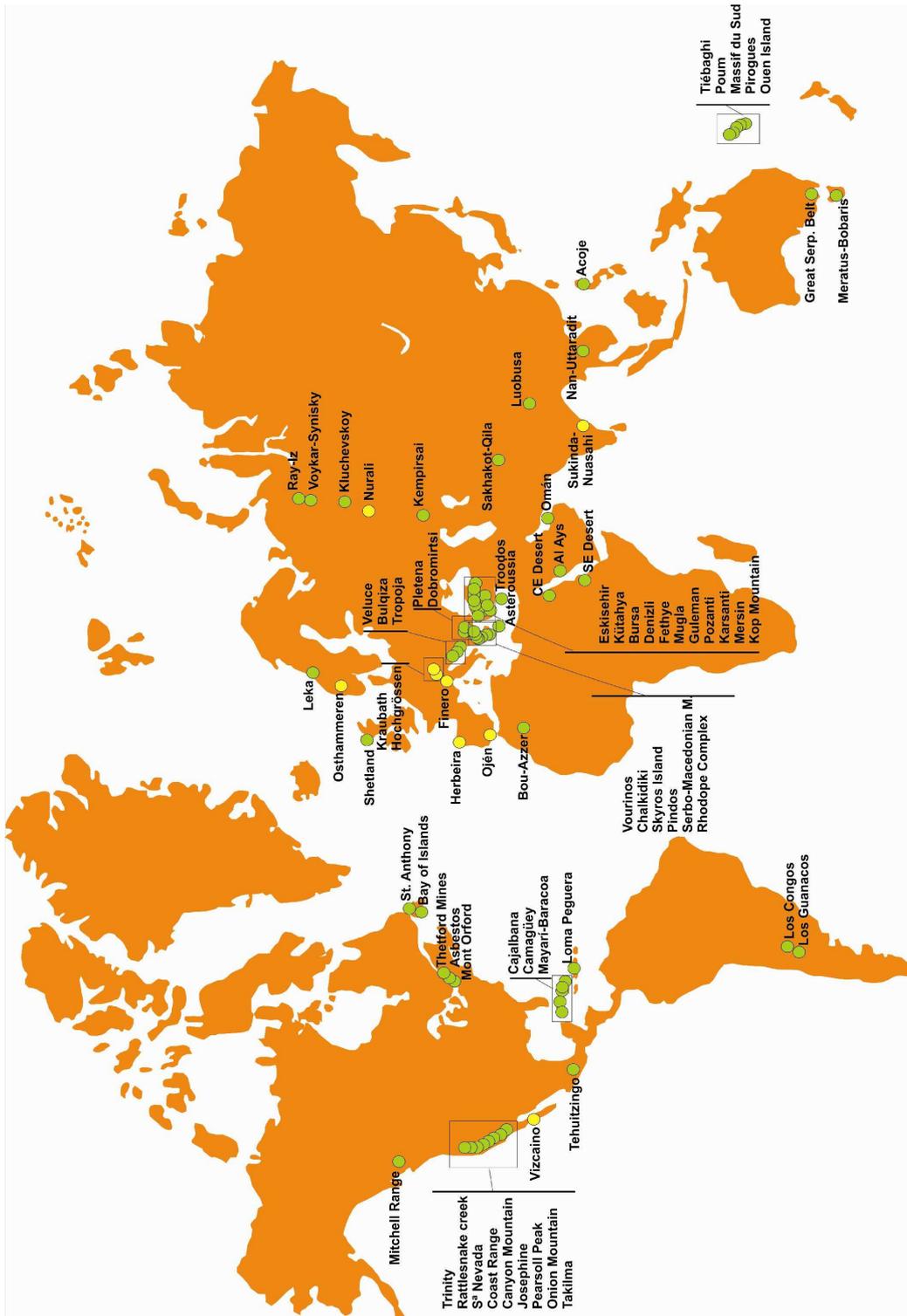


**Figura 1.3.** Esquemas representativos de los contextos geológicos en los cuales se forman los depósitos de cromita ofiolíticas. **A.** Tomado de Nicolás y Al Azir (1991). **B.** Tomado de Zhou y Robinson (1997).

### 1.1.2.2. Características y tipos de cromititas ofiolíticas

Los depósitos de cromita ofiolítica están ampliamente representados en ofiolitas de diferentes edades geológicas distribuidas a lo largo de toda la Tierra (Figura 1.4). Este tipo de depósitos presentan gran variedad de morfologías (Leblanc y Nicolas, 1992): lentes, capas, filones, disseminaciones en forma de schlieren o cuerpos irregulares. Sin embargo, todas estas morfologías se suelen agrupar en dos grupos básicos: cromititas podiformes y cromititas “estratiformes” o bandeadas.

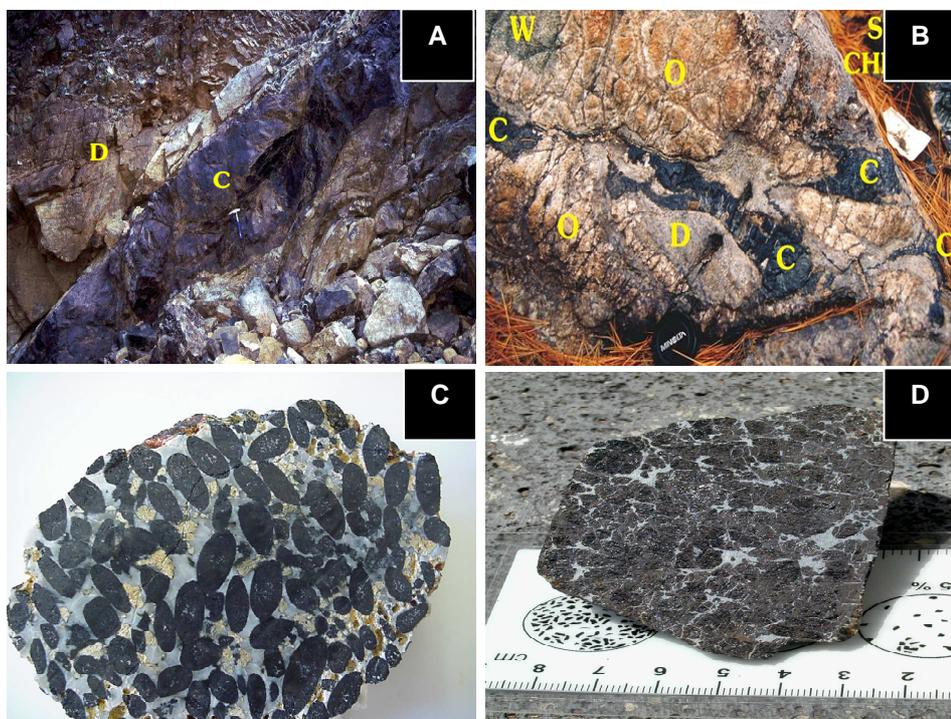
Las ***cromititas podiformes*** se presentan como cuerpos de morfología irregular o en forma de lente (*pod*) de tamaño relativamente pequeño, encajados dentro de dunitas residuales y/o harzburgitas que constituyen la secuencia mantélica de la ofiolita (Figuras 1.2 y 1.5A). Las ***cromititas bandeadas***, menos abundantes, forman capas o láminas concordantes, que se ubican en la Moho Transition Zone (Figura 1.2). Normalmente, los cuerpos de cromititas ofiolíticas tienen tamaños inferiores a 1 Km de longitud y reservas inferiores al millón de toneladas (Mt). No obstante, existen algunos yacimientos de gran tamaño como aquellos que se encuentran en Kempirsai, Kazakhstan, con más de 300 Mt (Melcher et al., 1997); Coto, en Filipinas, donde un único cuerpo llega a alcanzar 12 Mt (Bacuta et al., 1989); o Mercedita, en Cuba, con reservas que exceden los 5 Mt (Proenza, 1998; Proenza et al., 1999a; 1999b; 2002).



**Figura 1.4.** Distribución de los principales distritos de cromitas ofiolíticas en el mundo. Círculos verdes: cromitas ofiolíticas. Círculos amarillos: cromitas en macizos de lherzolitas orogénicas y zonas de transición corteza continental-corteza oceánica.

Las cromitas ofiolíticas presentan una gran variedad de texturas: diseminada, semimasiva, masiva, nodular, antinodular, orbicular, bandeada, ocluida, etc...

(p.ej. Figuras 1.5C y 1.5D). Es muy común que las cromititas masivas desarrollen planos de pull-apart (fracturas de tensión) perpendiculares a la foliación y a la lineación de las peridotitas encajantes (Thayer, 1969; Cassard et al., 1981; Leblanc y Nicolás, 1992). Estas estructuras son el resultado de la deformación plástica en el manto superior litosférico.



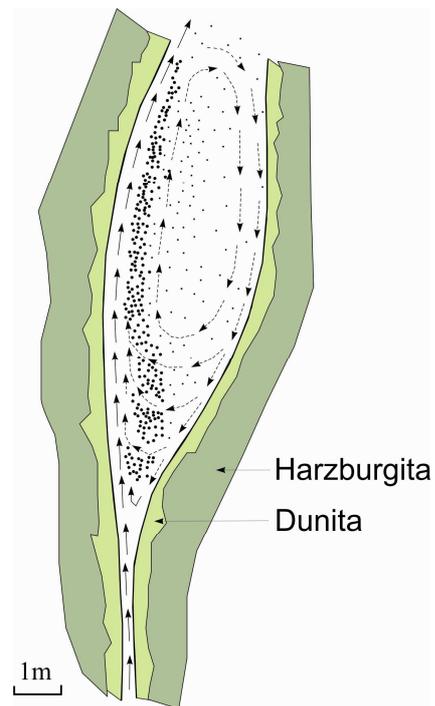
**Figura 1.5.** Ejemplos de morfologías y texturas de cromititas ofiolíticas. **A.** Pod de cromita encajado en dunita, Mercedita, Cuba. **B.** Cromitita irregular de la ofiolita de Thetford Mines, Canadá (tomado de Bédard, 2002). **C.** Cromita nodular, depósito de cromita Guillermina, Camagüey, Cuba Central. **D.** Cromitita masiva, Tehuitzingo, Puebla, México. D: dunita, C: cromitita.

### 1.1.2.3. Origen de las cromititas: estado del debate

La formación de cuerpos monominerálicos de cromita en las tectonitas basales de los complejos ofiolíticos (cromititas podiformes) ha sido, y sigue siendo, objeto de un intenso debate (véase revisión de Proenza et al., 2002). En los años 80, la hipótesis más ampliamente aceptada fue la propuesta por Lago et al. (1982) y, Leblanc y Ceuleneer (1992) quienes argumentaron, en la línea de hipótesis anteriores (p.ej. Thayer, 1969), que tales depósitos se formaban por la separación mecánica de cromita tras la *crystalización cotéctica de olivino y cromita* a partir de magmas de composición basáltica. De acuerdo con este modelo, las cromititas se formarían a partir de un flujo de magma basáltico que asciende a través de conductos que cortan las peridotitas (Figura 1.6). Este fundido se enriquece progresivamente en cromita, ya que este mineral es el primero en cristalizar (1300-1200 °C). La cromita en suspensión se comporta dentro del flujo magmático como partículas sólidas en una célula de elutriación en la que tales partículas pueden aglomerarse y formar nódulos. Esta interpretación genética está basada en un modelo numérico en el cual los conductos magmáticos tienen una longitud de 100 a 200 m y un diámetro de 2 a 5 m (tamaño más común de los pods de cromititas). Las celdas de convección

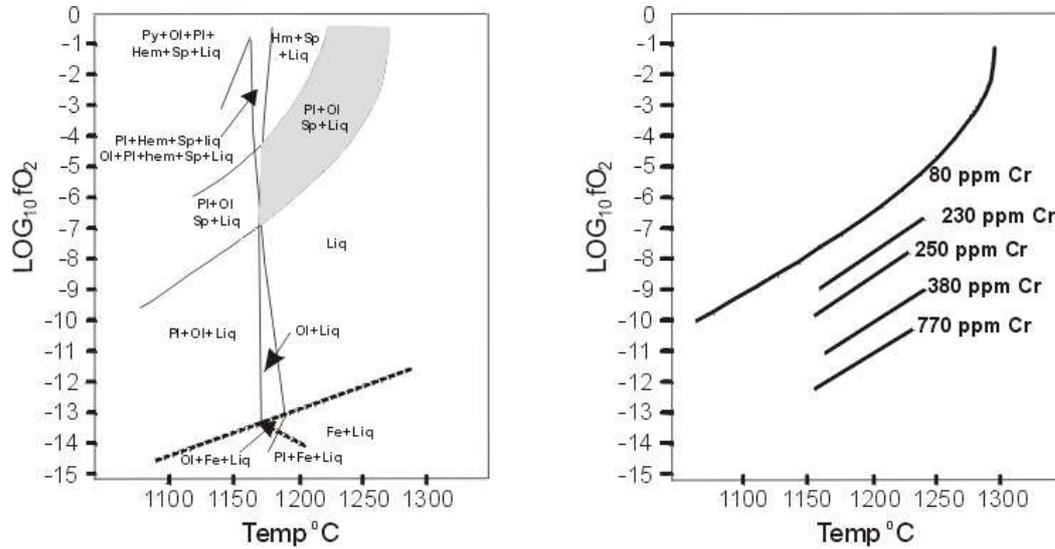
pueden ser función del contraste térmico con las peridotitas encajantes. Según Lago et al. (1982), la cristalización de cromita tiene lugar en equilibrio con olivino, aunque el régimen de circulación magmática convectiva generado en la cavidad provoca la separación mecánica de la cromita hacia uno de los bordes de la cavidad (hacia la zona con mayor intensidad de flujo) aprovechando el mayor peso específico de este mineral. No obstante, puesto que durante la cristalización cotéctica de olivino y cromita, la proporción de olivino es mucho mayor que la de cromita, cabría esperar que los cuerpos de cromitita estuviesen asociados a grandes volúmenes de dunita. Por el contrario, en la mayor parte de los casos, los grandes cuerpos de cromitita están rodeadas por envolventes de composición dunitica de pocos metros de espesor (p.ej. las cromititas de Kempirsai, Melcher et al., 1997, y las de Mayarí-Baracoa, Proenza et al., 1999b).

**Figura 1.6.** Modelo de formación del cuerpo de cromitita según Lago et al. (1982).



Otras hipótesis sugieren que la formación de las cromititas podiformes tiene lugar como consecuencia de *cambios en la fugacidad de oxígeno*. Estos modelos basados en los trabajos experimentales realizados por Hill y Roeder (1974), Maurel y Maurel (1982) y, Roeder y Reynolds (1991) han demostrado que la composición de la cromita que cristaliza directamente de un magma basáltico, está controlada, fundamentalmente, por la composición, y la fugacidad de oxígeno en el mismo. Los resultados obtenidos por estos investigadores muestran que en dichos fundidos, cuando se produce un incremento en la fugacidad de oxígeno, la solubilidad del Cr en el fundido decae notablemente, teniendo como consecuencia que en determinadas regiones del espacio T- $fO_2$ -P, la única fase *líquida* en el fundido sea la cromita (Figura 1.7). Estos experimentos han mostrado además, que la formación de cromita rica en Al, puede tener lugar, incluso para magmas relativamente pobres en Cr, cuando las condiciones de temperatura y fugacidad de oxígeno en el magma alcanzan valores entorno a los 1200 °C y -7 log  $fO_2$ . Asimismo, un incremento de la presión (o incremento del contenido en Cr) en el sistema, puede expandir

ligeramente el campo cromita+líquido hacia valores mas bajos de  $fO_2$ , o lo que es lo mismo hacia condiciones más reductoras (Hill y Roeder, 1974).



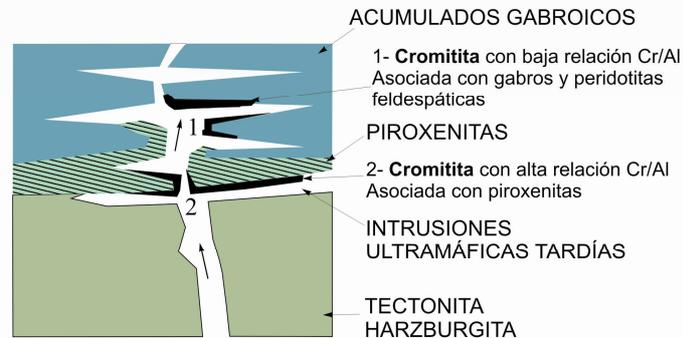
**Figura 1.7.** A.  $\text{Log } fO_2$  frente a la temperatura según Hill y Roeder (1974). B.  $\text{Log } fO_2$  frente a la temperatura demostrando como la adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disminuye la curva líquidus de la espinela. Py: piroxeno, Ol: olivino, Pl: plagioclasa, Hem: hematitas, Sp: espinela, Fe: hierro, Liq: líquido.

De acuerdo con Edwards et al. (2000) la formación de los cuerpos de cromititas se debe a un *aumento del grado de polimerización del fundido*. Las reacciones fundido-peridotita (con aumento de sílice en el fundido por disolución de piroxenos) conllevarían la precipitación de cromita, ya que el  $\text{Cr}^{3+}$  es más soluble en fundidos que tienen un bajo grado de polimerización de sílice en la red. En este modelo el agua sería un componente esencial para producir la fusión parcial de las peridotitas mantélicas refractarias, e iniciar la migración de los fundidos a través del manto. El agua en la zona de fusión parcial entraría a formar parte del fundido favoreciendo el transporte del Cr por este último. Así mismo, tendería a despolimerizar la sílice en la red del fundido, contrarrestando el efecto del alto contenido de  $\text{SiO}_2$ . De acuerdo con estos investigadores, el contenido en agua del fundido, combinado con reacciones fundido-peridotita y los procesos de cristalización fraccionada provocarían la sobresaturación del fundido, primero en cromita y olivino y, posteriormente, en piroxeno.

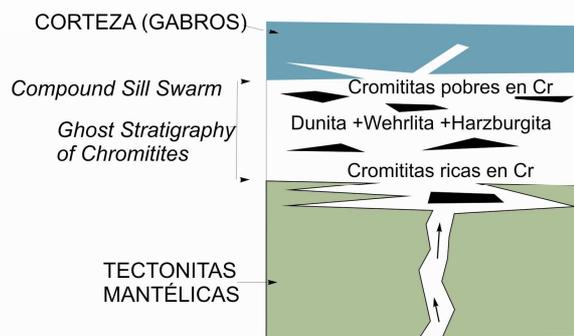
Bédar y Hébert (1998) propusieron un modelo de cristalización de cromititas a partir de la *asimilación de rocas máficas (piroxenitas y/o gabros) por intrusiones peridotíticas* basado en el estudio de los cuerpos de cromititas presentes en el macizo de *North Arm Mountain*, en las ofiolitas de *Bay of Islands* (Canadá). Estos autores sugieren que las cromititas ricas en Cr están asociadas con la zona de contacto entre las peridotitas intrusivas y las piroxenitas encajantes, y son un producto de la disolución incongruente de piroxenos dentro de un magma saturado en cromita. En cambio, las cromititas ricas en Al se asocian con peridotitas feldespáticas y gabros, habiéndose formado a través de un proceso de asimilación de acumulado feldespático por las intrusiones peridotíticas (Figura 1.8). Estos investigadores interpretan que la composición de las cromititas está relacionada más que con la naturaleza del fundido parental con las características de los minerales que son asimilados. Así, la formación de los

cuerpos de cromititas quedaría restringida a aquellos complejos ofiolíticos donde la asimilación de la corteza inferior es casi completa.

Flujo de magma bajo Asimilación parcial



Flujo de magma alto Asimilación casi total

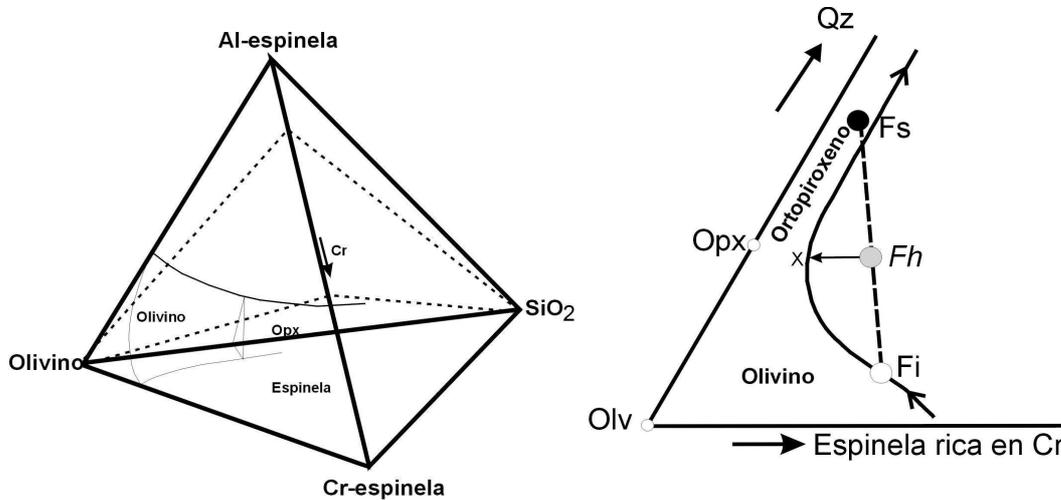


**Figura 1.8.** Modelo de Bédar y Hébert (1998) de formación de cromititas a partir de asimilación de piroxenitas y gabros por intrusiones peridotíticas.

Matveev y Ballhaus (2002) sugieren, sobre la base de datos experimentales, que la formación de cromititas tiene lugar como consecuencia de la *desmezcla de la fracción acuosa disuelta en los fundidos basálticos*. Según estos autores, la formación de las cromititas ofiolíticas implica el equilibrio entre un fundido basáltico saturado en olivino y cromita, y una fase acuosa. Como consecuencia de la disminución de la presión litostática durante su ascenso, los fundidos basálticos pueden llegar a segregar una fracción acuosa. En este escenario y debido a la pronunciada afinidad entre la superficie de los óxidos (en este caso cromita) y el agua, los cristales de cromita tenderán a nuclearse y concentrarse en la fase fluida.

La *cristalización de cromita a partir de la mezcla de magmas*, ampliamente aceptada para explicar el origen de las capas de cromita de los complejos estratiformes, está siendo cada vez más aceptada para explicar los mecanismos de formación de los yacimientos de cromita podiforme. De acuerdo con Irvine (1977) e Irvine y Sharpe (1986), la formación exclusiva de cromita a partir de un fundido basáltico, tiene lugar cuando dos fundidos basálticos con diferentes grados de diferenciación se mezclan. Así, la mezcla de un magma basáltico

saturado en cromita con otro magma basáltico más diferenciado (enriquecido en sílice), da como resultado un fundido híbrido cuya composición, de acuerdo con las relaciones de fase en el sistema  $Mg_2SiO_4$ - $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ - $MgCr_2O_4$ - $SiO_2$  se encuentra en la región líquidus de la cromita. (Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Relaciones de fase en el sistema olivino-sílice-cromita determinado por Irvine (1977) ilustrando la formación de un fundido híbrido (Fh) que cristaliza solo cromita, a partir de la mezcla de un fundido basáltico primitivo (Fi), con un fundido basáltico mucho más evolucionado (Fs).

Zhou et al. (1996) han propuesto que las condiciones necesarias para la formación exclusiva de cromita pueden alcanzarse sin la necesidad de mezclar fundidos con diferentes grados de diferenciación. Estos autores sugieren que la reacción continua entre un fundido basáltico ascendente (formado a partir de la fusión parcial de peridotitas mantélicas) y harzburgitas del manto, puede provocar una modificación importante de su composición, enriqueciéndolo en sílice y, en consecuencia, haciendo que entre en la región *líquidus* de la cromita (Irvine, 1977). Sin embargo, Zhou et al. (1996) no consideran que la reacción fundido/peridotita tiene lugar en condiciones de equilibrio, lo que conlleva a que a medida que el fundido se enriquece en  $SiO_2$ , lo hace también en Cr y Al (al disolver piroxenos y/o plagioclasa) con lo que se modifica igualmente la posición de la línea cotéctica olivino-cromita (o espinela cromífera), alejándola del vértice del olivino e impidiendo, en consecuencia, la cristalización exclusiva de cromita (Proenza et al., 1998a; 1998b). Arai y Yurimoto (1994), de acuerdo con Irvine (1975; 1977), consideran necesaria la intervención de varios fundidos. Según estos autores, la reacción entre los fundidos basálticos ascendentes (procedentes de la fusión de peridotitas mantélicas) con las harzburgitas mantélicas, da lugar a la disolución de los piroxenos presentes en estas últimas. El resultado de esta reacción fundido/peridotita es la formación de un residuo rico en olivino (envolvente dunítica en la cual se encuentran encajados los cuerpos de cromitita) y la segregación de un fundido diferenciado en equilibrio con dicha dunita en el cual olivino y cromita cristalizan en proporciones cotécticas. La interacción de este magma evolucionado, con un nuevo pulso de magma primitivo (igual que el anterior antes de la diferenciación), da lugar a la formación de un magma híbrido cuya composición se sitúa dentro de la región *líquidus* de la cromita (Figura 1.9). El fraccionamiento de este magma híbrido dará lugar a la cristalización exclusiva de cromita, hasta que el fundido alcance, de nuevo, la línea cotéctica olivino-cromita. La repetición continua de este

mecanismo a lo largo del tiempo, implicando sucesivas inyecciones de fundido primitivo, origina los cuerpos monominerálicos de cromita.

### **1.1.3. Los elementos del grupo del platino y las cromititas ofiolíticas**

#### *1.1.3.1. Potencial de los EGP como indicadores petrogenéticos: distribución de los EGP en los diferentes tipos de cromititas ofiolíticas*

En la actualidad se conoce bastante bien la relación estrecha que existe entre los EGP y las mineralizaciones de cromita presentes en las secuencias de rocas máficas-ultramáficas que forman los complejos ofiolíticos. Debido a su naturaleza siderófila y calcófila, durante los procesos de diferenciación magmática, los EGP tienden a ser fraccionados hacia las fases sulfuradas mostrando un carácter progresivamente más incompatible durante los procesos de diferenciación magmática. Estas características hacen que los EGP sean unos excelentes monitores geoquímicos que permiten estimar el grado de fusión parcial y de saturación en azufre en los magmas; y por tanto de los procesos que implican transferencia del manto a la corteza (Naldrett, 1981). Asimismo, y debido a su naturaleza inerte, estos minerales se consideran poco móviles durante los procesos de alteración. El estudio de la distribución geoquímica de estos metales así como de las asociaciones de los minerales que los portan, proporciona información valiosa sobre las condiciones reinantes durante la etapa magmática de formación de las cromititas, así como de los procesos postmagmáticos que les afectan durante o en etapas posteriores al emplazamiento de los complejos ofiolíticos.

Como se ha descrito en el apartado anterior, en los complejos ofiolíticos se distinguen dos tipos de mineralizaciones de cromita: 1) podiformes, y 2) bandeadas. Ambos tipos de cromititas se diferencian, además de por sus características morfológicas, por el contenido y/o distribución de los EGP en las mismas. Las cromititas podiformes se caracterizan por presentar contenidos totales de EGP relativamente bajos (< 3 ppm); con un predominio de Os, Ir, y Ru (EGPI), respecto de Rh, Pt y Pd (EGPP). Por el contrario, las cromititas bandeadas, mucho más escasas en los complejos ofiolíticos, presentan contenidos totales de EGP ligeramente superiores a los de las cromititas podiformes (> 3 ppm), con un predominio de Rh, Pt y Pd sobre Os, Ir y Ru. Esta distribución de los EGP en las cromititas bandeadas, guarda ciertas similitudes (aunque con menores contenidos totales de EGP) con las cromititas que se encuentran en los grandes complejos ígneos estratificados como los de Bushveld en Sudáfrica o Stillwater en EE.UU. (p.ej. Page et al., 1976; Page et al., 1982; Naldrett y Von Gruenewaldt, 1989). Se han descrito ejemplos de este último tipo de cromititas ofiolíticas bandeadas enriquecidas en EGPP, en algunos complejos ofiolíticos como los de Acoje, en Filipinas (Bacuta et al., 1988); Thetford Mines, en los Appalaches del Sur de Québec (Gauthier et al., 1990); Bulqiza y Tropoja, en Albania (Ohnenstetter et al., 1991); Great Serpentine Belt, en Australia (Yang y Seccombe, 1993); Leka, en Noruega (Pedersen et al., 1993), y Pirogues, en Nueva Caledonia (Augé y Maurizot, 1995). Ciertas cromititas ofiolíticas del tipo podiforme como las que se encuentran en Oregon, EE.UU (Stockman y Hlava, 1984); Shetland, en Escocia (Prichard et al., 1986); Great Serpentine Belt, Australia (Yang y Seccombe, 1993); Eskeishir y Mugla, en el oeste de Turquía (Uçurum et al., 2000; Uysal et al., 2005); o las que se encuentran en los macizos ultramáficos de Kraubath y Hochgrössen, en Austria (Malitch et al., 2002; 2003) muestran contenidos y/o distribución de los EGP que

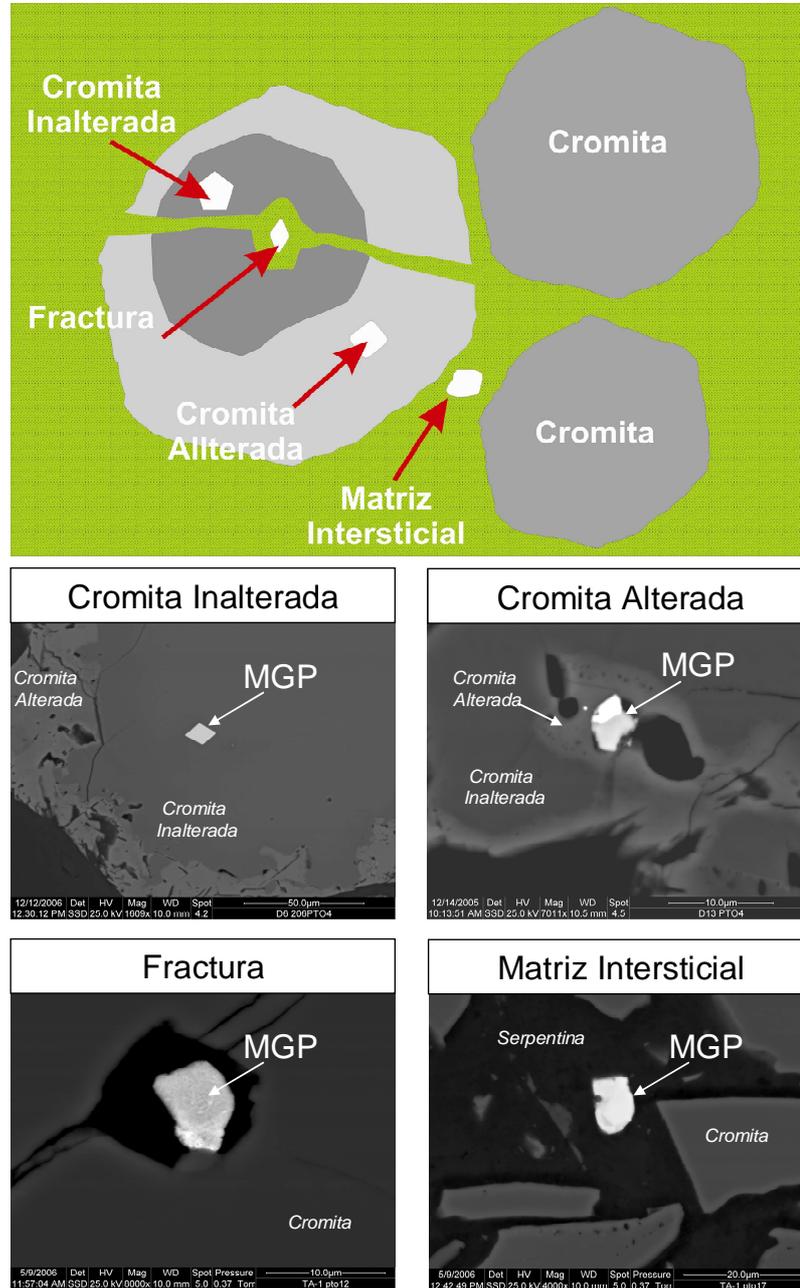
se desvían del patrón general, con enriquecimientos también muy significativos de Rh, Pt y Pd respecto de Os, Ir y Ru.

Además del contexto geodinámico en donde se forman las cromititas, las diferencias en los contenidos de EGP que muestran los diferentes tipos de cromititas ofiolíticas se asocian a: 1) grado de fusión parcial de la roca fuente, 2) fraccionamiento cristalino, 3) tipo de magma, 4) saturación en S del magma y 5) alteración. Debido a la naturaleza altamente refractaria de los EGP, para su extracción de la fuente mantélica y su posterior concentración en los magmas parentales a partir de los cuales cristalizan las cromititas, se requieren de unas tasas de fusión parcial relativamente elevadas (>25%). Así, dependientemente de los contenidos iniciales de los diferentes EGP en la roca fuente, debido a su menor grado de fusión, unas mayores tasas de fusión parcial de la roca fuente resultarán en una mayor concentración de los EGPP, quedando el magma residual relativamente enriquecido en EGPI (Sun, 1982; Barnes et al., 1985; Leblanc, 1991; Ahmed y Arai, 2002). Este fraccionamiento debido a procesos de fusión parcial de la roca fuente, puede verse modificado y/o complementado por procesos de tipo mineral-físico (Leblanc, 1991) y por la saturación de S en el fundido (Hamlyn et al., 1985). Así por ejemplo, los EGPI al ser los elementos más refractarios tenderían a ser concentrados por aleaciones y sulfuros que serían atrapados por el mineral que se fracciona primeramente del fundido, la cromita. Por el contrario, los EGPP debido a su menor punto de fusión parcial serían concentrados por sulfuros intersticiales (Leblanc, 1991; Ballhaus et al., 2006). La distribución peculiar que muestran algunas de las cromititas podiformes, mostrando enriquecimiento en EGPP, que se asemeja a la que muestran las cromititas bandeadas, se asocia a una redistribución de los EGP durante procesos secundarios, normalmente de alteración, que afectan a las mineralizaciones de cromita durante su historia postmagmática (Barnes et al., 1985; Gauthier et al., 1990; Ahmed y Arai, 2003; entre otros). Como se describe en el apartado siguiente, las diferencias en la geoquímica de los EGP entre los diferentes tipos de cromititas ofiolíticas, quedan registradas en la forma de distintas asociaciones de los minerales que los portan.

#### *1.1.3.2. Minerales del grupo del platino en cromititas ofiolíticas: distribución, tipos de asociaciones y relación con los procesos magmáticos y postmagmáticos*

Los EGP se presentan en las cromititas ofiolíticas en forma de minerales específicos de estos elementos, conocidos como minerales del grupo del platino (MGP). Asimismo, estos elementos pueden estar disueltos en otros minerales capaces de albergarlos como son: sulfuros, arseniuros, sulfoarseniuros, antimoniuros, sulfoantimoniuros, aleaciones y amalgamas de metales base (minerales de metales base; MMB). Generalmente, los MGP en las cromititas ofiolíticas se presentan en forma de minúsculas inclusiones sólidas cuyos tamaños de grano no suele superar los 30  $\mu\text{m}$  de diámetro en su longitud máxima. Frecuentemente, estos minerales desarrollan morfologías euhedrales, aunque también se reconocen cristales subhedrales y/o anhedrales. Comúnmente, los MGP forman granos monofásicos, sin embargo, también son frecuentes los granos compuestos, en los cuales se encuentran asociados varios MGP, MGP con silicatos, o MGP con MMB y/o silicatos. En las cromititas estas "microinclusiones" se localizan en, al menos, cuatro posiciones texturales bien diferenciadas: 1) incluidos en cristales de cromita inalterados, 2) en el interior o bordes de cristales de cromita alterados, 3) raramente en fracturas de la cromita,

o 4) en la matriz silicatada intersticial, comúnmente serpentinizada, intergranular entre los cristales de cromita (Figura 1.10).

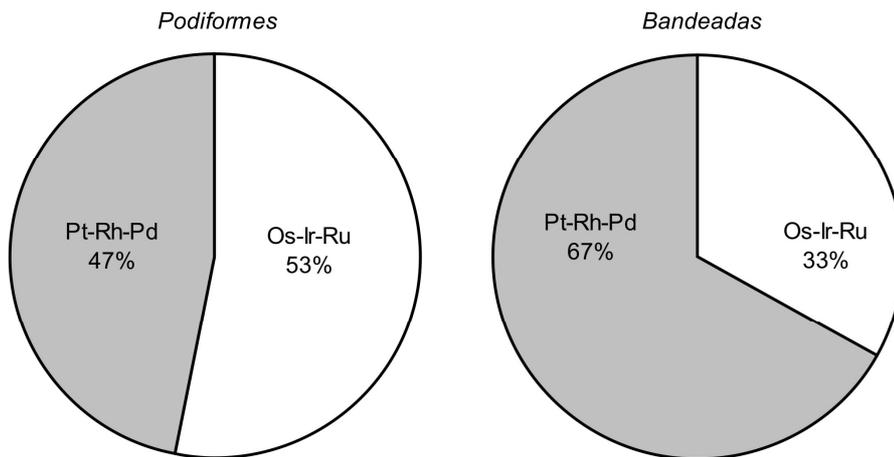


**Figura 1.10.** Esquema mostrando las diferentes posiciones texturales en las cuales se encuentran los minerales del grupo del platino (MGP) en las cromititas ofiolíticas. Se añaden imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino presentes en algunas de las cromititas estudiadas que ejemplifican las diferentes posiciones texturales que se describen en las mismas.

Generalmente los MGP (normalmente euédrales) incluidos en los cristales de cromita inalterados se interpretan como primarios, habiéndose formado a partir

de la cristalización directa del magma a altas temperaturas, previa o coetáneamente a la cristalización de la cromita. Por el contrario, los MGP (normalmente subhedral o anhedral) incluidos en la cromita alterada, en fracturas o en la matriz serpentizada intergranular entre los cristales de cromita, probablemente se han formado, o al menos han sido afectados por procesos de alteración postmagnéticos a menores temperaturas (Legendre, 1982; Talkington et al., 1984; Stockman y Hlava, 1984; Augé, 1985; McElduff y Stumpfl, 1990; Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999<sup>a</sup>; 1999<sup>b</sup>; Gervilla et al., 2005; El Gorfi et al., 2008; entre otros).

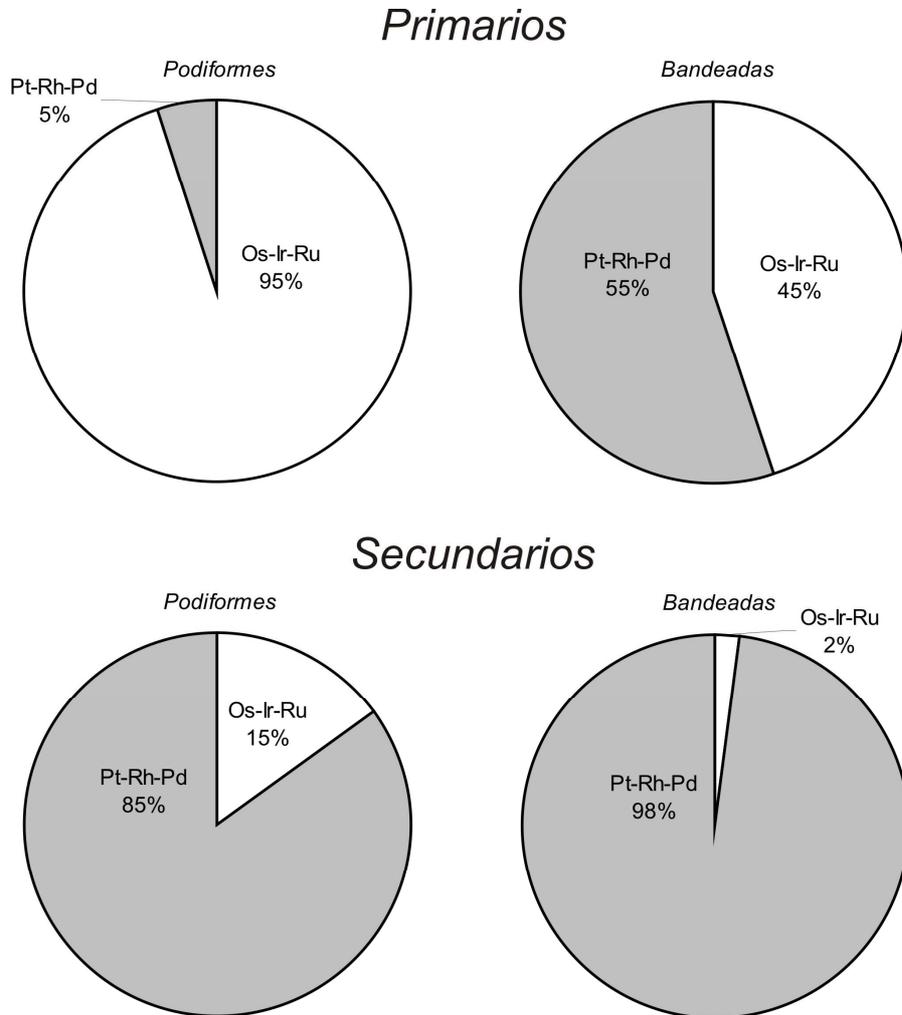
Cuando se estudia en detalle la distribución de los MGP en las diferentes cromititas ofiolíticas y en macizos de lherzolitas orogénicas (véase apéndice 1), se observa que existe concordancia entre los contenidos y/o distribución de los EGP, y la abundancia y tipología de las asociaciones de MGP presentes en las mismas. Así por ejemplo, en las cromititas del tipo podiforme, el enriquecimiento en EGPI respecto de EGPP, se traduce en un predominio relativo de minerales de Os, Ir y Ru (53%) sobre los que tienen como componentes principales al Pt, Rh o el Pd (47%)<sup>(i)</sup>. En cambio, si se consideran las cromititas del tipo bandeado, donde los EGPP predominan sobre los EGPI, el porcentaje de minerales de Pt, Rh y Pd, asciende hasta un 67%, y el de MGP que tienen como componentes principales al Os, el Ir o el Ru cae hasta un 33%<sup>(ii)</sup> (Figura 1.11).



**Figura 1.11.** Distribución de los minerales de Os-Ir-Ru y Pt-Rh-Pd en cromititas del tipo podiforme y del tipo bandeado en ofiolitas y en macizos de lherzolitas orogénicas. Los datos representados proceden de la compilación realizada a partir de los datos publicados en la literatura (véase Apéndice 1).

Si se consideran las proporciones de las diferentes asociaciones de MGP primarias y secundarias en ambos tipos de cromititas, la distribución de los minerales que contienen ambos subgrupos de EGP también difiere. En el caso de las cromititas podiformes, por ejemplo, la mineralogía primaria de los EGP está dominada, por minerales de Os, Ir y/o Ru (95%) (Figura 1.12). Sin embargo, contrariamente a lo que sería esperable (también el predominio de minerales de Os, Ir y/o Ru), la mineralogía secundaria está dominada por los minerales de Pt, Rh y/o Pd (85%). Este desfase que se da entre la mineralogía primaria y secundaria en las cromititas podiformes no se observa en el caso de las cromititas del tipo bandeado. En estas últimas, tanto la mineralogía primaria

como la secundaria, como cabe esperar de acuerdo con los contenidos y/o distribución de los EGP en las mismas, está dominada por la presencia de minerales de Pt, Rh y/o Pd, sobre los de Os, Ir y/o Ru (Figura 1.12). Aunque de nuevo, las proporciones entre los diferentes tipos de asociaciones varía, siendo también mayor la proporción de minerales de Os, Ir y/o Ru en la asociación primaria, que en la secundaria (Figura 1.12).

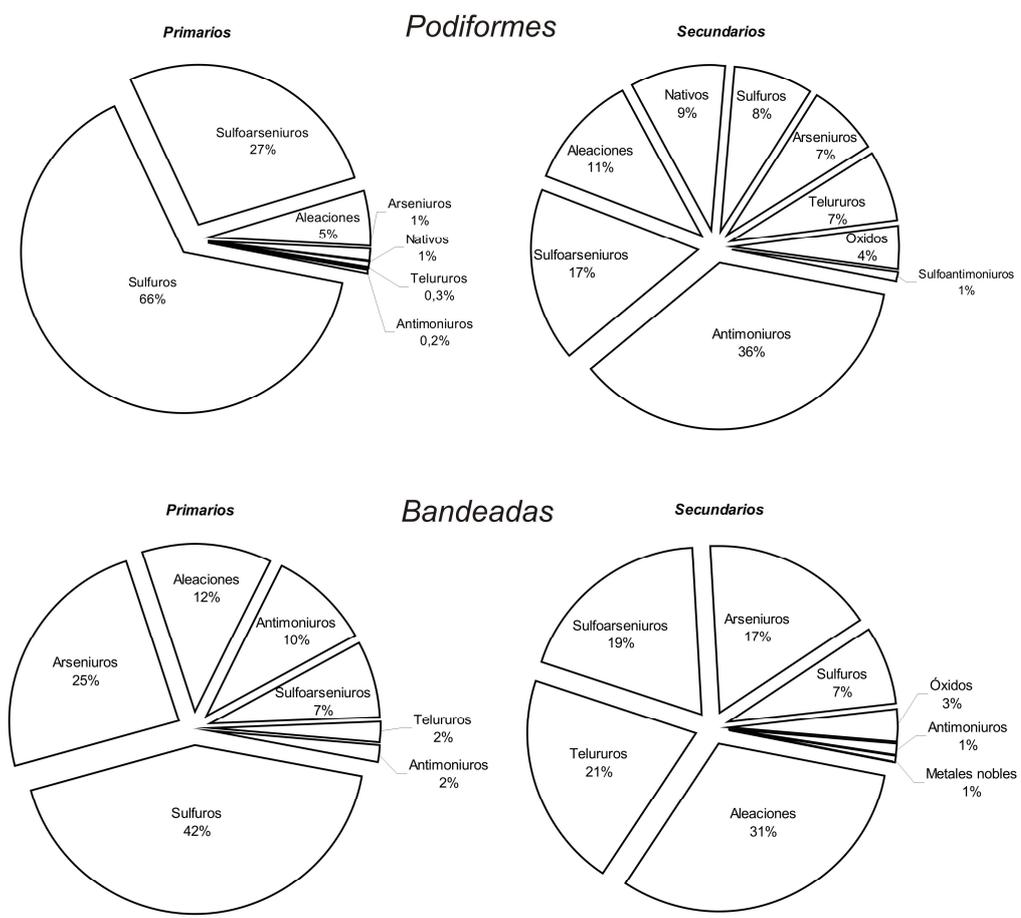


**Figura 1.12.** Distribución de los minerales de Os-Ir-Ru y Pt-Rh-Pd primarios y secundarios en cromititas del tipo podiforme y del tipo bandeado en ofiolitas y en macizos de Iherzolitas orogénicas. Los datos representados proceden de la compilación realizada a partir de los datos publicados en la literatura (véase Apéndice 1).

Estas variaciones en la distribución de los minerales que contienen unos u otros elementos, probablemente reflejan los efectos debidos a la alteración, y señala un hecho que se debe tener en cuenta a la hora de abordar cualquier estudio sobre la mineralogía y la geoquímica de los EGP: los contenidos, la distribución y la tipología de los minerales de estos elementos en las cromititas, normalmente, son el resultado de la combinación de procesos de origen magmático (que los concentran) y eventos de alteración tardíos o postmagmáticos (que comúnmente los remobilizan y redistribuyen). En este sentido se puede constatar, al estudiar en detalle la mineralogía primaria y/o

secundaria en ambos tipos de cromititas, que los minerales que forman estos elementos difieren también de manera muy significativa en uno y otro tipo de cromitita (Figura 1.13).

En las cromititas del tipo podiforme, los minerales primarios de EGP que predominan son los sulfuros (66%), seguidos por los sulfoarseniuros (27%), las aleaciones (5%), y en menor medida por los arseniuros (1%), los elementos nativos (1%), los telururos (0.3%) y los antimoniuros (0.2%). La mineralogía secundaria en este tipo de cromititas, en cambio, está dominada por las fases que contienen antimonio (36% de antimoniuros y 1% de sulfoantimoniuros), seguidas de las fases con arsénico (17% de sulfoarseniuros y 7% de arseniuros), las aleaciones (11%), los elementos nativos (9%), los sulfuros (8%), los telururos (7%), los óxidos (4%), y en menor medida los óxidos (4%) (Figura 1.13).



**Figura 1.13.** Distribución de los MGP primarios y secundarios en cromititas del tipo podiforme y del tipo bandeado en ofiolitas y en macizos de Iherzolitas orogénicas. Los datos representados proceden de la compilación realizada a partir de los datos publicados en la literatura (véase Apéndice 1).

En el caso de las cromititas bandeadas, los sulfuros son también los que predominan en la mineralogía primaria, aunque en una proporción menor (42%). Estos están seguidos por los arseniuros (25%), las aleaciones (12%), los antimoniuros (10%), los sulfoarseniuros (7%), y en menor medida por los telururos (2%) y los elementos nativos (1%). La mineralogía secundaria, en este tipo de cromititas, está dominada por las aleaciones (31%), los telururos (21%) y los minerales con arsénico (19% de sulfoarseniuros y 17% de arseniuros),

seguidos por los sulfuros (7%), los óxidos (3%), los antimonuros (1%) y metales nobles (1%) entre los que se incluyen el oro y la plata (Figura 1.13).

Estas diferencias en la tipología de los MGP entre las asociaciones primarias y secundarias en ambos tipos de cromititas sugiere la acción de mecanismos muy diversos durante las etapas postmagmáticas. A este respecto, se consideran básicamente dos posibles orígenes para las asociaciones de MGP secundarios: 1) fraccionamiento y/o removilización de EGP durante etapas magmáticas tardías, o 2) alteración de las asociaciones de MGP primarios en condiciones hidrotermales de alta temperatura, de serpentización y/o supergénica.

Los procesos de fraccionamiento y/o removilización de EGP en etapas magmáticas tardías generalmente implican la formación de nuevos minerales, diferentes a los que se forman en la etapa magmática. Como se observa en las Figuras 1.12 y 1.13, tanto en las cromititas podiformes como en las bandeadas, la mineralogía secundaria está dominada por minerales de Pt, Pd y Rh, las cuales se presentan en forma de arseniuros, antimonuros, sulfoarseniuros, sulfoantimonuros y telururos. Esto implica una concentración de los EGP más incompatibles (Pt, Pd y Rh) conjuntamente con elementos volátiles (p.ej. As, Sb, Te, S), en los fluidos residuales originados tras la cristalización de la cromita y los silicatos magmáticos. Estos fluidos residuales cargados de EGP y componentes volátiles, precipitan generalmente en fracturas de los cristales de cromita, o en intersticios de la matriz silicatada intergranular, formando minerales que desarrollan, frecuentemente, morfologías anhedrales y/o subhedrales (p.ej. Prichard et al., 1986; Prichard y Lord, 1994; Gervilla et al., 2002). Procesos similares que también implican la formación de este tipo de fases minerales de Pt, Pd y Rh secundarias, se asocian con la acción de fluidos generados durante la serpentización y/o el metamorfismo regional (Thalhammer et al., 1990; Malitch et al., 2001; 2002; 2003; Garuti et al., 2007; Proenza et al., 2008; El Ghorfi et al., 2008) o con fluidos meteóricos de muy baja temperatura en el ambiente supergénico (Augé y Legendre, 1994; Proenza et al., 2008). De acuerdo con estos autores, la formación de los minerales secundarios, está ligada a la adición de determinados elementos (p.ej. As, Sb, Sn, Te, Hg, Au, Ag, etc...) al sistema durante el proceso de alteración. Sin embargo, los procesos de alteración en condiciones hidrotermales, de serpentización o supergénica, no siempre implican la adición de elementos al sistema que conllevan la formación de nuevos minerales. Más bien, el proceso general implica la degradación de la mineralogía previa (principalmente sulfuros y sulfoarseniuros magmáticos) para dar lugar a minerales tales como aleaciones, óxidos y/o EGP nativos (Figuras 1.12 y 1.13). La formación de aleaciones y EGP nativos se interpreta como resultado de la pérdida de aniones (S, As...) durante la alteración (Stockman y Hlava, 1984; McElduff y Stumpfl, 1990; Nilsson, 1990; Torres-Ruiz et al., 1996; Garuti y Zaccarini, 1997; Zaccarini et al., 2005; Gervilla et al., 2005; Proenza et al., 2007; entre otros). La presencia de óxidos de EGP tiene su origen en un aumento de la fugacidad de oxígeno en el medio, también consecuencia de los procesos de serpentización tardíos o de alteración supergénica (Augé y Legendre, 1994; Krstic y Tarkian, 1997; Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1997; Garuti et al., 2007; Suárez et al., 2008).

## 1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

Tal y como se ha ilustrado en los apartados anteriores, uno de los principales focos de debate que tiene la comunidad científica que estudia los EGP

asociados a las mineralizaciones de cromita ofiolítica, es el origen de las diferentes asociaciones de MGP que se encuentran en las mismas. De particular interés son, los mecanismos formadores de los distintos MGP y su relación con la génesis de las cromititas durante la etapa magmática, así como los procesos postmagmáticos, normalmente de alteración, que forman nuevos minerales o modifican la mineralogía previa provocando la removilización y/o redistribución secundaria de los EGP. Son numerosos los trabajos publicados que tratan sobre esta temática. Sin embargo, la mayoría de los trabajos adolecen de un estudio sistemático y claro, que cuantifique la distribución de los diferentes tipos y asociaciones de MGP en relación con los diferentes procesos involucrados en la formación y evolución postmagmática de las cromititas. De manera muy frecuente, los trabajos que se realizan, se limitan a una mera descripción cualitativa de los diferentes tipos de MGP presentes en la cromitita; o en el caso de ser cuantitativos, no aportan datos acerca de la distribución de los MGP en relación con un estudio textural detallado. Así por tanto, un estudio conjunto cuantitativo de la distribución de los diferentes MGP y de las relaciones texturales de los mismos con otras inclusiones sólidas presentes en las cromititas (p.ej. minerales de metales base o silicatos), se revela como un instrumento necesario y eficaz, a la hora de soportar interpretaciones fiables en la temática en cuestión.

Con el objeto de abordar un estudio lo más completo posible, y de aportar interpretaciones con una visión más actualizada de la problemática anteriormente reseñada, en la presente Tesis Doctoral, se planteó como objetivo primordial estudiar los fenómenos arriba descritos a partir de estudios cuantitativos de la distribución de los MGP en relación con descripciones detalladas de tipo textural. Para esta finalidad, se seleccionó un grupo de complejos ofiolíticos, en los cuales se conocía la existencia de mineralizaciones de cromita portadoras de MGP. En esta selección se tuvo especial atención a que, la gama de procesos involucrados fuera lo más amplia posible y permitiera comparar diferentes asociaciones de MGP primarios y secundarios. Para ello se determinó estudiar: 1) mineralizaciones de cromita procedentes de complejos ofiolíticos en los cuales la alteración hubiese sido muy escasa, que permitiera estudiar los procesos magmáticos a partir de los cuales se generan tanto las cromititas como los MGP; 2) complejos ofiolíticos en los que los procesos de alteración hubiesen afectado de manera variable a las mineralizaciones de cromitita, que permitiesen estudiar los procesos de modificación de la mineralogía primaria y los mecanismos de transferencia de los EGP de unos minerales a otros. A este respecto, se seleccionaron muestras de cromititas procedentes de tres complejos ofiolíticos diferentes. Los procesos de alteración que afectaron a las cromititas de dichos complejos cubre el espectro de los procesos de alteración más frecuentemente aludidos: serpentización, alteración hidrotermal de alta temperatura y metamorfismo regional. Asimismo, el contexto y la edad de los diferentes complejos son diferentes, ocupando un rango de edades, que oscila desde el Paleozoico, hasta el Mesozoico y Cenozoico.

Como ejemplo de mineralizaciones de cromita serpentizadas se estudiaron muestras de cromititas procedentes del Distrito de Sagua de Tánamo, Cuba Oriental. Las cromititas de este distrito minero se encuentran en la Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa, y fueron afectadas al igual que las peridotitas que las encajan por fluidos derivados de la serpentización de fondo oceánico. Como ejemplo de mineralizaciones afectadas por procesos de alteración hidrotermal de alta temperatura, se estudiaron muestras de cromititas de la Isla de Ouen, que

pertenece al Complejo Ofiolítico de Nueva Caledonia, al Sur de la isla del mismo nombre. Por último, y como ejemplo de mineralizaciones de cromitita afectadas por procesos de metamorfismo regional, se han estudiado muestras de cromititas procedentes del Macizo Ultramáfico de Dobromirski (suroeste de Bulgaria). Este macizo es un cuerpo ultramáfico ofiolítico metamorfizado en facies de anfibolitas, que se localiza en el Sur del Macizo de los Rhodopes, un amplio macizo formado principalmente por rocas ígneas y metamórficas que se extiende por la zona más meridional de Bulgaria.

De manera sucinta, los principales objetivos de la presente Tesis Doctoral son:

- 1) Caracterizar un número suficientemente representativo de cromititas de diferentes complejos ofiolíticos en los cuales la gama de procesos tanto magmáticos como postmagmáticos sea lo más amplia posible.
- 2) Caracterizar los diferentes tipos, asociaciones y paragénesis de MGP y minerales asociados desde el punto de vista de su distribución, morfología, relaciones texturales y química mineral.
- 3) Plantear un mecanismo genético que integre los datos obtenidos a la luz de los procesos magmáticos que tienen lugar en el manto superior suboceánico y en la zona de transición manto superior-corteza oceánica.
- 4) Establecer un modelo de evolución postmagmática que implemente por un lado los efectos de la alteración en la composición de la cromita y por el otro en las asociaciones de MGP y minerales asociados.

### **1.3 ORDEN DE PRESENTACIÓN**

Esta Tesis Doctoral consta de 7 capítulos:

En el Capítulo 1, que sirve de introducción, se exponen los antecedentes y objetivos del estudio realizado, y se resume el contenido de los diferentes capítulos.

El Capítulo 2, expone los métodos utilizados para la consecución de los objetivos planteados en el trabajo. Se hace una descripción detallada del trabajo de gabinete, campo y laboratorio. A este último, que ha constituido uno de los aspectos fundamentales de la investigación, se le ha dedicado una atención preferente, dándose aquí instrucciones detalladas de los procedimientos utilizados para el análisis de los elementos del grupo del platino presentes en las cromititas, y para la localización y caracterización de las diferentes fases minerales de interés, así como su análisis cualitativo y cuantitativo.

El Capítulo 3, se concentra en la descripción de un grupo muy particular de MGP presentes en las zonas inalteradas de algunos de los cuerpos de cromitita estudiados. Los minerales que se describen son los disulfuros de Ru-Os que forman la serie de solución sólida laurita ( $\text{RuS}_2$ )–erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ). Estos

minerales son los minerales del grupo del platino más abundantes en las cromititas ofiolíticas. Como singularidad, los granos minerales que se describen, además de estar incluidos en zonas inalteradas de la cromita, muestran zonaciones químicas muy llamativas, y presentan pequeñas inclusiones de sulfuros de metales base. Se presentan también en este capítulo, a modo de complemento, una caracterización de granos del mismo tipo presentes en cromititas de otros complejos ofiolíticos descritos en la literatura. En la parte final del capítulo se discute un modelo para explicar el origen de la zonación de estos minerales en relación con la formación de los MGP primarios. El hecho de incluir este capítulo antes de describir las mineralizaciones de cromita estudiadas se debe a que la información suministrada por estos minerales nos permite modelizar, apoyados en conocidos modelos preexistentes, el origen de los MGP primarios y de las cromititas ofiolíticas. De este modo, el anteponer este capítulo al resto permite conocer de antemano como se forman los MGP durante los procesos magmáticos, que después serán afectados de manera diversa durante los procesos de alteración postmagmáticos.

El Capítulo 4, trata de los efectos de la alteración debidos a la serpentinización de fondo oceánico. En la parte inicial de este capítulo que se centra en los depósitos de cromita del distrito de Sagua de Tánamo, Cuba oriental, se describen las diferentes asociaciones de MGP presentes en las cromititas de los depósitos de cromita estudiados, haciendo mención especial, en forma de apartado separado del resto, a la mineralización de la Mina Caridad. Aunque la discusión sobre el origen de las cromititas y de las diferentes paragénesis de MGP en las mismas, se hace de forma conjunta con las otras minas del distrito, el hecho de introducir un apartado separado del resto a la hora de hacer la descripción de la Mina Caridad se debe a que esta mineralización de cromita presenta singularidades que la hacen única y muy diferente del resto de las que se encuentran en el distrito. Esta mineralización de cromita, contiene por sí sola una proporción de MGP que supera a la que presentan en conjunto todas las demás minas del distrito. Otra característica que la hace singular, es la gran cantidad de inclusiones de sulfuros de metales base que contiene en las zonas inalteradas de la cromitita, lo cual es muy inusual en cromititas ofiolíticas. En la parte final del capítulo se discute el origen de las diferentes asociaciones de MGP primarios, así como los efectos que tienen en las mismas, los procesos de serpentinización de fondo oceánico.

En el Capítulo 5 se describen las asociaciones de MGP y minerales de metales base en las cromititas de la zona de transición manto-corteza de la Isla de Ouen, Complejo Ofiolítico de Nueva Caledonia. Estas mineralizaciones de cromita contienen gran cantidad de MGP y su característica principal es que gran parte de los mismos tienen su origen en fluidos hidrotermales de alta temperatura generados posteriormente a la cristalización de la cromita y los silicatos magmáticos. La acción hidrotermal de alta temperatura, está acompañada posteriormente por la intervención de fluidos de menor temperatura derivados de la serpentinización, lo cuales también influyeron de manera decisiva en la modificación de las paragénesis previas y en la formación de paragénesis de MGP y MMB de baja temperatura. En la parte inicial del capítulo se describen las características morfológicas, texturales y químicas de las mineralizaciones de cromita y de las inclusiones sólidas (MGP y MMB) presentes en las mismas. En la parte final, se plantea un modelo que explica el origen de las mineralizaciones de cromita y de los diferentes MGP y fases asociadas que se encuentran en las mismas.

El Capítulo 6, sigue el mismo patrón descriptivo que el Capítulo 5, pero en este caso se centra en los efectos de la alteración debida al metamorfismo regional. El ejemplo que se describe son los depósitos de cromita del Macizo Ultramáfico de Dobromirski, en el Sur de Bulgaria. En este capítulo se discute de manera detallada cómo los procesos de alteración metamórfica afectan a las cromitas y qué influencia tienen tales procesos en las diferentes asociaciones de MGP y de MMB.

En el Capítulo 7, se presentan las conclusiones finales de la Tesis Doctoral. Este capítulo está redactado tanto en castellano como en inglés.

Esta Tesis Doctoral incluye, además cuatro apéndices en los cuales se detallan todos los aspectos que caracterizan a las mineralizaciones de cromita estudiadas, y los MGP y MMB que éstas portan. Los apéndices se presentan en formato digital y en archivos PDF redactados en inglés. El Apéndice 1 (Appendix 1), incluye una revisión exhaustiva de las cromitas ofiolíticas descritas en la literatura, en la cual se hace hincapié en la distribución de MGP primarios y secundarios. El Apéndice 2, (Appendix 2) incluye los aspectos que describen a los depósitos de cromita presentes en el distrito de Sagua de Tánamo descritos en el Capítulo 4. El Apéndice 3, (Appendix 3) caracteriza las mineralizaciones de cromita de la Isla de Ouen tratadas en el Capítulo 5. El Apéndice 4, (Appendix 4) se centra en la caracterización de los de cromita del Macizo Ultramáfico de Dobromirski detallados en el Capítulo 6.

El hecho de incluir un apartado de conclusiones y apéndices redactados en inglés se fundamenta en que es un requisito básico para optar al Doctorado con mención Europea "Doctor Europeus", modalidad de Doctorado por la cual se presenta la presente Tesis Doctoral.

---

<sup>(i)</sup> Datos obtenidos sobre una población de 2894 granos de 15 localidades (véase Apéndice 1). Las proporciones de minerales de ambos subgrupos de EGP están desvirtuadas debido a una abundancia muy notable de minerales secundarios de Pt en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Kraubath, Austria, [hasta 714 granos de esperrilita (PtAs<sub>2</sub>) de una población de 1377 granos de MGP descritos]. El origen de la notable abundancia de MGP en este macizo se debe a que para el estudio de las cromitas que contiene el mismo se utilizaron técnicas de separación mineral no aplicadas en los demás yacimientos de cromita que se describen.

<sup>(ii)</sup> Datos obtenidos de una población de 493 granos de 5 localidades (véase Apéndice 1).





## *Capítulo 2*

# **Metodología**

### **2.1 REVISIÓN DE LA LITERATURA**

El comienzo de esta investigación se realizó con una revisión exhaustiva de los trabajos publicados en la literatura, con el objetivo de conocer cual era el estado del conocimiento y la problemática existente sobre el tema en cuestión, y en las diferentes zonas de estudio. Un problema que se planteó en esta fase de la investigación fue que en algunas de las áreas objeto de estudio, los trabajos científicos son inexistentes, no son de dominio público o no están publicados ni en castellano ni en inglés. En el caso del Distrito de Sagua de Tánamo, se tomaron como referencia de partida la Tesis Doctoral realizada por Proenza (1998), y los artículos científicos realizados por Proenza et al. (1998a; 1998b; 1999a; 1999b; 1999c; 2002; 2003a; 2003b y 2004) y Gervilla et al. (2005). En el caso de la Isla de Ouen, el único trabajo de acceso público que existe es la cartografía geológica realizada por el servicio geológico francés. Para solventar este problema se contó con la ayuda del Dr. Thierry Augé, Director de la unidad de Metalogenia y Síntesis mineral del Servicio de Recursos Minerales del BRGM (Bureau des Recherches Géologiques et Minières), Orléans, Francia; quien facilitó un informe interno de exploración minera realizado por dicha unidad en la Isla de Ouen en el año 2002. La mayoría de los trabajos existentes acerca de la Geología y las mineralizaciones de cromitas presentes en el Macizo Ultramáfico de Dobromirski están publicados en búlgaro, siendo muy pocos los trabajos publicados en inglés. Para la traducción de estos textos, se contó con la ayuda

del Dr. Thomas Kerestedjian, perteneciente al Instituto de Geología de la Academia de Ciencias de Bulgaria.

## **2.2 TRABAJO DE CAMPO**

### **2.2.1. Distrito de Sagua de Tánamo**

El estudio de los depósitos de este distrito minero se realizó sobre un grupo de muestras cedidas por los Drs. Fernando Gervilla y Joaquín A. Proenza. En total se han estudiado muestras de cromitas de 10 de los 35 depósitos de cromita del distrito minero (Murashko y Lavandero, 1989; Proenza et al., 1998a; 1999b, 2003b; Gervilla et al., 2005). Durante la campaña de campo realizada para esta Tesis Doctoral se intensificó el muestreo de dos de las Minas estudiadas por Gervilla et al. (2005) (minas Monte Bueno y Caridad). Asimismo, se estudiaron dos nuevos depósitos de cromita (minas Tres Amigos y Demajagua) cuya caracterización se describe por primera vez. En todos los casos, el muestreo realizado se guió por criterios de tipo textural y/o espacial. La metodología de muestreo se describe detalladamente en la Tesis Doctoral de Proenza (1998) y en los trabajos de Proenza et al. (1998a; 1998b; 1999a; 1999b; 1999c; 2003) y Gervilla et al. (2005).

### **2.2.2. Isla de Ouen**

Para el estudio de las mineralizaciones de cromita de la Isla de Ouen, se ha contado con un grupo de muestras cedidas por el Dr. Thierry Augé y con la información geológica suministrada por este mismo investigador. La metodología seguida en el muestreo consistió en la toma de muestras de tres mineralizaciones "in situ" usando trincheras de exploración. Esta metodología se describe detalladamente en el trabajo de Augé et al. (2002).

### **2.2.3. Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi**

Al inicio de este trabajo de investigación, existían pocos trabajos previos sobre la Geología y las mineralizaciones de cromita del macizo de Dobromirtsi. La nomenclatura utilizada en algunos de estos trabajos para la descripción de las rocas ultramáficas está actualmente en desuso; así mismo, la carencia de una cartografía geológica de detalle, donde se especificase de manera clara la localización de los indicios de cromita existentes, planteó la necesidad de realizar varias campañas de campo. En dichas campañas, además de la localización, identificación y muestreo de los cuerpos de cromita de mayor interés, se realizó un reconocimiento de las rocas ultramáficas, que contiene el macizo, con especial énfasis en las rocas encajantes de las mineralizaciones.

Durante las campañas de campo, se realizaron reconocimientos "in situ" de las rocas del macizo y se tomaron medidas de la orientación de las diferentes fábricas observables a lo largo de cuatro cortes: dos Este-Oeste, y dos Norte-Sur. Estas medidas incluyen la orientación de las foliaciones de las peridotitas (harzburgitas y dunitas), la orientación de las capas de piroxenitas y la estimación de la morfología y orientación de los cuerpos de cromita a partir de las antiguas labores mineras. Asimismo, se muestrearon 10 indicios de cromita, distribuidos a lo largo de todo el macizo, así como algunas rocas de caja, con el

objetivo de estimar el grado de alteración y/o metamorfismo de las mismas. La densidad del muestreo ha sido muy desigual, de unas zonas a otras y ha estado determinada, sobre todo, por la distribución espacial y calidad de los afloramientos de las mineralizaciones. Solo se ha tenido acceso directo, y se han podido tomar muestras "in situ", en los cuerpos de cromititas de los indicios D5 y D7, así como en las zonas de contacto entre la cromitita y la dunita encajante de los indicios D1 y D3. En el resto de los indicios estudiados, las antiguas labores mineras se encuentran abandonadas (indicios D3, D4 y D8), hundidas (indicios D2, D6, D9 y D10) o inundadas (indicio D1). La búsqueda y selección de muestras se ha realizado estadísticamente sobre los ejemplares encontrados en las antiguas zonas de apilamiento mineral y escombreras anexas a las galerías y pozos de laboreo minero.

## **2.3 TRABAJO DE LABORATORIO**

### ***2.3.1. Microscopía de luz reflejada y transmitida***

Se han estudiado un total de 115 secciones delgado-pulidas mediante luz reflejada y transmitida con el objetivo de caracterizar las asociaciones minerales y texturas de las menas. De entre estas secciones pulidas, 41 de diez depósitos de cromita del Distrito de Sagua de Tánamo, 13 de tres indicios de cromita de la Isla de Ouen, y 61 de diez indicios de cromita del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi.

Para la localización de los MGP y los MMB se utilizaron varios microscopios de luz reflejada y transmitida. Para el estudio de las secciones pulidas del Distrito de Sagua de Tánamo y del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi se utilizó un microscopio binocular de luz transmitida, con aumentos de 4x, 16x, y 40x, modelo KYOWA®; y para la obtención de microfotografías se utilizó un microscopio binocular Olympus® modelo BX-60 equipado con una cámara digital Olympus DP-10 y un software DP-soft Olympus® de captura de imágenes, ambos pertenecientes al laboratorio de óptica de luz reflejada del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Para la investigación de las secciones pulidas de las cromititas de la Isla de Ouen se utilizaron dos microscopios binoculares de luz transmitida y reflejada, con aumentos de 5x, 10x, 20x y 50x, modelo Leica®; y para la obtención de microfotografías se utilizó uno de los microscopios equipado con una cámara digital Leica DFC320 y un software Leica Image Manager® de captura de imágenes, ambos pertenecientes al Departamento de Caracterización y Síntesis Mineral, del Servicio de Recursos Minerales del BRGM, Orléans, Francia.

### ***2.3.2. Microscopía electrónica de barrido***

Esta técnica ha permitido la caracterización química preliminar de los MGP y de las fases asociadas, una vez localizadas e identificadas en láminas delgado-pulidas mediante microscopía de luz reflejada.

La caracterización de los MGP y MMB se realizó mediante análisis cualitativo usando espectrómetros de dispersión de energía (EDS) y un tiempo de contaje medio de 35 segundos. Así mismo, el estudio mediante microscopía electrónica de barrido permitió obtener microfotografías de electrones retrodispersados y de

electrones secundarios de granos minerales de tamaños inferiores, incluso, a 1 micrómetro (1  $\mu\text{m}$ ), así como el estudio de zonaciones químicas en tales minerales. Este estudio se llevó a cabo utilizando tres equipos diferentes: un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Zeiss® DSM 950 equipado con un sistema EDX y acoplado a un ordenador con software link XQ-2000 perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada; un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) modelo Leo Gemini® 1530 equipado con un detector EDX acoplado a un ordenador con software link pentafet Oxford perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada; y un microscopio electrónico de barrido modo ambiental (ESEM) modelo Philips Quanta 400 con un detector EDX acoplado a un ordenador con software EDAX, perteneciente al Centro Andaluz de Medio Ambiente, de la Universidad de Granada-Junta de Andalucía.

### 2.3.3. Microsonda electrónica

El análisis cuantitativo de las fases previamente identificadas con el SEM, FESEM y ESEM se llevó a cabo con dos microsondas CAMECA SX50; una perteneciente a los Serveis Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, y otra al Laboratorio de Caracterización Mineral perteneciente al BRGM, Orléans, Francia. En ambos casos las condiciones de trabajo utilizadas fueron: voltaje de aceleración de 20 kV, corriente de sonda sobre la muestra de 15-20 nA y diámetro del haz incidente de 2  $\mu\text{m}$ .

Durante el proceso analítico, realizado en los Serveis Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, se usaron tres rutinas diferentes. En la primera, confeccionada para los análisis de los minerales del grupo del platino, se midieron las siguientes líneas espectrales:  $K\alpha$  del S y Cr,  $L\alpha$  del Ru y Rh y  $L\beta$  del Pd (medidas en un cristal PET);  $K\alpha$  del Fe, Co, Ni, Cu, y  $L\alpha$  del Os, Ir y Pt (medidas en un cristal LIF), y la  $L\beta$  del As (medida en un cristal TAP). Se corrigieron las siguientes interferencias  $\text{Ir}L\alpha \rightarrow \text{Cu}K\alpha$ ,  $\text{Ru}L\beta \rightarrow \text{Rh}L\alpha$ ,  $\text{Cu}K\beta \rightarrow \text{Os}L\alpha$ . En la segunda rutina, diseñada para el análisis de los sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros de metales base, se midieron las siguientes líneas espectrales:  $K\alpha$  del S y Cr y  $L\alpha$  del Te (medidas en un cristal PET),  $K\alpha$  del Fe, Co, Ni, Cu, y Se (medidas en un cristal LIF), y  $L\beta$  del As (medida en un cristal TAP). En la tercera rutina, diseñada para el análisis de las cromitas, las líneas utilizadas fueron la  $K\alpha$  del Na, Mg, Al, Si (medidas en un cristal PET), la  $K\alpha$  del K, Ca, Ti, Cr y Mn (medidas en un cristal PET), y la  $K\alpha$  del Fe, Ni y Zn (medidas en un cristal LIF). Los estándares utilizados para el análisis de los minerales del grupo del platino, y de los sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros de metales base, fueron metales del grupo del platino puros (Pt, Ir, Os, Ru, Rh),  $\text{FeS}_2$  (Fe y S), Co metálico (Co), Te metálico (Te), NiO (Ni),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr),  $\text{CuFeS}_2$  (Cu),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Se), y GaAs (As). Para los análisis de cromita los estándares utilizados fueron ortoclasa (Si, Al, K),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe), periclusa (Mg), wollastonita (Ca), rodonita (Mn), NiO (Ni), rutilo (Ti), albita (Na) y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr).

Durante el proceso analítico, realizado en el Laboratorio de Análisis y Caracterización Mineral del BRGM, Orléans, Francia, se usaron dos rutinas diferentes: una para los minerales del grupo del platino y metales base, y otra para la cromita. En la primera, se midieron las siguientes líneas espectrales:  $K\alpha$  del S, Fe, Ni, Co, Cu y Cr;  $L\alpha$  del Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt y Te; y la  $L\beta$  del As, Sb y Hg. Se corrigieron las siguientes interferencias  $\text{Ir}L\alpha \rightarrow \text{Cu}K\alpha$ ,  $\text{Ru}L\beta \rightarrow \text{Rh}L\alpha$ ,  $\text{Cu}$

$K\beta \rightarrow OsL\alpha$ . Para el análisis de la cromita se utilizaron las líneas  $K\alpha$  del Na, Mg, Al, Si, la  $K\alpha$  del K, Ca, Ti, Cr y Mn, y la  $K\alpha$  del Fe, Ni y Zn. Los estándares utilizados para el análisis de los minerales del grupo del platino, y de los sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros de metales base, fueron metales del grupo del platino puros (Pt, Ir, Os, Ru, Rh),  $FeS_2$  (Fe y S), Co metálico (Co), Te metálico (Te), NiO (Ni),  $Cr_2O_3$  (Cr),  $CuFeS_2$  (Cu), y GaAs (As),  $Sb_2S_3$  (Sb) y HgS (Hg). Para los análisis de cromita los estándares utilizados fueron ortoclasa (Si, Al, K),  $Fe_2O_3$  (Fe), periclasa (Mg), wollastonita (Ca), rodonita (Mn), NiO (Ni), rutilo (Ti), albita (Na) y  $Cr_2O_3$  (Cr).

El análisis del contenido en Cr en los minerales incluidos en la cromita, es un indicador de la calidad de los análisis realizados. Debido al pequeño tamaño de los minerales del grupo del platino y los minerales de metales base, los contenidos totales de los análisis muestran concentraciones significativas de Cr y Fe. Esto obliga a realizar una corrección de los resultados ya que, en los minerales analizados, el Cr está ausente y el Fe se presenta en concentraciones muy variables. Las concentraciones de Cr y parte de las de Fe que se registran en los análisis, por tanto, se deben a los efectos de fluorescencia, o de emisión directa de rayos X de la cromita, en la cual estos minerales se encuentran incluidos. Por ello, y para corregir este efecto, de partida, se discriminaron aquellos análisis con un contenido de Cr mayor al 3% en peso. Para corregir el Fe se ha utilizado el método propuesto por Augé (1988), considerando que, en el mineral analizado, la relación Fe/Cr es constante, e idéntica a la de la cromita encajante. Para simplificar los cálculos, en el presente trabajo se ha utilizado la misma relación Fe/Cr para todos los minerales incluidos en la misma muestra, teniendo en cuenta las variaciones de la composición de la cromita debidas a la alteración. Una vez realizada la corrección de Cr y Fe, se calculó la composición de estos minerales en porcentaje atómico a partir del porcentaje en peso recalculado a 100%.

El cálculo de la fórmula estructural de los MGP y los MMB se llevó a cabo de diferente forma atendiendo a la tipología del mineral en cuestión. En la mayoría de los minerales reconocidos el cálculo de la fórmula estructural se llevó a cabo considerando solamente aquellos elementos que pueden entrar a formar parte de la estructura del mineral. Para ello se recalculó la suma de los elementos considerados a 100% atómico. Y de ahí, se calculó la fórmula en átomos por fórmula unidad. En algunos casos especiales, como por ejemplo en los sulfuros de EGP y/o metales base, para el cálculo de la fórmula estructural, se consideraron todos los elementos incluidos en la rutina analítica.

Otro aspecto que se ha tenido en cuenta como criterio de calidad de los análisis, ha sido el contenido total del análisis. En este trabajo se han descartado aquellos análisis cuya suma total de elementos es inferior al 98% y superior al 102% en peso. No obstante, algunas de las especies minerales que muestran totales analíticos inferiores a 98% se han tenido en cuenta a la hora de la interpretación. El origen de sus bajos contenidos se deben tanto a problemas analíticos inherentes a estos minerales (p.ej. aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu) o de metales base; Tolstykh et al., 2004; Bai et al., 2000), porosidad interna de los granos (p.ej. óxidos de EGP; Augé y Legendre, 1994), y en parte la alteración de los propios minerales (p.ej. sulfuros o sulfoarseniuros alterados; Garuti y Zaccarini, 1997) y/o la oxidación parcial del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  debido a la alteración.

En el caso de los óxidos de EGP la caracterización ha sido muy singular. Los totales analíticos de estos minerales oscilan entre el 60% y el 95% en peso total. Estos bajos totales analíticos pueden deberse a varios factores anteriormente descritos entre los que cabe destacar: porosidad de los granos u oxidación del Fe. En los óxidos de EGP los bajos totales analíticos son, unidos a su menor reflectividad en luz reflejada, criterios que los distinguen de las aleaciones y sulfuros. Otra característica que los distinguen de las aleaciones es una textura interna granulada de aspecto rugoso que resulta en zonas de diferente reflectividad resultando en una heterogeneidad de la misma a lo largo de toda la superficie del grano, así como en ocasiones, la presencia de fracturas radiales. Debido al pequeño tamaño que tienen los granos los análisis cuantitativos que se realizan con microsonda electrónica muestran una fuerte presencia de oxígeno (y de otros elementos como Al o Mg) resultado de los efectos de fluorescencia de la cromita y/o de los silicatos que los albergan. Aunque en algunos de los análisis realizados a los óxidos de EGP se midieron y detectaron bajas cantidades de elementos tales como el Al o el Mg, en la mayoría de los análisis realizados a estos MGP, tales elementos no se analizaron. De forma tentativa se podría considerar que los bajos totales analíticos en estos óxidos de EGP, podría ser resultado de no haber analizado el oxígeno. Sin embargo, a diferencia del Cr y del Fe, elementos que están ausentes o en baja proporción en los MGP, el oxígeno en los óxidos de EGP se presenta en contenidos extremadamente variables, llegando en ocasiones a ser mayor, que aquel que muestran los silicatos encajantes (Augé y Legendre, 1994; Garuti y Zaccarini, 1997; Uysal et al., 2008; Suárez et al., 2008). Por ello, para ser cautos, y no cometer errores en la interpretación, no se ha realizado ningún tipo de corrección para el oxígeno como la que se realizó para el Cr o el Fe. A este respecto, en este trabajo, las diferentes especies de óxidos se distinguirán sobre la base de sus variaciones en los contenidos de los diferentes EGP y metales base.

En ocasiones, los MGP están incluidos en o adyacentes a otros MGP de mayor tamaño o MMB; por ello, el mineral incluido muestra una fuerte influencia del mineral anfitrión o adyacente. En estos casos se ha restado al análisis obtenido la composición (en porcentaje en peso tras las correcciones de Cr y Fe oportunas) la del mineral anfitrión o adyacente. Posteriormente se ha recalculado a 100 el porcentaje en peso y se ha seguido el mismo procedimiento descrito anteriormente para calcular el porcentaje atómico y la fórmula estructural.

## **2.4 ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LAS INCLUSIONES EN LAS CROMITITAS**

Habitualmente, el tratamiento estadístico de las inclusiones metálicas (MGP y MMB) en las cromititas se realiza exclusivamente a partir de las variaciones en las frecuencias absolutas (numero de granos identificados) o relativas (porcentaje de granos identificados). Sin embargo, ese tipo de estudio basado en la presencia o ausencia del mineral en cuestión carece de dimensionalidad (véase Apéndice 1). Así por ejemplo, la presencia de una fase mineral en una determinada posición textural (p.ej. cromita inalterada) cuyo tamaño es igual o superior al de varios cristales de menor tamaño de esa misma fase localizados en una posición textural diferente (p.ej. cromita alterada), no permite hacer una valoración real de la proporción o "riqueza" mineral existente. En el presente trabajo el estudio de la distribución o variación en las proporciones de estas inclusiones sólidas, se ha realizado no solo a partir de parámetros adimensionales, sino también utilizando un parámetro dimensional. En este

caso, el parámetro dimensional que se ha utilizado es el tamaño de los granos expresados en forma de área o superficie. Este último se pondera con la frecuencia absoluta (número de granos identificados de la fase que tienen el mismo área o superficie) obteniendo un parámetro que aquí se define como “área ponderada”. A partir de este último parámetro se calculan las frecuencias relativas o proporciones de cada uno de los minerales existentes en cada indicio de cromita estudiado y en cada una de las posiciones texturales en las cuales se encuentran.

Con objeto de obtener las frecuencias absolutas de cada fase mineral (número de granos minerales) y el área de cada grano, se estudiaron detalladamente mediante las técnicas anteriormente reseñadas (microscopía óptica de luz reflejada y electrónica de barrido) cada una de las muestras de cromitita procedentes de los tres complejos ofiolíticos estudiados. Debido a que normalmente los MGP son muy escasos en las cromititas, y que estos han sido el objetivo primordial del presente trabajo, todas las muestras fueron exhaustivamente estudiadas, para localizar el máximo número posible de ellos. En el caso de los minerales de metales base se observó que estos se presentaban en mayor proporción de lo que inicialmente era esperable. Por ello y con el objeto de estudiarlos también en algunas de las muestras con mayor contenido en estos minerales, se seleccionaron diferentes zonas en cada una de las muestras. Estas áreas de igual tamaño (1 x 1 cm), se seleccionaron al azar, teniendo siempre la precaución de que dichas áreas incluyesen el máximo número de granos minerales posibles, y que estos estuviesen incluidos en diferentes posiciones texturales. Una vez localizadas e identificadas las fases minerales de interés, se procedió a realizar microfotografías de cada una de ellas. Las imágenes capturadas con SEM, ESEM y FESEM, permitieron la medida de los parámetros de longitud y anchura de cada grano mineral.

El cálculo del área, fue una cuestión a resolver a la hora de poder comparar unos granos con otros, ya que los granos minerales en las muestras de cromititas muestran una gran variabilidad morfológica (desde poligonales a irregulares). Este problema se solventó aproximando el área del grano al de una figura geométrica conocida. La aplicación de la teoría de propagación de errores (Burbano et al., 2007) para las diferentes figuras que más se aproximan a la forma que presentan los granos (rectángulo y elipse), nos ha determinado que el mínimo error relativo se comete (asumiendo que el error sistemático de la media es de  $\pm 1\mu\text{m}$ ) cuando la superficie del mineral se aproxima al área de un rectángulo (Figura 2.1), de modo que el área de cada grano se calculó asumiendo que su forma era la de un rectángulo.

$F = (x, y, z); \Delta x, \Delta y, \Delta z$  son conocidas

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z$$

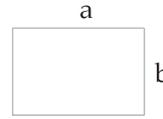
*Si rectángulo*

$$S = a \cdot b$$

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial S}{\partial b} \Delta b$$

$$\Delta S = b \cdot \Delta a + a \cdot \Delta b$$

$$\text{Error relativo} = \frac{\Delta S}{S} \cdot 100 = 24,3 \%$$



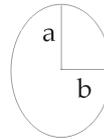
*Si elipse*

$$S = \pi \cdot a \cdot b$$

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial r} \Delta r$$

$$\Delta S = 2 \pi r \cdot \Delta r$$

$$\text{Error relativo} = \frac{\Delta S}{S} \cdot 100 = 24,5 \%$$



**Figura 2.1.** Calculo de errores para dos figuras geométricas: un rectángulo y una elipse.  $F = (x, y, z)$ : función de variables  $x, y, z$ . Delta  $x$  (incremento de  $x$ ), Delta  $y$  (incremento de  $y$ ), Delta  $z$  (incremento de  $z$ ).  $S$ : superficie,  $a$ : largo,  $b$ : ancho,  $\pi$ : número pi,  $r$ : radio.  $\partial$  : derivada parcial.



### *Capítulo 3*

## **Génesis de los Minerales del Grupo del Platino Primarios en Cromititas Ofiolíticas**

### **3.1 ZONACIÓN DE CRISTALES DE LAURITA (RuS<sub>2</sub>)-ERLICHMANITA (Os<sub>2</sub>) EN CROMITITAS OFIOLÍTICAS**

En los yacimientos de cromita ofiolítica y en los de macizos de lherzolitas orogénicas, los cristales zonados de laurita (RuS<sub>2</sub>)-erlichmanita (OsS<sub>2</sub>) desarrollan patrones complejos oscilatorios formados por bandas alterantes de diferente espesor y/o composición, o patrones simples compuestos por dos individuos: núcleo + borde.

#### ***3.1.1. Cristales zonados de laurita-erlichmanita en cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo, del Macizo Ultramáfico de Dobromirski y de la Isla de Ouen***

Las muestras que contienen granos zonados de laurita-erlichmanita en cromita inalterada proceden de dos cuerpos de cromititas (minas Monte Bueno y Caridad) del distrito minero de Sagua de Tánamo, Cuba oriental (véase Capítulo 4), del indicio de cromita D1 del Macizo Ultramáfico de Dobromirski, Bulgaria

(véase Capítulo 6), y del inicio de cromita 2 de la Isla de Ouen, Nueva Caledonia (véase Capítulo 5). En estos cuerpos se han reconocido un total de 11 granos de laurita-erlichmanita zonados. Seis de los granos identificados proceden de la mina Monte Bueno, uno de la Mina Caridad, tres del Macizo Ultramáfico de Dobromirski y uno de la Isla de Ouen (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Descripción de los granos zonados de laurita-erlichmanita en las cromititas estudiadas

Indicio/Depósito	Localidad	Zonación composicional (núcleo-borde)	Mineral asociado	Patrón de Zonación	Figura
Monte Bueno	Sagua de Tánamo (Cuba)	Laurita/Os-laurita/laurita/irarsita/laurita		Oscilatorio	Fig. 3.1A
		Os-laurita/laurita/irarsita/laurita/irarsita		Oscilatorio	Fig. 3.1B
		Erlichmanita/laurita/erlichmanita		Oscilatorio	Fig. 3.1C
Caridad	Sagua de Tánamo (Cuba)	Os-laurita/laurita	Curproiridsita Mss-EGP Millerita Calcocita	Simple (inverso)	Fig. 3.3
Dobromirski	Rhodopes (Bulgaria)	Os-laurita/laurita		Simple (inverso)	Fig. 3.1D
		Os-laurita/laurita		Simple (inverso)	
		Os-laurita/laurita	Osmio	Oscilatorio	Fig. 3.1E
Ouen	Nueva Caledonia	Laurita/Os-laurita/laurita/Os-laurita		Oscilatorio	Fig. 3.1F

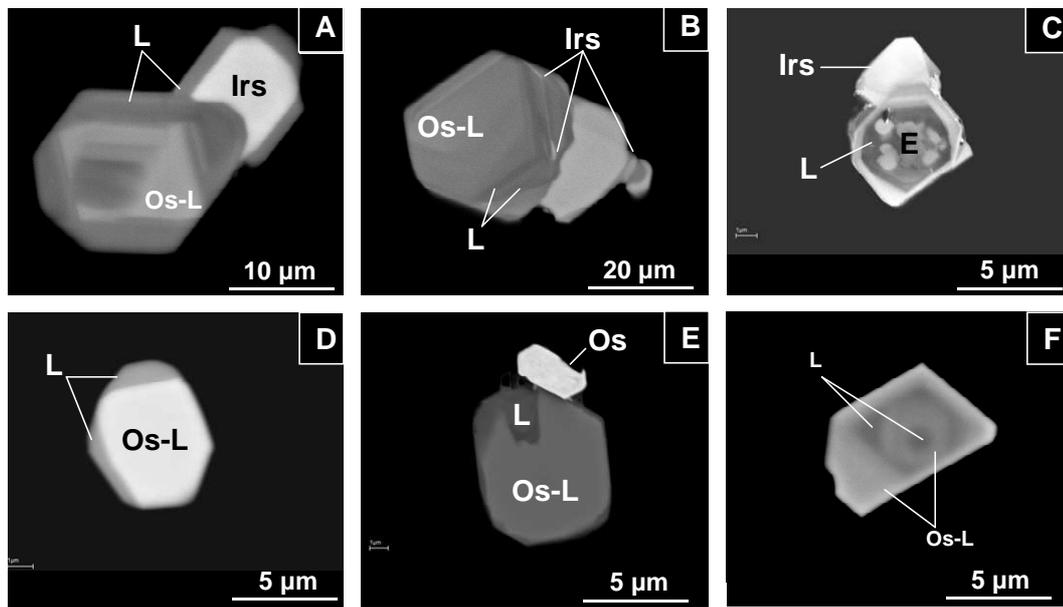
Los granos procedentes de la Mina Monte Bueno muestran una zonación oscilatoria compuesta por diferentes bandas alternantes de espesor y composición variable, paralelas según la dirección de crecimiento de las caras del cristal (Figuras 3.1A y 3.1B). La composición química se extiende dentro del rango que va desde la laurita pobre en Os, hasta la laurita rica en Os (Tabla 3.1; Figura 3.4). Estos granos muestran una estrecha relación entre la morfología cristalina de las diferentes zonas de los granos y la composición química de las mismas. Los hábitos octaédricos se asocian con las zonas ricas en Os, mientras que los hábitos cubo-octaédricos se asocian con las zonas de laurita pobre en Os. Otra característica específica de estos granos de laurita-erlichmanita zonados es que, en ocasiones, el crecimiento de la laurita se ve interrumpido por la presencia de cristales de irarsita. Estos últimos cristales se localizan, preferentemente, en las zonas de borde de los cristales de laurita-erlichmanita o en las esquinas de los mismos (Figuras 3.1A y 3.1B). El grano de la Figura 3.1C está constituido por un pequeño núcleo, formado por granos redondeados (o corroídos) de laurita rica en Os y erlichmanita, rodeado de bandas alterantes de laurita y erlichmanita. En la parte exterior del grano tiene asociado un cristal de irarsita.

Aunque el grano de laurita-erlichmanita zonado de la Mina Caridad muestra un patrón de zonación simple (Tabla 3.1; Figura 3.3), este presenta algunas características interesantes: 1) tanto el núcleo como el borde del grano están compuestos por finas bandas de composición y espesor variable; 2) el grano contiene pequeñas inclusiones subhedrales de sulfuros de Ni, Cu y Fe (millerita, calcocita y pentlandita) con morfología en forma de gota, que están alineados según las diferentes zonas de crecimiento del cristal de la laurita; 3) el cristal de laurita está intercrecido (parcialmente asimilado) con un mineral cuya composición se aproxima a una solución sólida monosulfurada que contiene EGP<sup>(i)</sup> asociado a un grano de cuproiridsita.

Dos de los granos zonados procedentes del Macizo Ultramáfico de Dobromirski muestran patrones de zonación simples (Tabla 3.1; Figura 3.1D)

mientras que el tercero muestra un patrón de zonación oscilatorio formado por un núcleo de laurita rica en Os, parcialmente corroído, con un borde recrecido por bandas de laurita pobre en Os. Las bandas pobres en Os crecen inicialmente adaptándose a la morfología irregular del núcleo y hacia las zonas más externas del grano culminan en caras cristalinas bien desarrolladas, dando un aspecto general idiomórfico al grano. El borde rico en Ru tiene un cristal de osmio adherido (Figura 3.1E).

El grano procedente de la Isla de Ouen (Figura 3.1F) muestra un patrón oscilatorio con un núcleo de morfología redondeada formado por una banda de laurita pobre en Os y otra de laurita rica en Os, envuelto por dos bandas alternantes de laurita pobre en Os y laurita rica en Os que hacia el exterior del grano dan aspecto idiomórfico.



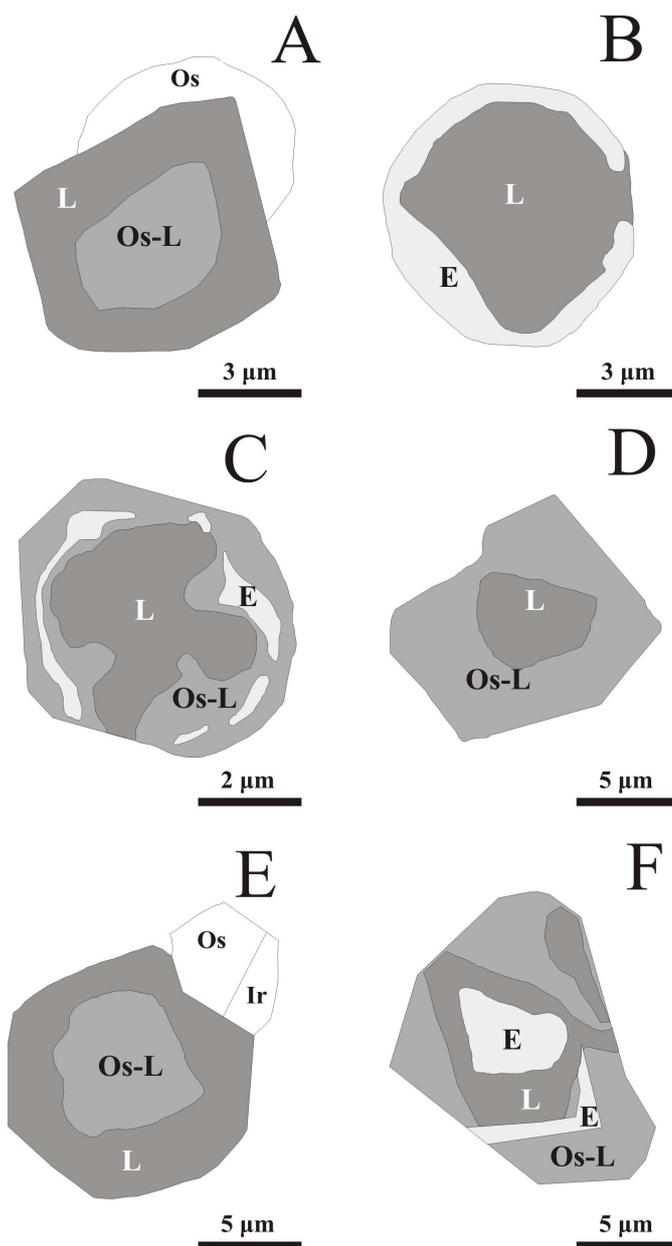
**Figura 3.1.** Imágenes de electrones retrodispersados de cristales de laurita zonados incluidos en cristales inalterados de cromita. **A, B y C.** Cristales zonados de laurita y Os-laurita de la Mina Monte Bueno. **D y E.** Cristales zonados de laurita y Os-laurita del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsti. **F.** Cristal con zonado oscilatorio de la Isla de Ouen. L: laurita, Os-L: laurita rica en osmio, Irs: irarsita Os: osmio.

### 3.1.2. Cristales zonados en cromititas de diferentes complejos ofiolíticos

También se han descrito cristales de laurita-erlichmanita zonados incluidos en cromita inalterada en cromititas ofiolíticas en Thetford Mines, Canadá (Corrivaux y Laflamme, 1990), Kempirsai, Kazakhstan (Melcher et al., 1997), Ray-Iz, Rusia (Garuti et al., 1999a), Nurali, Rusia (Zaccarini et al., 2004; Grieco et al., 2006), en otros distritos mineros del Cinturón ofiolítico Mayarí-Baracoa (Gervilla et al., 2005) y en el macizo Iherzolítico de Ojén, España (Torres-Ruiz et al., 1996; Gutiérrez-Narbona et al., 2003) (Tabla 3.2).

Los patrones de zonación que muestran los cristales de laurita-erlichmanita en los diferentes complejos ofiolíticos son muy variables. La mayoría de los

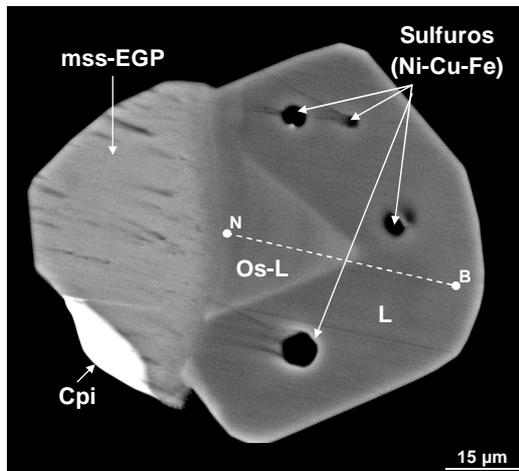
granos zonados descritos muestran patrones de zonación simples (e.j. Figuras 3.2A, B, D y E). No obstante, algunos granos, como los que se encuentran en Nurali (Grieco et al., 2006) muestran zonaciones oscilatorias (Figura 3.2C). Además de estos granos incluidos en cromita inalterada, Gervilla et al. (2005) describieron un grano zonado de laurita-erlichmanita en una fractura abierta en la cromita. Este grano tiene un núcleo parcialmente redondeado rodeado por zonas de composición y espesor variable (Figura 3.2F). A pesar de su posición textural, este grano no muestra ninguna evidencia de alteración tardía y su patrón de zonación se puede considerar primario.



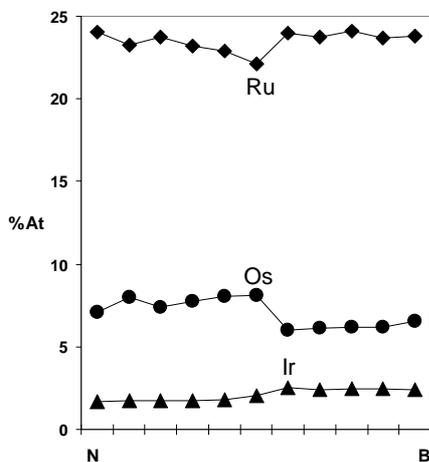
**Figura 3.2.** Ejemplos de cristales de laurita-erlichmanita zonados en cromititas de diferentes complejos ofiolíticos y de macizos ultramáficos de Iherzolitas orogénicas. **A.** Thetford Mines, Canadá (Bédard, 2002). **B.** Nurali, Urales meridionales, Rusia (Zaccarini et al., 2004). **C.** Nurali, Urales meridionales, Rusia (Grieco et al., 2006). **D** Ojén, España, (Gutiérrez-Narbona et al., 2003). **E.** Thetford Mines, Appalaches del Sur de Québec, Canadá (Corrivaux y Laflame, 1990). **F.** Mina Victoria, Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa, Cuba oriental (Gervilla et al., 2005).

**Tabla 3.2.** Descripción de los granos zonados de laurita-erlichmanita en las cromititas de la literatura.

Indicio/Depósito	Localidad	Zonación composicional (núcleo-borde)	Mineral Asociado	Patrón de Zonación	Figura	Referencia
Victoria	Mayarí (Cuba)	Erlichmanita/laurita/ Os-laurita		Oscilatorio	Fig. 3.2F	Gervilla et al. (2005)
Nurali	Urales meridionales (Rusia)	Laurita-erlichmanita		Simple (normal)	Fig. 3.2B	Zaccarini et al. (2004)
		Erlichmanita-laurita		Oscilatorio		
		Laurita-erlichmanita		Simple (normal)		
		Erlichmanita/Ru-erlichmanita		Simple (inverso)		
		Laurita/Os-laurita		Simple (normal)		
		Laurita/Os-laurita/ erlichmanita/laurita		Oscilatorio	Fig. 3.2C	Grieco et al. (2006)
Ojén	España	Os-laurita/laurita		Simple (inverso)		Torres-Ruiz et al. (1996)
		Laurita/Os-laurita		Simple (normal)		
		Os-laurita/laurita		Simple (inverso)	Fig. 3.2D	Gutiérrez-Narbona et al. (2003)
Ray-Iz	Urales Polares (Rusia)	Laurita/Os-laurita	Osmio	Simple (normal)	Fig. 3.4	Garuti et al. (1999a)
Thetford Mines	Canadá	Os-laurita/laurita	Os/Ir	Simple (inverso)	Fig. 3.2E	Corrivaux y Laflamme (1990)
		Os-laurita/laurita	Osmio	Simple (inverso)	Fig. 3.2A	Bédard (2002)
Kempirsai	Kazakhstan	Os-laurita/laurita		Simple (inverso)		Melcher et al. (1997)



**Figura 3.3.** Imagen de electrones retrodispersados del cristal de laurita zonado de la Mina Caridad y perfil composicional del mismo. N: núcleo, B: borde, Os-L: osmio-laurita, L: laurita, Cpi: cuproiridsita, mss-EGP: solución sólida monosulfurada rica en EGP.



### 3.2 VARIACIONES DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los análisis de la composición química de los granos de laurita-erlichmanita zonados procedentes del Distrito de Sagua de Tánamo, del Macizo Ultramáfico de Dobromirski, de otros complejos ofiolíticos y de macizos de Iherzolitas orogénicas, muestran que la zonación en estos minerales, se debe básicamente, a cambios en la relación Ru/(Ru+Os) (entre 0.99 y 0.27), y a variaciones menores del contenido de Ir (Figura 3.4).

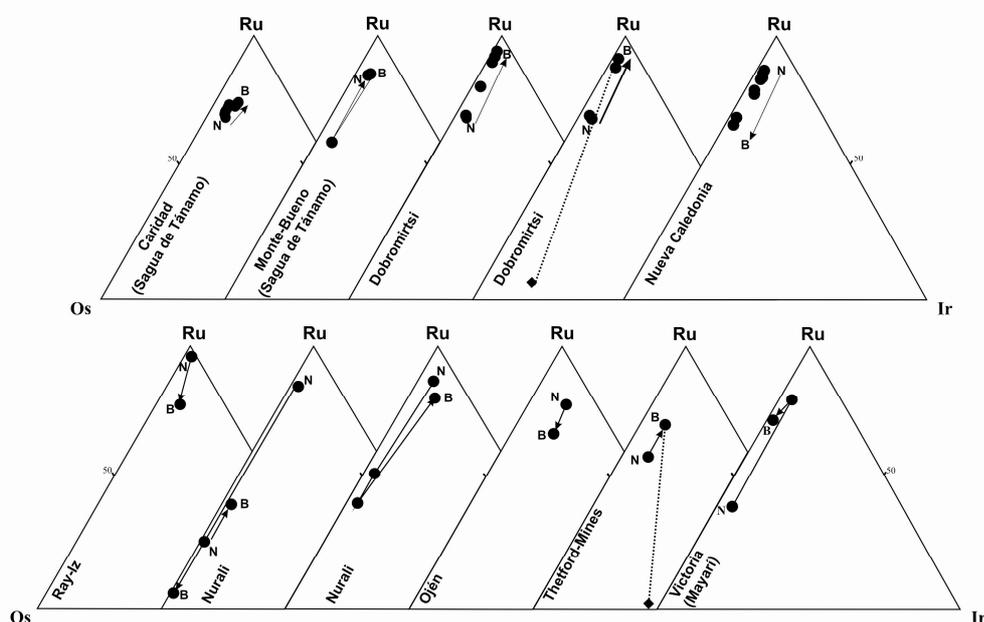
El único grano zonado de laurita-erlichmanita de la Mina Monte Bueno que ha podido ser analizado cuantitativamente (Figura 3.1A) está constituido por un núcleo de laurita pobre en Os [(Ru<sub>0.87</sub>Os<sub>0.11</sub>Ir<sub>0.05</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.03</sub>S<sub>1.97</sub>], envuelto por una zona de laurita rica en Os [(Ru<sub>0.61</sub>Os<sub>0.36</sub>Ir<sub>0.05</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.02</sub>S<sub>1.98</sub>], la cual está a su vez envuelta por un borde exterior de laurita pobre en Os [(Ru<sub>0.86</sub>Os<sub>0.10</sub>Ir<sub>0.04</sub>Rh<sub>0.03</sub>)<sub>1.03</sub>(S<sub>1.93</sub>As<sub>0.04</sub>)<sub>1.97</sub>] (Figura 3.4). El grano zonado que procede de la Mina Caridad (Figura 3.3) tiene un patrón de zonación simple. Este grano está formado por un núcleo de laurita ligeramente enriquecida en Os [(Ru<sub>0.66</sub>Os<sub>0.24</sub>Ir<sub>0.06</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>0.98</sub>S<sub>2.02</sub>] y un borde de laurita comparativamente más pobre en Os [(Ru<sub>0.72</sub>Os<sub>0.18</sub>Ir<sub>0.08</sub>Rh<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.01</sub>)<sub>0.99</sub>S<sub>2.01</sub>]. Es de remarcar, que en este último grano, mientras el contenido de Ru apenas varía a lo largo del perfil, el empobrecimiento en Os hacia la zona externa del grano, está acompañado por un ligero incremento en el contenido de Ir (Figuras 3.3 y 3.4). La composición del núcleo del grano zonado de la Mina Victoria descrito por Gervilla et al. (2005) es de erlichmanita rica en Ru [(Os<sub>0.55</sub>Ru<sub>0.41</sub>Ir<sub>0.05</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.02</sub>(S<sub>1.97</sub>As<sub>0.02</sub>)<sub>1.99</sub>], la banda que rodea al núcleo tiene una composición típica de laurita pobre en Os [(Ru<sub>0.87</sub>Os<sub>0.12</sub>Ir<sub>0.04</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.04</sub>(S<sub>1.92</sub>As<sub>0.04</sub>)<sub>1.96</sub>] y un borde de laurita rica en Os [(Ru<sub>0.74</sub>Os<sub>0.25</sub>Ir<sub>0.02</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.02</sub>(S<sub>1.94</sub>As<sub>0.04</sub>)<sub>1.98</sub>].

Los dos granos zonados procedentes del indicio de cromita D1 del Macizo Ultramáfico de Dobromirski muestran unas variaciones de la composición química muy similares (Figura 3.4). Ambos granos tienen núcleos de laurita rica en Os y bordes de laurita pobre en Os. En el grano de la Figura 3.1D, varía entre [(Ru<sub>0.69</sub>Os<sub>0.27</sub>Ir<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.03</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.02</sub>S<sub>1.98</sub>] (núcleo) y [(Ru<sub>0.91</sub>Os<sub>0.07</sub>Ir<sub>0.02</sub>)<sub>1.01</sub>S<sub>1.99</sub>] (borde). En el grano de la Figura 3.1E, varía entre [(Ru<sub>0.74</sub>Os<sub>0.22</sub>Ir<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.03</sub>)<sub>1.03</sub>S<sub>1.97</sub>] (núcleo) y [(Ru<sub>0.96</sub>Os<sub>0.05</sub>Ir<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>Rh<sub>0.01</sub>)<sub>1.06</sub>S<sub>1.94</sub>] (borde). El cristal de osmio adherido al borde exterior de laurita rica en Ru contiene de promedio un 78.91% en peso de Os, un 16.02% en peso de Ir y un 3.92% en peso de Ru.

El grano zonado de la Isla de Ouen muestra un patrón de zonación oscilatorio, con una tendencia de enriquecimiento progresivo en Os desde la zona central [(Ru<sub>0.84</sub>Os<sub>0.14</sub>Rh<sub>0.02</sub>Ir<sub>0.01</sub>)<sub>1.01</sub>S<sub>1.99</sub>] hasta el borde del grano [(Ru<sub>0.95</sub>Os<sub>0.05</sub>Rh<sub>0.02</sub>Ir<sub>0.01</sub>)<sub>1.02</sub>S<sub>1.98</sub>].

El rango de variación química que muestran los granos zonados de laurita-erlichmanita de las cromititas de otros complejos ofiolíticos y de macizos de Iherzolitas orogénicas se asemeja al de los granos descritos en este trabajo. Así se reconocen zonaciones composicionales de núcleo a borde en granos de laurita-erlichmanita de las cromititas de Ray-Iz [desde (Ru<sub>1.00</sub>Os<sub>0.02</sub>Ir<sub>0.03</sub>)<sub>1.05</sub>S<sub>1.95</sub> a (Ru<sub>0.72</sub>Os<sub>0.14</sub>Ir<sub>0.07</sub>Rh<sub>0.01</sub>Pt<sub>0.01</sub>)<sub>0.97</sub>S<sub>2.03</sub>; Garuti et al., 1999a], del Macizo de Ojén [desde (Ru<sub>0.71</sub>Ir<sub>0.12</sub>Rh<sub>0.10</sub>Os<sub>0.09</sub>)<sub>1.02</sub>(S<sub>1.79</sub>As<sub>0.219</sub>)<sub>1.98</sub> a (Ru<sub>0.59</sub>Os<sub>0.17</sub>Ir<sub>0.13</sub>Rh<sub>0.10</sub>)<sub>1.00</sub>(S<sub>1.80</sub>As<sub>0.20</sub>)<sub>2.00</sub>; Gutiérrez-Narbona et al., 2003], de Nurali [desde (Ru<sub>0.84</sub>Os<sub>0.13</sub>Ir<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.01</sub>)<sub>1.00</sub>S<sub>2.00</sub> a (Os<sub>0.90</sub>Ru<sub>0.07</sub>Ni<sub>0.04</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>1.03</sub>(S<sub>1.94</sub>As<sub>0.03</sub>)<sub>1.97</sub>, y desde

$(\text{Os}_{0.69}\text{Ru}_{0.26}\text{Ir}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.01})_{0.99}\text{S}_{2.01}$  a  $(\text{Os}_{0.54}\text{Ru}_{0.39}\text{Ir}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{0.99}\text{S}_{2.01}$ ; Zaccarini et al., 2004], de Theftford Mines [desde  $(\text{Ru}_{0.56}\text{Os}_{0.32}\text{Ir}_{0.08})_{0.96}\text{S}_{2.04}$  a  $(\text{Ru}_{0.62}\text{Os}_{0.20}\text{Ir}_{0.08})_{0.89}\text{S}_{2.11}$ ; Corrivaux y Laflamme, 1990]. En este último grano se encuentran sendos cristales de Iridio y Osmio (hasta un 61% en peso de Os, 37.4% en peso de Ir y 1.3% en peso de Ru; Figura 3.4) asociados al borde de laurita rica en Ru. Sin embargo, las variaciones químicas más significativas las presentan los granos de laurita-erlichmanita incluidos en las cromitas inalteradas de las cromititas de la ofiolita de Nurali (Grieco et al., 2006). Estos autores describen un grano zonado con un patrón oscilatorio compuesto por un núcleo de laurita pobre en Os  $[(\text{Ru}_{0.86}\text{Os}_{0.09}\text{Ir}_{0.04}\text{Rh}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}]$ , envuelto por zonas alternantes de laurita con un incremento progresivo del contenido en Os, llegando a alcanzar el campo composicional de la erlichmanita [hasta  $(\text{Os}_{0.63}\text{Ru}_{0.43}\text{Ir}_{0.04}\text{Rh}_{0.01})_{1.11}\text{S}_{1.89}]$ . El borde más exterior de este grano se enriquece de nuevo en Ru  $[(\text{Ru}_{0.72}\text{Os}_{0.33}\text{Ir}_{0.03}\text{Ni}_{0.01})_{1.10}\text{S}_{1.90}]$  (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Variaciones de la composición química (en porcentaje atómico) de los cristales zonados de laurita-erlichmanita estudiados en cromititas ofiolíticas y macizos de Iherzolitas orogénicas (círculos negros). Se representan a manera de comparación la composición de las aleaciones de osmio (rombos negros) asociadas (líneas punteadas) con los cristales de laurita-erlichmanita.

### 3.3 DISCUSIÓN

Actualmente, la mayoría de los investigadores aceptan que los MGP que se encuentran incluidos en los cristales inalterados de cromita tienen un origen primario o magmático (Legendre, 1982; Talkington et al., 1984; Stockman y Hlava, 1984; Augé, 1985; Prichard et al., 1986; Augé, 1988; Augé y Johan, 1988; Ferrario y Garuti, 1990; McElduff y Stumpfl, 1990; Talhammer et al., 1990; Torres-Ruiz et al., 1996; Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999a; Ahmed y Arai, 2003a; Gervilla et al., 2005; entre otros). La distribución heterogénea de los MGP en los cristales de cromita, sin una orientación particular en la cromita encajante, indica que estos minerales no derivan de la exsolución subsólida a baja temperatura de EGP originalmente disueltos a altas temperaturas en la cromita,

como han propuesto algunos investigadores (Gijbels et al., 1974; Naldrett y Cabri, 1976; Capobianco et al., 1994; Peach y Mathez, 1996). Las morfologías, frecuentemente euhedrales (Figuras 3.1, 3.2 y 3.3), más bien sugieren la cristalización a partir de fundidos y/o fluidos, y su posterior atrapamiento en estado sólido durante el crecimiento de la cromita (Talkington et al., 1984; Stockman y Hlava, 1984; Augé, 1985). Partiendo de esta premisa, se pueden considerar los granos de laurita-erlichmanita zonados incluidos en la cromita inalterada como primarios.

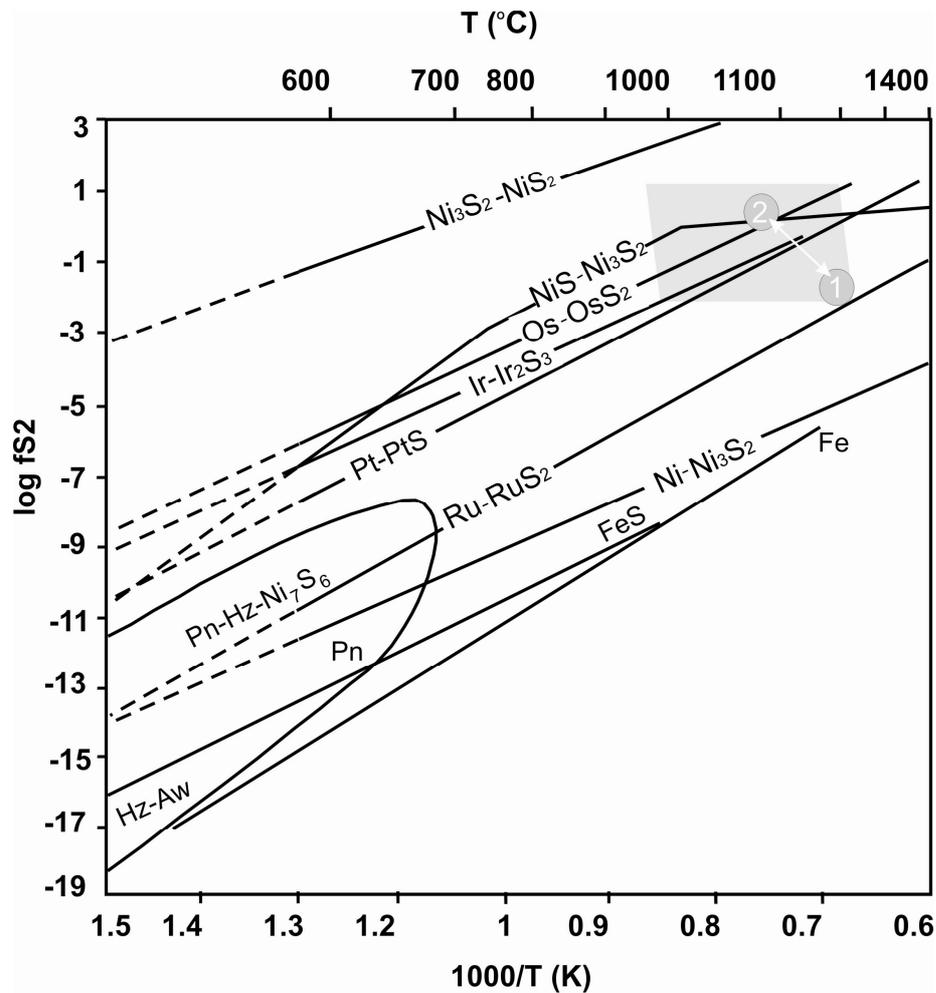
En las cromititas estudiadas y en aquellas de complejos ofiolíticos y de macizos de Iherzolitas orogénicas, se distinguen dos tipos de patrones básicos de zonación en los granos de laurita-erlichmanita primarios: 1) patrones de zonación simple (dos individuos: núcleo + borde) compuestos por granos con núcleos de laurita pobre en Os y bordes enriquecidos en Os (i.e. granos con núcleos de laurita y bordes de erlichmanita); o por núcleos de laurita rica en Os y bordes de laurita pobres en Os (i.e. granos con núcleos de erlichmanita y bordes de laurita); y 2) granos compuestos por complejos intercrecimientos de laurita pobre y/o rica en Os y/o erlichmanita (zonación oscilatoria). Ya que el contenido de Os aumenta en la laurita con el descenso de la temperatura y/o con el incremento de la fugacidad de azufre ( $fS_2$ ), y que este último parámetro aumenta con el descenso de la temperatura del fundido (Stockman y Hlava, 1984; Augé y Johan, 1988; Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999a), en este trabajo se ha denominado al primero de los tipos de zonación simple como “normal”, y al segundo como “inverso” (Tablas 3.1 y 3.2).

Una vez asumido el origen primario de estos granos zonados de laurita-erlichmanita, es necesario plantearse dos cuestiones importantes a la hora de entender la génesis de estas zonaciones: 1) ¿cómo la composición química y/o las condiciones termodinámicas pueden cambiar en el fundido parental para generar las diferentes zonaciones?; y 2) ¿porqué la zonación no desaparece debido a la difusión del Os y el Ru durante el proceso de enfriamiento?.

### **3.3.1. Origen de la zonación de los cristales de laurita-erlichmanita y su relación con el origen de los cuerpos de cromitita**

Los resultados experimentales indican que el Os, el Ir y el Ru pueden ser fraccionados hacia la cromita, y posteriormente ser exsueños de este óxido, en forma de inclusiones de MGP (Capobianco y Drake, 1990; Capobianco et al., 1994; Righter et al., 2004). Sin embargo, las observaciones empíricas realizadas por Tredoux et al. (1995), los análisis con LA-ICP-MS de Ballhaus y Sylvester (2000) y los datos experimentales recientes de Matveev y Ballhaus (2002), Sattari et al. (2002), Bockrath et al. (2004), Mungall (2005), Ballhaus et al. (2006) y Finnigan et al. (2008) demuestran que la concentración de Os, Ir y Ru en la cromita puede tener lugar debido al atrapamiento físico de clusters submicroscópicos de Os, Ir y Ru en estado metálico, junto con granos de aleaciones y/o sulfuros de EGP de mayor tamaño. La segregación de clusters de EGP en estado metálico, y de los MGP, a partir de un fundido, tiene lugar en respuesta a cambios en la  $fO_2$  y/o la  $fS_2$  y/o la temperatura (Stockman y Hlava, 1984; Amossé et al., 1990; 2000; Mungall, 2002; 2005; Finnigan et al., 2008). Así es de esperar que, en condiciones de enfriamiento de fundido el incremento subsecuente de la  $fS_2$ , los clusters metálicos y las aleaciones de Os, Ir y Ru, se formen primero, a alta temperatura y baja  $fS_2$ , y posteriormente a menor temperatura y/o  $fS_2$ , los sulfuros de estos elementos (Augé y Johan, 1988; Garuti

et al., 1999a). Sin embargo, Brenan y Andrews (2001) y Bockrath et al. (2004) han demostrado que las aleaciones de Os-Ir pueden cristalizar en equilibrio con laurita pobre en Os a temperaturas que varían entre los 1300°C y 1200°C, y fugacidades de azufre entre -2 y -1.3 log  $f_{S_2}$ . Estos resultados, están de acuerdo con los datos termodinámicos obtenidos por Stockman y Hlava (1984), Wood (1987), y Barin (1989), los cuales también han demostrado que la solubilidad del Os en la laurita aumenta con el descenso de la temperatura y/o incremento de la  $f_{S_2}$  (Figura 3.5).



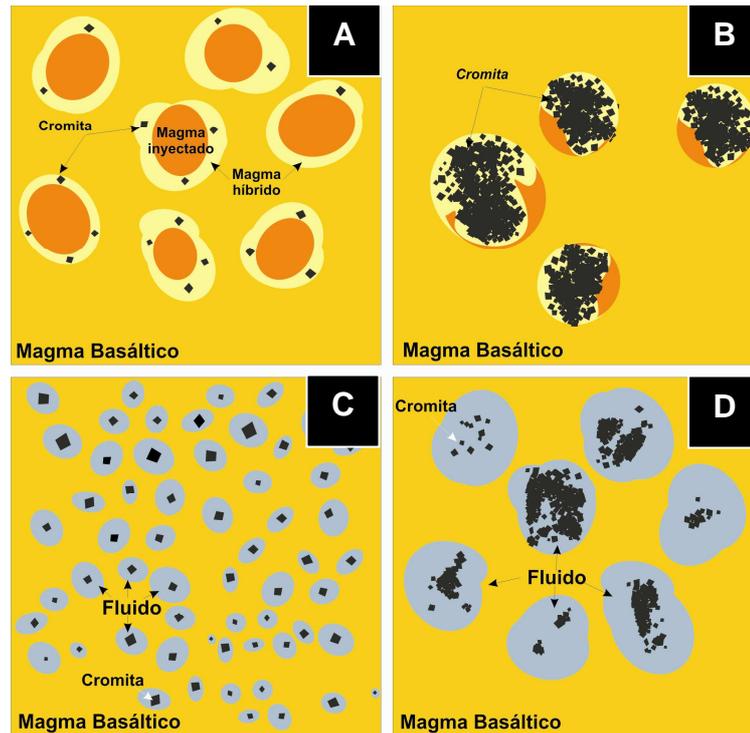
**Figura 3.5** . Curvas de equilibrio para sulfuros y metales de Ru, Ir, Os y Ni, en función de la fugacidad de azufre ( $f_{S_2}$ ) y temperatura ( $T$ ). Modificado de Stockman y Hlava (1984); Melcher et al. (1997); Garuti et al. (1999a) y Gutiérrez-Narbona et al. (2003). El campo gris claro indica la región de estabilidad de las fases magmáticas en las cromititas de los diferentes complejos ofiolíticos estudiados. Los círculos indican las condiciones de formación de la laurita rica en Ru (1) y la erlichmanita (2) en las cromititas de los diferentes complejos ofiolíticos estudiados.

Debido a que en un fundido basáltico, la fugacidad de azufre aumenta al disminuir la temperatura, los patrones de zonación “normal” en los granos de laurita-erlichmanita podrían interpretarse como un registro de cristalización fraccionada durante diferentes etapas de enfriamiento del fundido durante la formación del cuerpo de cromita (Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999a). Sin embargo, una disminución continua de la temperatura y/o incremento de la  $f_{S_2}$  en el fundido, no puede explicar, ni los patrones de zonación del tipo inverso, ni

los del tipo oscilatorio. Para explicar tales variaciones en la composición química (incluyendo incrementos en la concentración de arsénico en el fundido para formar irarsita), se necesita invocar a un mecanismo capaz de generar diferentes gradientes de la  $fS_2$  en el mismo espacio, con o sin cambios de la temperatura, antes de que los MGP sean atrapados por la cromita. Este tipo de gradientes pueden ser generados durante la cristalización de la cromita a partir de la mezcla de fundidos basálticos con diferente grado de diferenciación (Irvine, 1975; 1977; Arai y Yurimoto, 1994; Zhou et al., 1996; Ballhaus, 1998; Gervilla et al., 2005), o como resultado de la segregación de una fase fluida a partir de un fundido silicatado (Matveev y Ballhaus, 2002).

De acuerdo con Ballhaus (1998), la cristalización de la cromita tiene lugar a partir del fundido híbrido que se forma durante la mezcla (antes de la mezcla total) de dos fundidos basálticos con diferente grado de diferenciación y contenido en sílice, dentro de conductos o “cámaras magmáticas” que pueden formarse en el manto superior litosférico (Figura 3.6A). La hidrodinámica de la mezcla, entre los diferentes fundidos dentro del conducto, está influenciada, además de por la velocidad de inyección del fundido primitivo en el conducto, por los contrastes de temperatura, viscosidad, densidad y grado de polimerización de los diferentes fundidos involucrados (Campbell et al., 1983; Campbell y Turner, 1986). El fundido inyectado (fundido primitivo), formado a mayor presión y/o mayor profundidad, está menos polimerizado y más empobrecido en sílice, que el fundido residente en el conducto más evolucionado, polimerizado, rico en sílice y denso (Shaw, 1972; Bottinga y Weill, 1972; Ballhaus, 1998). El contraste de densidades (y/o temperaturas) provoca que el fundido inyectado dentro del conducto, al entrar en contacto con el fundido residente, se comporte como una pluma turbulenta (Naldrett y Gruenewaldt, 1989). La pluma turbulenta está, a su vez, formada (a menor escala) por multitud de “microplumas” resultantes de la interacción entre las gotas de fundido residente, del fundido inyectado y del fundido híbrido producto de la mezcla de los anteriores. La mezcla de pequeñas proporciones de fundido híbrido (en el cual cristaliza exclusivamente cromita), con gotas de fundido inyectado, provoca la formación de pequeñas células de convección. La unión de células de convección próximas, genera una micropluma que actúa durante un período muy corto de tiempo, en el cual los cristales de cromita (formados a expensas del fundido híbrido) pueden acumularse, coalescer y formar pequeños agregados (Ballhaus, 1998) (Figura 3.6B).

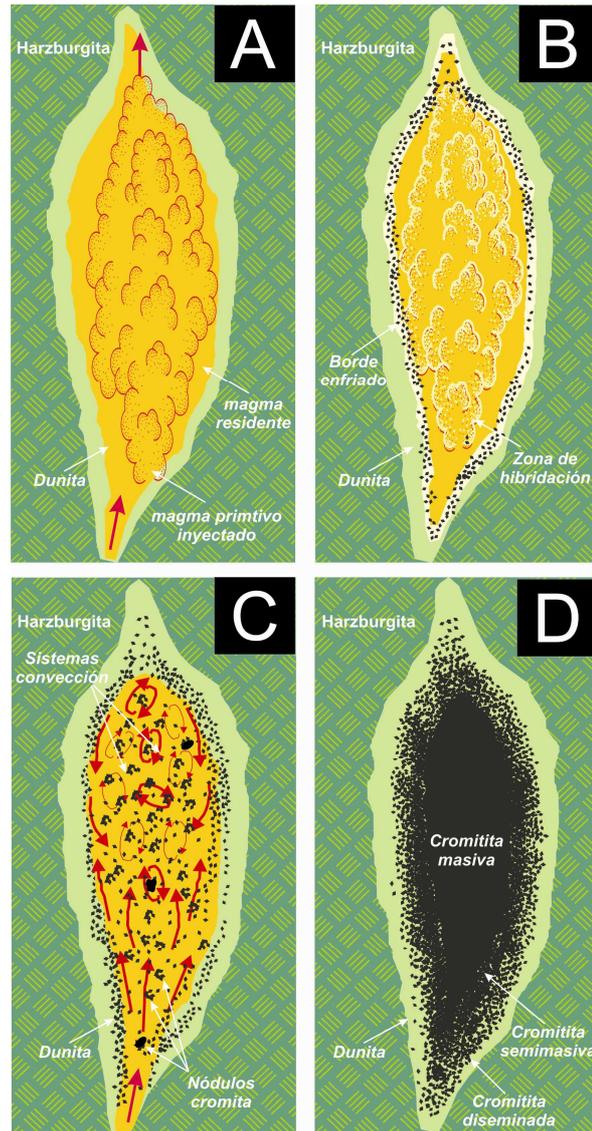
Según el modelo propuesto por Matveev y Ballhaus (2002), la formación de las cromititas ofiolíticas implica el equilibrio entre un fundido basáltico saturado en olivino y cromita, y una fase acuosa. La descompresión de un fundido basáltico saturado en agua conlleva la segregación de una fase fluida (Shaw, 1972; Bottinga y Weill, 1972; Ballhaus, 1998). Dada la afinidad entre el agua y las superficies de los óxidos (en este caso la cromita), los cristales de cromita tenderán a nuclearse y concentrarse en la fase fluida (Figura 3.6C). La coalescencia de gotas de fluido/fundido ricas en cromita, facilitada por la existencia de un régimen turbulento dentro del conducto, da lugar a la coalescencia de diferentes gotas de fluido portadoras de cromita. Esto permite la puesta en contacto y aglomeración de diferentes núcleos de cromita, resultando en la formación de cristales de cromita de mayor tamaño que al soldarse forman la cromitita (Figura 3.6D).



**Figura 3.6. A-B.** Ilustración de diferentes estadios de hibridación de fundidos durante el proceso de mezcla. **C-D.** Ilustración de diferentes estadios de agregación de cristales de cromita y la fase acuosa segregada del fundido basáltico. **A.** Formación de cristales de cromita a expensas del fundido híbrido producto de la mezcla del fundido residente con el fundido inyectado y formación de pequeñas células de convección individuales. **B.** Aglomeración de cristales de cromita debido a la coalescencia de células de convección próximas. **C.** Agregación de gotas de fase acuosa segregada con cristales de cromita dispersos en el fundido. **D.** Coalescencia de gotas de fluido portador de cromita y formación de agregados de cristales de cromita.

La existencia de un régimen dinámico dentro de la cámara magmática puede tener su origen en multitud de micro sistemas de convección que se generan, no sólo por diferencias entre los diferentes fundidos/fluidos involucrados, sino al contraste térmico existente entre estos últimos y las peridotitas encajantes (Figura 3.7A). Asimismo, durante este proceso la reacción entre los fundidos basálticos ascendentes (procedentes de la fusión de peridotitas mantélicas) con las harzburgitas encajantes tiene como consecuencia la disolución del piroxeno de estas últimas. El resultado de la reacción fundido/peridotita es la formación de un residuo rico en olivino (envolvente dunitica en la cual se encuentran encajados los cuerpos de cromitita) y la segregación de un magma diferenciado en equilibrio con dicha dunita en el cual olivino y cromita cristalizan en proporciones cotéticas (Irvine, 1975; 1977; Arai y Yurimoto, 1994). El régimen turbulento dentro del conducto permite la puesta en circulación (y en contacto) de cristales y agregados de cromita formados durante los estadios iniciales de la hibridación y/o segregación de la fase acuosa. En esta situación los agregados de cromita de mayor densidad tienden a ser desplazados hacia las zonas de borde del conducto (Matveev y Ballhaus, 2002), de forma similar a la célula de elutriación descrita por Lago et al. (1982) (Figura 3.8B). La puesta en contacto de los diferentes cristales de cromita ya formados, da como resultado la formación de aglomerados de nódulos y cristales de cromita cada vez mayores, los cuales una vez solidados pueden constituir un cuerpo monominerálico de cromita. En las zonas de borde del cuerpo, el enfriamiento más rápido (debido al mayor intercambio de calor con las zonas de caja) de los fundidos, lleva aparejado un

aumento de la viscosidad de los mismos. En estas condiciones, los núcleos de cromita formados tienen mayor dificultad para migrar y no llegan a coalescer para dar lugar a cristales de mayor tamaño (y por ende texturas muy masivas), preservando así, las texturas de la mezcla de fundidos/fluidos, en forma de cromititas diseminadas (Ballhaus, 1998). En ambos modelos, que pueden ser complementarios, cada gota de fluido/fundido, en la cual cristaliza la cromita, retiene su propia composición química,  $fO_2$  y  $fS_2$  hasta su coalescencia con otra gota. Esto crea el ambiente heterogéneo y variable necesario para formar los diferentes patrones de zonación que muestran los cristales zonados de laurita-erlichmanita (Figura 3.8C-D).

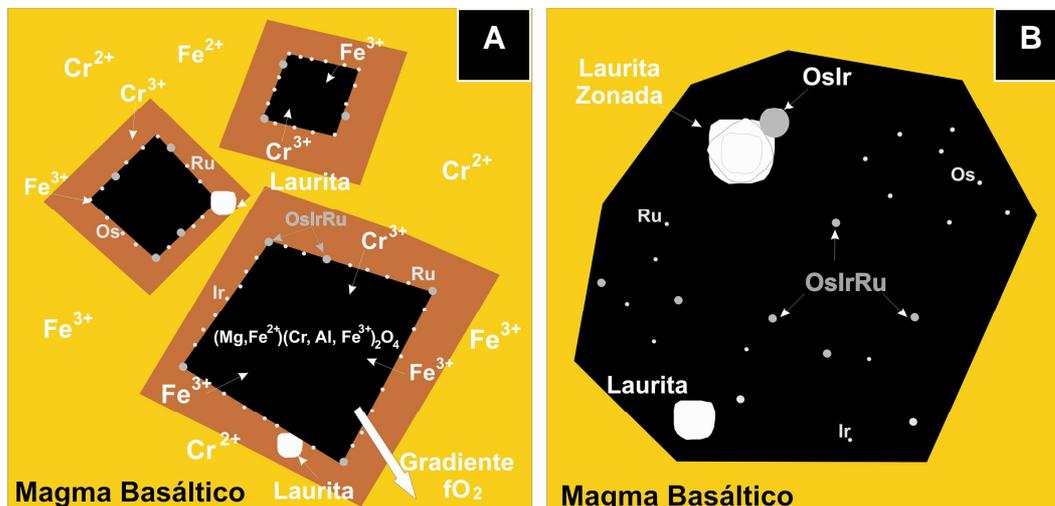


**Figura 3.7.** Ilustración de diferentes estadios de formación del cuerpo de cromitita. **A.** Inyección de fundido primitivo dentro del conducto en el cual se encuentra el fundido residente y formación de la pluma turbulenta durante la mezcla de ambos. También se observa la formación de la aureola dunítica existente en los márgenes de los cuerpos, resultado de la reacción del fundido percolante con las harzburgitas de caja. **B.** Momento de la hibridación de los fundidos y de la formación de los primeros cristales de cromita en los márgenes enfriados del cuerpo. **C.** Sistemas de convección resultantes del contraste de temperatura, densidad y viscosidad de los fundidos que se mezclan, y la formación subsecuente de nódulos de cromita por aglomeración de cristales. **D.** Cuerpo monomineralico de cromitita resultante.

Los estudios empíricos y experimentales demuestran que el Ru y el Os se encuentran disueltos en los fundidos basálticos, fundamentalmente, en estado trivalente (Borisov y Nachtweyh, 1998; Borisov y Walker, 2000); mientras que el Ir, el Pt y el Rh lo están en estado divalente, y el Pd lo está en estado monovalente (Borisov y Palme, 1994; 1995; Borisov et al., 1997; Ertel et al., 1999). En tales fundidos basálticos, estos metales se encuentran en forma de especies oxidadas (Borisov y Palme, 2000). Este hecho les hace ser especialmente sensibles a los cambios en la fugacidad de oxígeno ( $fO_2$ ). Como consecuencia, dichos elementos pueden ser insolubilizados de los fundidos basálticos en respuesta a descensos de la fugacidad de oxígeno (Mungall, 2002, 2005; Finnigan et al., 2008). Tales caídas de la  $fO_2$  pueden tener lugar durante el crecimiento de la cromita, debido al fraccionamiento de  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  hacia la misma. Este fraccionamiento de los cationes trivalentes hacia el óxido genera, en el entorno de los cristales de cromita, gradientes de fugacidad de oxígeno que se traducen en la formación de zonas reducidas en sus proximidades (Figura 3.8A). En tal escenario, las especies más oxidadas (el Ru y el Os) pueden ser insolubilizados más fácilmente del fundido, como pequeñas microinclusiones de tamaño nanométrico (clusters) de estos elementos en estado metálico (Mungall, 2002; 2005; Ballhaus et al., 2006) o como discretas aleaciones de Ru-Os (Tredoux et al., 1995; Gervilla et al., 2005). En este escenario, debido a su alto coeficiente de reparto aleación/fundido silicatado ( $D_{Ir}^{aleación/fundido\ silicatado} \gg 1$ ) el Ir tendería a fraccionarse hacia la aleación de Os e Ir, formando aleaciones de Ru-Os-Ir. Debido a su pronunciada afinidad con las superficies de cromita, los granos submicroscópicos de EGP en estado metálico y las aleaciones de Ru-Os-Ir quedan adheridas en los bordes de la misma, y en equilibrio con el fluido/fundido circundante (Bockrath et al., 2004; Mungall, 2005; Ballhaus et al., 2006). En este escenario, la cristalización de laurita puede acontecer directamente a partir del fundido/fluido, o más probablemente, mediante la reacción del S del fundido con las aleaciones de Ru-Os-Ir previamente formadas (Bockrath et al., 2004). Durante la coalescencia de las gotas de fundido/fluido con diferentes características físico-químicas, puede tener lugar la disolución parcial y posterior recristalización de algunos de los cristales de cromita previamente formados. Este proceso puede inducir a que algunas cantidades de los EGP previamente insolubilizados pueden llegar a ponerse de nuevo en solución. Así, la cristalización de laurita a través de la reacción de las aleaciones y el fundido/fluido puede ocurrir durante hiatos en el crecimiento de la cromita. Posteriormente, los MGP pueden ser atrapados por los cristales de cromita cuando estos crecen durante fluctuaciones del régimen turbulento (Leblanc, 1990; Kinnaird et al., 2002). La composición de la laurita, así como la presencia local de irarsita, dependerá, además de la concentración de los EGP en el fundido, de las condiciones de  $fS_2$  y la concentración de As. Estas últimas condiciones cambiarán durante la coalescencia de las gotas de fundido/fluido. El atrapamiento de los MGP por los cristales de cromita evita el posterior intercambio de elementos entre los MGP y el fundido/fluido circundante; registrando las condiciones magmáticas existentes durante su cristalización (Figura 3.8B).

De acuerdo con el modelo anteriormente propuesto, las aleaciones de Ru-Os-Ir, los granos de laurita-erlichmanita con relaciones de Ru/(Ru+Os) variables, y ocasionalmente la irarsita, pueden coexistir al mismo tiempo pero en diferentes zonas de un mismo cuerpo de cromita (y muy a menudo incluso en una misma muestra). Es de remarcar que las aleaciones de Os (e Ir) que forman las paragénesis en equilibrio con los cristales zonados de laurita-erlichmanita de los complejos estudiados son muy pobres en Ru (Figura 3.4). Asimismo, en el caso

de estar asociadas directamente a los granos zonados de laurita-erlichmanita, siempre se encuentran adheridas a zonas de laurita pobre en Os (Figura 3.1E), normalmente en granos que muestran zonación inversa, registrando las condiciones de equilibrio, de temperatura y  $fS_2$ , determinadas experimentalmente por Brenan y Andrews (2001).



**Figura. 3.8.** Esquema mostrando los diferentes estadios de formación de la cromita y de fraccionamiento de los EGP refractarios del fundido basáltico. **A.** Cristalización incipiente de la cromita y formación de la zona reducida resultado del fraccionamiento de los cationes trivalentes hacia la cromita, insolubilización del Os y del Ru del fundido basáltico como respuesta al cambio de las condiciones redox en el magna periférico al cristal de cromita, y formación de las microinclusiones de OsIrRu en los bordes de los cristales de cromita. **B.** Atrapamiento de las microinclusiones de OsIrRu y de los MGP formados por el cristal de cromita.

Las inclusiones de sulfuros de Ni-Cu-Fe en los granos de laurita-erlichmanita zonados en la Mina Caridad (Figura 3.3), y en otros granos de laurita no zonados, presentes en otras muestras del mismo depósito (véase Capítulo 4), se interpretan, a la luz del modelo propuesto, como gotas de un líquido sulfurado inmiscible segregado a partir del fundido silicatado híbrido (Mungall, 2005), el cual fue atrapado durante el crecimiento relativamente más rápido del cristal de laurita-erlichmanita. Esto es una evidencia que prueba como la  $fS_2$  puede cambiar de manera repentina, aumentando incluso hasta el punto de saturación en azufre, incluso en un contexto de infrasaturación en azufre como indica la formación de la laurita y/o erlichmanita (Bockrath et al., 2004). Esto de nuevo apoya la hipótesis de la cristalización en un sistema abierto que permite la existencia de cambios rápidos de la química y termodinámica del fundido parental.

El origen de los granos de laurita-erlichmanita con zonado oscilatorio, y envueltos por cristales zonados de irarsita-hollingworthita y vysotskita-braggita que se han descrito en el complejo estratificado de Penikat (Finlandia), se han interpretado como debido a rápidas fluctuaciones en la  $fS_2$  durante la cristalización secuencial de un fundido en un sistema cerrado (Barkov et al., 2004). Sin embargo, mientras todos los granos estudiados por esos autores muestran zonas de crecimiento de los cristales paralelas a las caras externas del cristal y presentan el mismo orden de cristalización, muchos de los granos descritos aquí exhiben morfologías redondeadas y diferentes secuencias de

cristalización. Así mismo, en algunas asociaciones de MGP, la laurita sobrecrece a cristales tardíos de irarsita, y algunos granos de laurita contienen inclusiones de gotas de líquido sulfurado rico en Ni-Cu-Fe inmiscible. Barkov et al. (2004) no explican el origen de la fluctuación de la  $fS_2$  en el sistema cerrado. De manera similar, Moreno et al. (1999) y Grieco et al. (2006) interpretan algunos patrones de zonación como resultado de la redistribución de Os y Ru durante el enfriamiento subsólido. Sin embargo, las características de crecimiento (algunos de ellas formando parte de patrones de zonación oscilatorios) en los granos que se han descrito aquí, sugieren que la formación de tales patrones de zonación debieron tener su origen en un sistema abierto en lugar que en uno cerrado.

El hecho de que la irarsita se encuentre exclusivamente asociada a las esquinas y los bordes de los cristales de laurita-erlichmanita zonados, indica que la sobresaturación de sus componentes en el fundido fue demasiado baja para la formación de su propio núcleo. En esta situación la superficie de los granos de laurita-erlichmanita, y especialmente las esquinas y bordes de grano (con su mayor energía de atracción) actúan como puntos de nucleación. No obstante, incluso con la ayuda de la energía de nucleación facilitada por los cristales de laurita-erlichmanita, la sobresaturación de los componentes de la irarsita, permanece baja y alcanza los valores requeridos para la nucleación solamente después de eventos abruptos.

### **3.3.2. Preservación de la Zonación**

La laurita y la erlichmanita son dos términos de una solución sólida completa que tienen la misma estructura cúbica  $Pa3$ , tipo pirita (Leonard et al. 1969; Snetsinger, 1971; Harris, 1974; Begizov et al., 1976; Bowles et al., 1983; Cabri, 2002). Ya que los cristales de laurita-erlichmanita se forman a muy alta temperatura ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ; Brenan y Andrews, 2001), sería de esperar que durante el enfriamiento del fundido, y debido a la difusión intracristalina del Os y el Ru, se formasen cristales químicamente homogéneos. Sin embargo, aunque actualmente no existen datos experimentales acerca de los coeficientes de difusión del Os y el Ru en la estructura tipo pirita, se sabe que este tipo de estructuras tienen enlaces covalentes caracterizados por una energía de rotura de enlace muy fuerte (Vaughan y Craig, 1978). Por ello, se necesita una energía muy considerable para desplazar uno de estos metales a la posición del otro. Así, la difusión intracristalina debería de tener lugar solamente durante procesos de calentamiento, no durante un enfriamiento, especialmente si la tasa de enfriamiento es relativamente rápida como ocurre en el caso estudiado.

En este escenario, en el presente trabajo se considera que las zonas de crecimiento de los cristales de laurita-erlichmanita preservan su composición en equilibrio con el ambiente en el que se formaron. Si no hay ningún cambio en el ambiente durante todo el periodo de crecimiento, el cristal llegará a ser uniforme en su composición química. Esto es muy probable que ocurra en periodos de tiempo muy cortos, y podría ser el caso más frecuente en la mayoría de los cristales de laurita-erlichmanita descritos en las cromititas ofiolíticas. Por el contrario, si el crecimiento tiene lugar tiempo después, antes o justo después de eventos abruptos (p. ej. variaciones súbitas de la  $fS_2$  y/o temperatura en el fundido), se forman zonaciones en los cristales. La composición tenderá a modificarse según zonas delimitadas por bordes netos o por un zonado a escala muy pequeña si el ambiente cambia muy constante sin eventos abruptos. Así,

los patrones de zonación de laurita-erlichmanita descritos en este trabajo se pueden interpretar como patrones magmáticos de zonación, generados en un ambiente de cristalización turbulento (con cambios en la  $fS_2$ , la  $fO_2$  y temperatura) que se preservan en áreas específicas del cuerpo de cromitita. Estas áreas probablemente enfriadas antes que el resto del cuerpo estarían cerca de los bordes peridotíticos más fríos de la cámara magmática (o en cámaras magmáticas de pequeño tamaño, como las de Monte Bueno o la Isla de Ouen) donde la difusión en caliente podría haber creado diferentes gradientes estacionarios de la temperatura que favorecieran el enfriamiento relativamente más rápido de los MGP y la cromita.

---

<sup>(i)</sup> La composición de esta fase se describe detalladamente en el apartado 4.3.1.5 del Capítulo 4.



## *Capítulo 4*

# **Serpentinización de Fondo Oceánico**

### **4.1 CONTEXTO GEOLÓGICO**

#### ***4.1.1. La Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa***

La Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa (FOMB) es un macizo ultramáfico de morfología pseudotabular, afectado por numerosas fallas, que se localiza en la parte más oriental del Cinturón Ofiolítico Cubano. La FOMB comprende dos grandes macizos ofiolíticos ricos en depósitos de cromita podiforme: Mayarí-Cristal y Moa-Baracoa (Figura 4.1) (Proenza et al., 1998a; 1999b).

El Macizo de Mayarí se sitúa en la parte occidental de la FOMB, ocupando un área aproximada de 1200 Km<sup>2</sup>, tiene una morfología tabular, con un espesor que supera los 5 Km. El macizo está constituido básicamente por harzburgitas con estructura de tectonitas que albergan capas de dunita subconcordantes, y en menor medida, diques de microgabros discordantes. La Moho Transition Zone y la sección plutónica cortical están ausentes en este macizo (Marchesi, 2006). El Macizo de Moa-Baracoa se localiza en el extremo oriental de la FOMB, ocupa un área aproximada de 1500 Km<sup>2</sup> y presenta un gran desarrollo del complejo ultramáfico y en menor medida del complejo de gabros y del volcanosedimentario (Proenza et al., 1998a; 1998b). La columna sintética constaría de muro a techo de: una sección de harzburgitas mantélicas con estructura de

tectonitas y dunitas asociadas, de aproximadamente 2.2 Km de potencia, y una Moho Transition Zone sobre la cual se superpone una secuencia de gabros bandeados que llega a alcanzar hasta 500 m de potencia. La secuencia cortical está parcialmente omitida (los gabros isotrópicos y el complejo de diques están ausentes) debido a que en algunas localidades los gabros bandeados se disponen tectónicamente sobre las lavas almohadilladas y las radiolaritas (30 a 40 m de espesor máximo) (Marchesi, 2006).



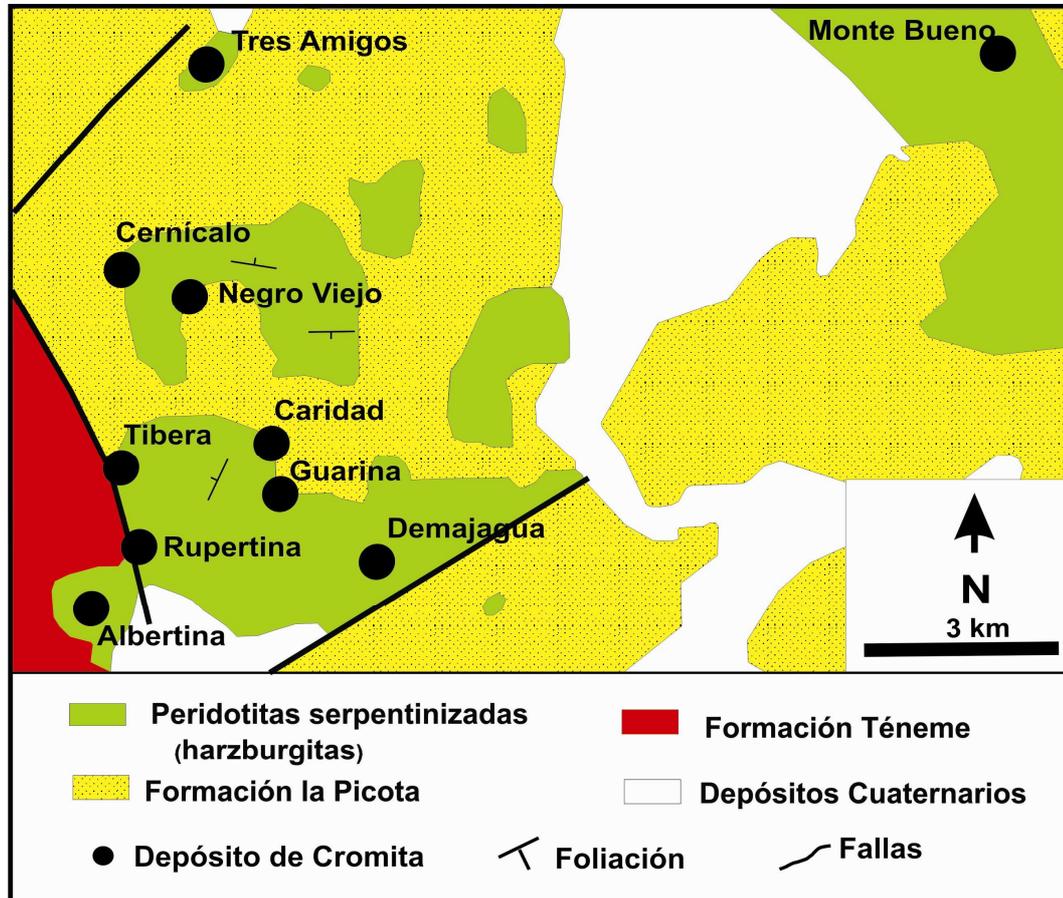
**Figura 4.1.** Localización del Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa en el contexto del Cinturón Ofiolítico Cubano y ubicación de los Macizos de Mayarí-Cristal y de Moa-Baracoa dentro del mismo. El rectángulo de color rojo indica la localización del Distrito de Sagua de Tánamo.

Los depósitos de cromita de la Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa se agrupan en tres distritos mineros en función de la composición química de la cromita y de la naturaleza de las rocas máficas-ultramáficas asociadas: 1) Distrito de Moa-Baracoa (contiene cromititas ricas en Al), 2) Distrito de Sagua de Tánamo (contiene cromititas ricas en Al y cromititas ricas en Cr), y 3) Distrito Mayarí (contiene cromititas ricas en Cr). Las cromititas ricas en Al (y Ti) se localizan en la denominada Moho Transition Zone (MTZ), la cual está compuesta por harzburgitas, dunitas, peridotitas “impregnadas” (con plagioclasa y clinopiroxeno), sills y diques de gabro. Por el contrario, las cromititas ricas en Cr (pobres en Al y Ti) están encajadas en harzburgitas y dunitas representativas de sectores, relativamente profundos, del manto.

#### **4.1.2. El Distrito minero de Sagua de Tánamo**

El Distrito de Sagua de Tánamo se encuentra en el extremo más oriental del Macizo de Mayarí-Cristal. En el área que ocupa el Distrito minero afloran rocas ultramáficas serpentinizadas, rocas volcánicas que varían desde tholeiitas de afinidad boninítica hasta tholeiitas típicas de arcos de islas (Proenza et al., 2006; Marchesi et al., 2007) (Formación Téneme), y una zona de malange compuesta por brechas de rocas ultramáficas y/o sedimentarias (Formación la Picota) (Figura 4.2). Los cuerpos de peridotitas se encuentran como láminas cabalgantes, sobre las unidades de rocas volcánicas y de la malange (Murashko y Lavandero, 1989). El emplazamiento de la secuencia ofiolítica fue gravitacional y tuvo lugar durante el Maastrichtiense y el Daniense inferior (Iturralde-Vinent et

al., 2006). En detalle, las rocas ultramáficas, que forman la secuencia ofiolítica son peridotitas de origen mantélico muy serpentinizadas (harzburgitas y en menor medida dunitas) con estructura de tectonitas. Ambos tipos de rocas contienen anfíboles primarios (principalmente edenita con un contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que varía entre el 2.8% y el 3.3% en peso).

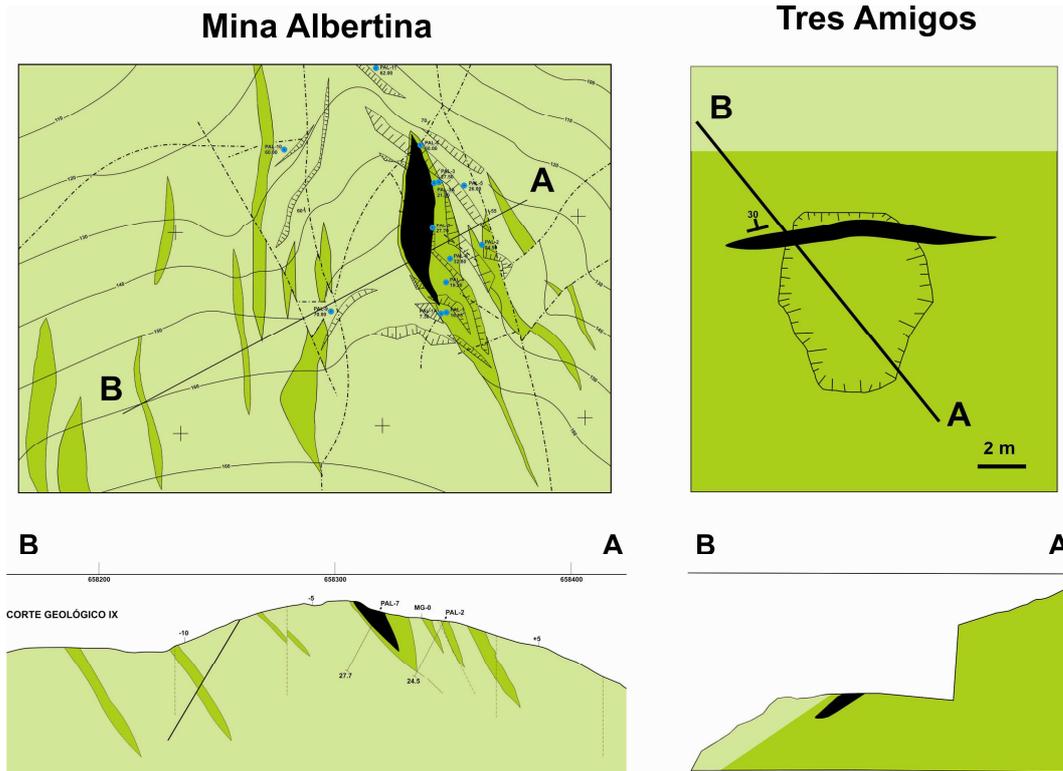


**Figura 4.2.** Mapa geológico del Distrito Minero de Sagua de Tánamo, mostrando las principales unidades geológicas y la localización de los depósitos de cromita estudiados.

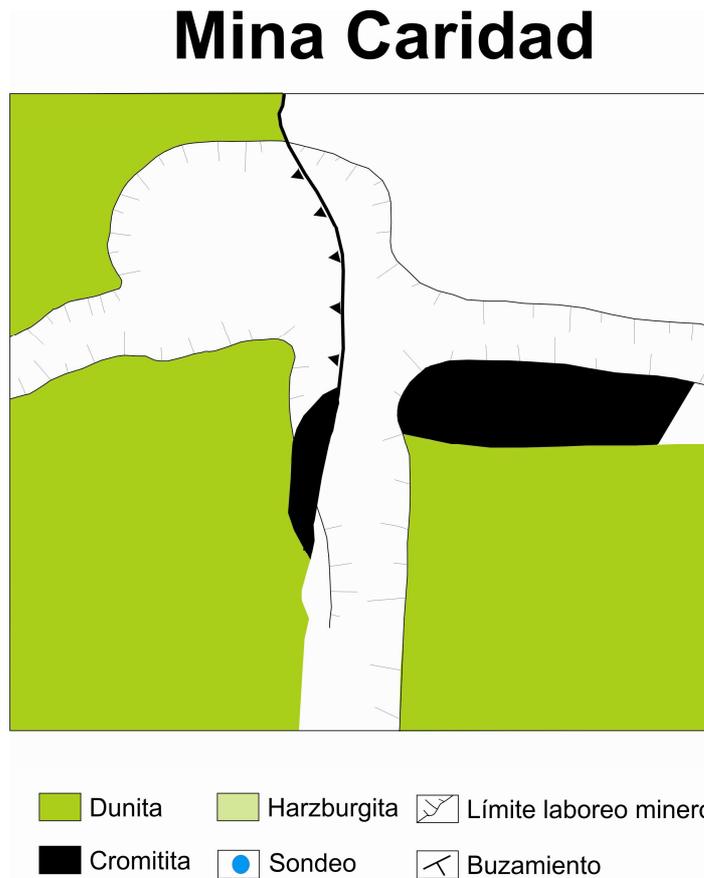
## 4.2 MINERALIZACIONES DE CROMITA

### 4.2.1. Caracterización de los depósitos de cromita

Las cromititas que se encuentran en el Distrito de Sagua de Tánamo tienen forma lenticular (30-40 m de longitud, 10-20 m de anchura, y 1-3 m de potencia) y una envoltura dunítica de espesor variable (Murashko y Lavandero, 1989; Proenza et al., 1999a; 1999b). Los cuerpos de cromitita estudiados son concordantes con la foliación de la peridotita encajante, no obstante, algunos cuerpos son discordantes (Figura 4.3). Especialmente asociados con los cuerpos de cromititas se encuentran lentes concordantes de anfibolitas (hornblenditas) y/o diques (venas) de gabros hornbléndicos. Todos los depósitos de cromita estudiados fueron explotados intensamente, en la mayoría de los casos con técnicas de minería de interior. Así, por ejemplo, en la Mina Caridad se distinguen tres niveles de explotación inferior, intermedio y superior, que corresponden a la zona central, intermedia y de borde del cuerpo.

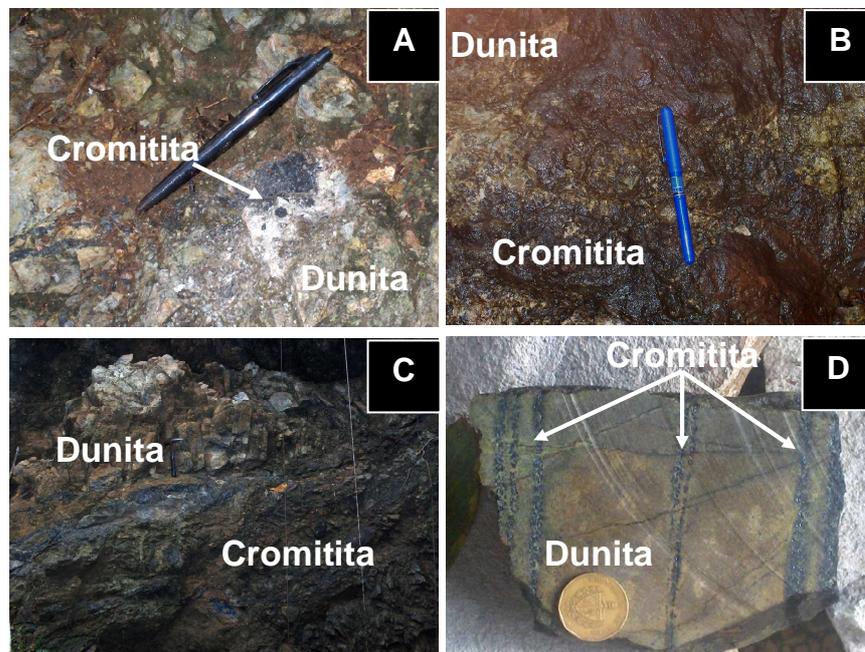


**Figura 4.3.** Mapas y perfiles geológicos mostrando la morfología y disposición de algunos de los depósitos de cromita estudiados en el Distrito de Sagua de Tánamo. El mapa de la Mina Caridad que se muestra solo indica la morfología del nivel superior del cuerpo.



#### 4.2.1.1. Petrografía

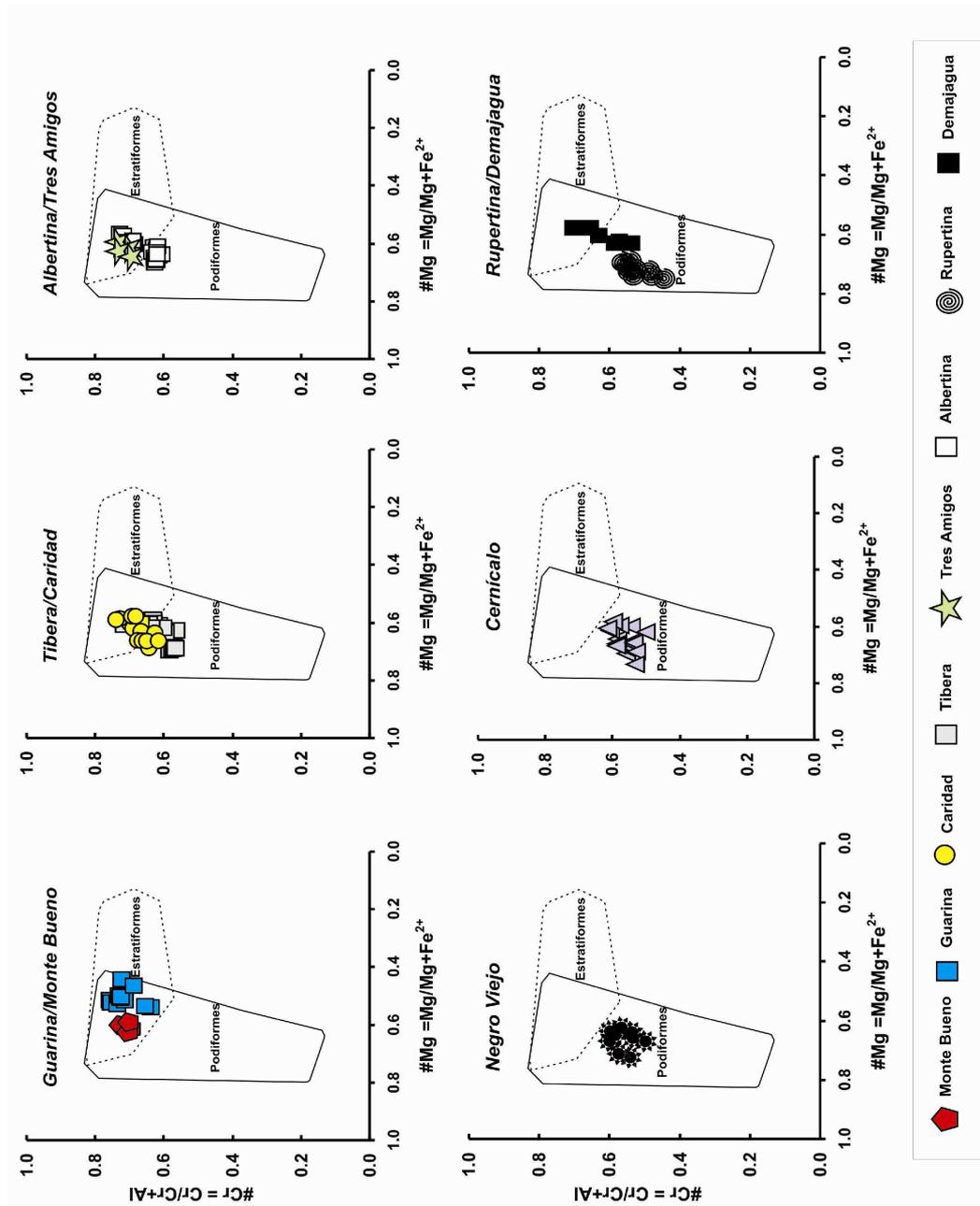
Los cuerpos de cromititas, en general, muestran texturas masivas en el centro y diseminadas hacia los bordes justo en el contacto con la envolvente dunítica (Figura 4.4A-C). Así mismo, también se reconocen texturas bandeadas (p.ej. Mina Caridad; Figura 4.4D), y frecuentes fracturas de *pull-apart*. También se observan texturas miloníticas y/o cataclásticas. Los cristales individuales de cromita, por lo general, no muestran alteración; no obstante algunos de los granos desarrollan estrechas bandas donde la cromita está transformada a ferritcromita. Los cristales de cromita contienen inclusiones de olivino, anfíbol y/o piroxeno. Estos silicatos también constituyen la matriz intergranular entre los cristales de cromita. En esta última posición, el olivino está reemplazado por lizardita y ésta puntualmente por clorita (Proenza et al., 2003). También se reconocen pequeñas cantidades de magnetita.



**Figura 4.4.** Imágenes de texturas de campo de algunos de los depósitos de cromita presentes en el Distrito de Sagua de Tánamo. **A.** Filón de cromita masiva de la Mina Tres Amigos. **B.** Cromitita masiva de la Mina Demajagua. **C.** Borde externo del cuerpo de cromitita de la Mina Caridad. **D.** Detalle de textura bandeada de la Mina Caridad.

#### 4.2.1.2. Composición química de la cromita

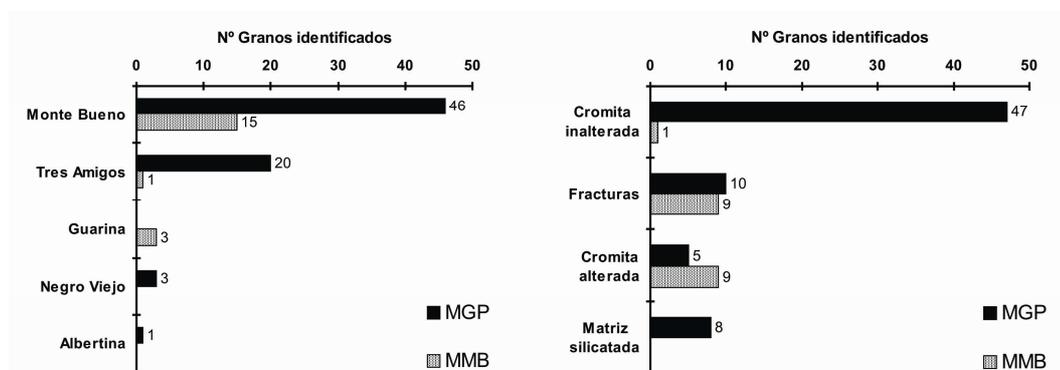
La composición de la cromita del Distrito de Sagua de Tánamo varía desde rica en Al (Mina Rupertina) hasta rica en Cr (Mina Guarina). El número de Cr [ $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$ ] varía entre 0.45 y 0.75 (que corresponde a unos contenidos de  $Cr_2O_3$  entre 37% y 56% en peso, y de  $Al_2O_3$  entre 13% y 31% en peso). El número de Mg [ $\#Mg = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ] varía entre 0.57 y 0.74 (Figura 4.5). El contenido de  $TiO_2$  varía entre 0.1% y 0.48% en peso, y el de  $Fe_2O_3$  es bajo, entre 0.4% y 4.6% en peso. El contenido de otros óxidos minoritarios también son bajos: MnO (entre 0.12% y 0.3% en peso),  $V_2O_3$  (entre 0.1% y 0.37% en peso), NiO (0.1% y 0.3% en peso) y ZnO (< 0.15% en peso).



**Figura 4.5.** Composición de las cromitas de los depósitos estudiados en el Distrito de Sagua de Tánamo en diagramas  $\#Cr$  [ $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$ ] frente a  $\#Mg$  [ $\#Mg = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ]. Se representan también, por comparación, los campos composicionales de las cromitas de los yacimientos de cromita podiformes y estratiformes de Irvine (1967).

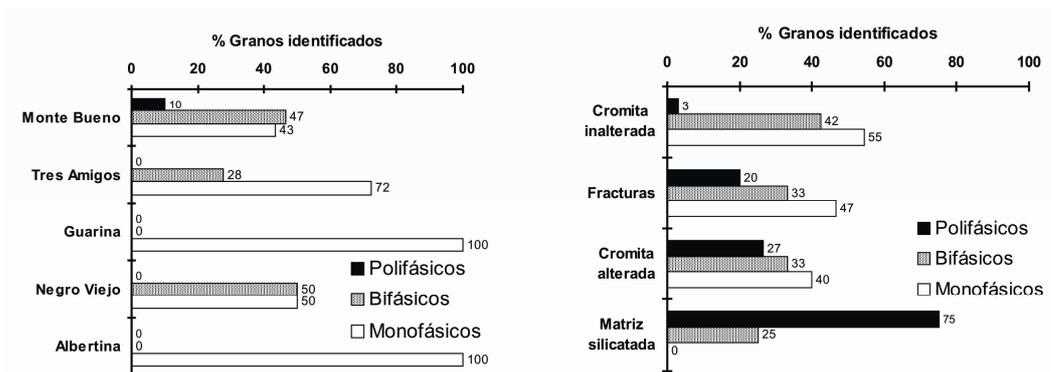
### 4.3 INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMIITITAS

Se han identificado un total de 89 granos individuales de inclusiones metálicas en las cromititas de los tres indicios estudiados: 70 MGP y 19 MMB. La distribución de estas inclusiones es heterogénea (Figura 4.6); de hecho más de la mitad de las inclusiones se encuentran en muestras de la Mina Monte Bueno (61 granos: 46 MGP y 15 MMB), y el resto se distribuye entre las Minas Tres Amigos (21 granos: 20 MGP y 1 MMB), Negro Viejo (3 MGP), Guarina (3 MMB) y Albertina (1 MGP) (Figura 4.6). Estas inclusiones metálicas se localizan en cuatro posiciones texturales: 1) cromita inalterada, 2) cromita alterada, 3) fracturas, 4) matriz silicatada. No obstante las proporciones entre las diferentes posiciones también varían: 48 granos se presentan incluidos en la cromita inalterada (47 MGP y 1 MMB), 19 granos se localizan en fracturas (10 MGP y 9 MMB), 14 granos están en la cromita alterada (9 MMB y 5 MGP) y 8 granos se encuentran en la matriz silicatada (8 MGP) (Figura 4.6).



**Figura 4.6.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas en cada uno de los depósitos de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

Estas inclusiones se encuentran en forma de granos monofásicos o compuestos de varios granos individuales de MGP, MMB, o MGP con MMB y/o silicatos. La mayoría de las inclusiones presentes en la Mina Monte Bueno son compuestas (47% bifásicos y 10% polifásicos), mientras la proporción de granos monofásicos alcanza el 43% de los casos. En la Mina Tres Amigos la proporción de inclusiones compuestas (en este caso solo bifásicas), es mucho menor (28%); por su parte los granos monofásicos alcanzan un 72%. En la Mina Negro Viejo, la proporción de granos monofásicos y bifásicos es la misma (Figura 4.7). En las Minas Albertina y Guarina todos los granos son monofásicos (Figura 4.7). La diferencia de proporciones también se observa entre las diferentes posiciones texturales. En la cromita inalterada, la mayoría de los granos son monofásicos (55%) y en menor medida compuestos (43% bifásicos y 1% polifásicos) (Figura 4.7). En las fracturas, dominan los granos compuestos (33% bifásicos y 20% polifásicos) respecto de los monofásicos (47%). En la cromita alterada, también la mayor parte de las inclusiones son compuestas (33% bifásicos y 3% polifásicos), alcanzando la proporción de granos monofásicos el 20%. En la matriz silicatada no se han reconocido granos monofásicos, siendo la proporción de granos polifásicos del 75% y la de granos bifásicos del 25% (Figura 4.7).

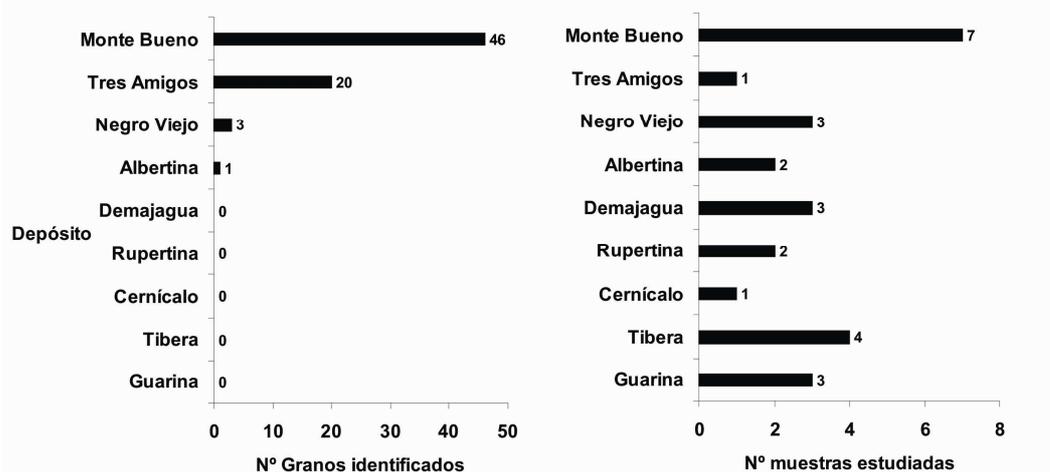


**Figura 4.7.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas monofásicas, bifásicas y polifásicas en cada uno de los depósitos de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo.

### 4.3.1. Minerales del grupo del platino

#### 4.3.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino

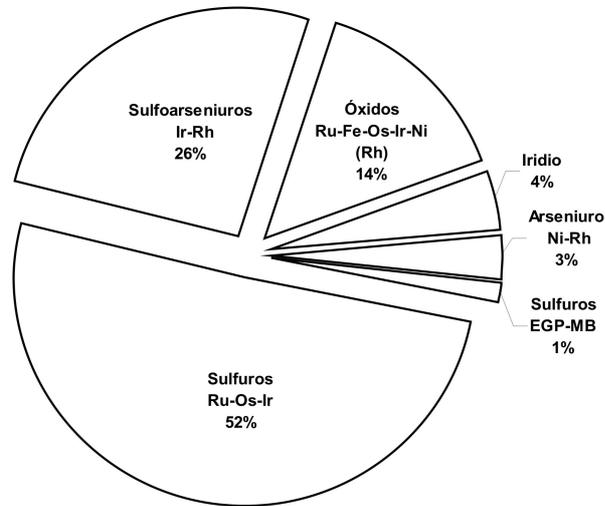
Los MGP se encuentran en muestras de 4 de los 10 depósitos estudiados (Minas Monte Bueno, Tres Amigos, Negro Viejo y Albertina). De entre estos depósitos, el que contiene mayor número de granos es la Mina Monte Bueno (46 granos), seguida de la Mina Tres Amigos (20 granos), Negro Viejo (3 granos) y Albertina (1 grano) (Figura 4.8). En los depósitos Demajagua, Rupertina, Cernícalo, Tibera y Guarina no se reconocieron MGP (Figura 4.8). La muestra que contiene mayor número de MGP pertenece a la Mina Tres Amigos (20 granos), mientras que la más pobre de las que contienen MGP es la muestra estudiada de la Mina Albertina.



**Figura 4.8.** Comparación entre el número de granos de MGP identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los depósitos de cromita del Distrito de Sagua de Tánamo.

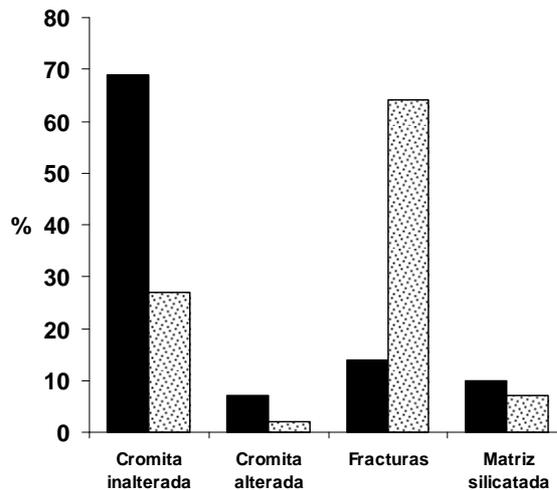
La asociación de MGP está dominada por minerales de Ru-Os-Ir. Estos son, en su mayoría sulfuros de Ru-Os-Ir (52%), seguidos de los sulfoarseniuros de Ir-Rh (26%), los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) (14%), la aleación de Iridio (4%),

un arseniuro de Ni-Rh (3%), y de sulfuros de EGP y metales base (1%) (Figura 4.9).



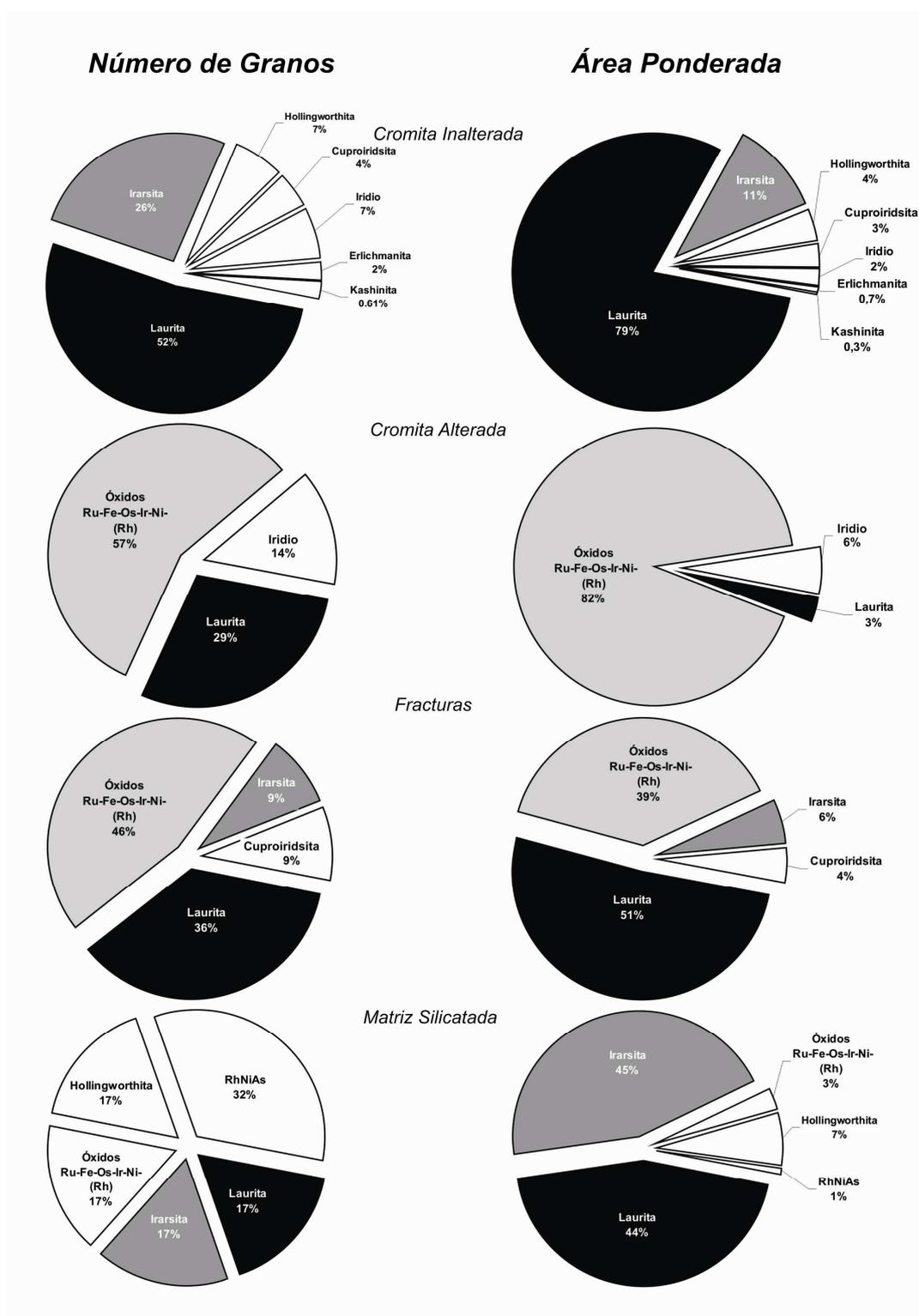
**Figura 4.9.** Proporciones de los diferentes grupos de MGP en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

La mayor parte de los MGP reconocidos se encuentran incluidos en la cromita inalterada (69%); el resto de los granos se encuentran en las fracturas (14%), la matriz silicatada (10%) y en la cromita alterada (7%). Por el contrario, cuando se considera el área ponderada, las proporciones de MGP en las diferentes posiciones texturales varía significativamente. Así, la mayor proporción de MGP está en las fracturas (64%) y en menor proporción en la cromita inalterada (27%), la cromita alterada (2%) y en la matriz silicatada (7%) (Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Porcentajes de MGP identificados en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo. Negro: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 4.11).



**Figura 4.11.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MGP identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo.

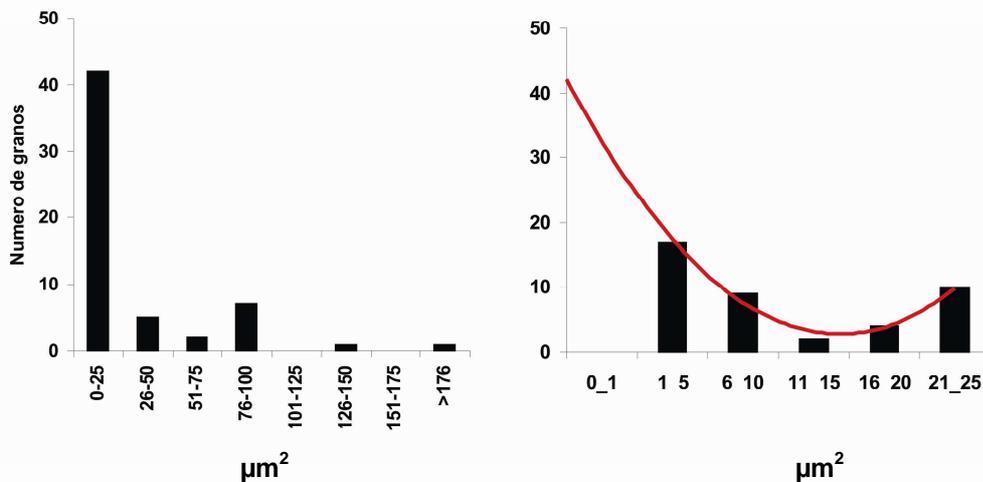
4.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino

La distribución de los tamaños de grano de los MGP también es muy heterogénea. El rango de tamaños de grano varía entre  $1 \mu\text{m}^2$  y  $150 \mu\text{m}^2$ , aunque uno de los minerales reconocidos presenta un tamaño que llega a alcanzar los  $1600 \mu\text{m}^2$ . Aproximadamente el 72% de los MGP identificados tienen tamaños inferiores a  $25 \mu\text{m}^2$ . En menor medida, los tamaños de los granos, se agrupan en el intervalo que va desde  $76$  a  $100 \mu\text{m}^2$  (~12%), así como en los intervalos que van desde  $26 \mu\text{m}^2$  a  $50 \mu\text{m}^2$  (~9%) y desde  $51 \mu\text{m}^2$  a  $75 \mu\text{m}^2$  (3%) (Tabla 4.1; Figura 4.12).

**Tabla 4.1.** Distribución de los tamaños de los MGP en las cromititas estudiadas del Distrito de Sagua de Tánamo.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
1-25	26	5	7	4	42	72.41
26-50	3	2			5	8.62
51-75	2				2	3.45
76-100	1		4	2	7	12.07
101-125						
126-150	1				1	1.72
151-175						
>176			1		1	1.72

La mayor parte de los granos con tamaño inferior a  $25 \mu\text{m}^2$  se agrupan dentro de unos tamaños que oscilan entre  $1 \mu\text{m}^2$  y  $11 \mu\text{m}^2$ , y en menor medida entre  $21 \mu\text{m}^2$  y  $25 \mu\text{m}^2$ . La representación gráfica de la distribución de tamaño de estos granos inferiores a  $25 \mu\text{m}^2$ , en intervalos de recorrido de  $4 \mu\text{m}^2$ , define una curva polinomial muy irregular (Figura 4.12). La extrapolación de esta curva a valores inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$  (tamaño mínimo detectado y error estándar asumido, véase Capítulo 2) sugiere que deben existir gran cantidad de granos con tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}^2$  no detectados.



**Figura 4.12.** Distribución de los tamaños de grano de los MGP en las cromititas estudiadas del Distrito de Sagua de Tánamo.

La Tabla 4.2 muestra el tamaño medio de los MGP, los valores de la desviación estándar y los del Coeficiente de Variación de Pearson en cada una de las posiciones texturales en las cuales estos se encuentran. En dicha tabla se observa, como se ha comentado anteriormente, la distribución irregular que muestran los tamaños de los granos de MGP, con mayores tamaños de grano de los MGP localizados en las fracturas y la cromita inalterada, en comparación con los presentes en la cromita alterada y en la matriz silicatada. El valor del Coeficiente de Variación de Pearson<sup>(i)</sup> en cada una de las posiciones texturales indica que los tamaños de los granos presentes en las diferentes posiciones texturales son comparables entre sí.

**Tabla 4.2.** Distribución de los tamaños medios de los MGP y valores de la desviación estándar y Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de sus tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	41.08	23.75	289.83	26.80
Desv. estándar	44.73	19.50	642.92	41.28
Cv Pearson	1.09	0.82	2.22	1.54

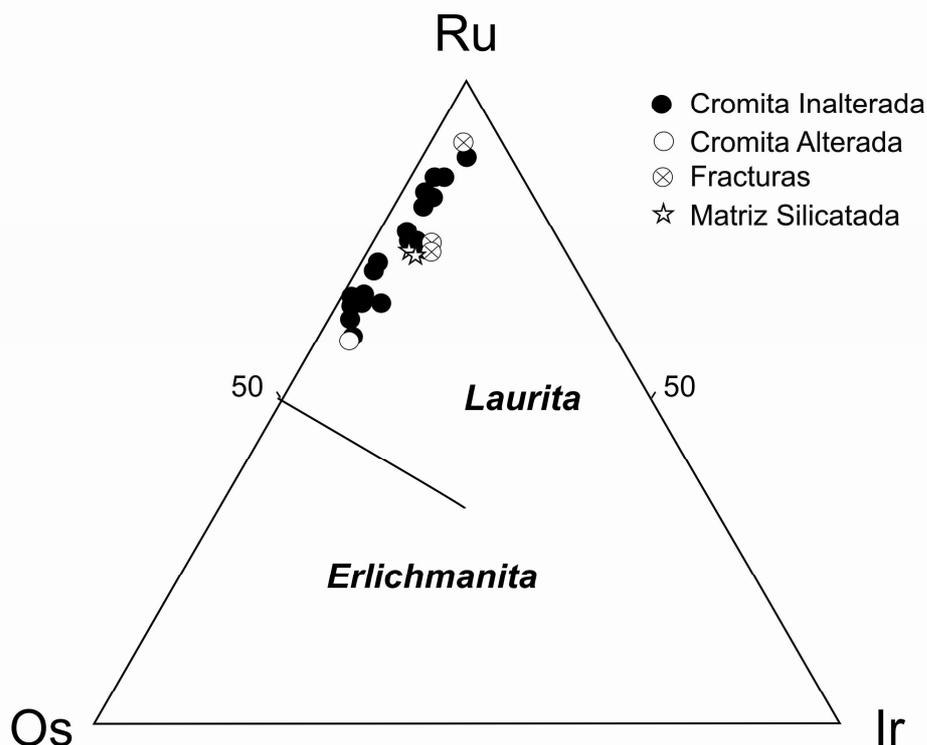
#### 4.3.1.3. Sulfuros de Ru-Os-Ir

Los sulfuros de Ru-Os-Ir reconocidos son los minerales de la serie de solución sólida laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ), cuproiridsita ( $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ ) y un sulfuro desconocido de Ir.

La *laurita* es el MGP más abundante (~45% de todos los MGP identificados) y el que representa una mayor proporción de área (~53% del área total de los MGP en las cromititas). Supone igualmente el 52% de los MGP que se encuentran en la cromita inalterada, el 36% de los que se encuentran en las fracturas, el 29% de los que están en la cromita alterada, y el 17% de los que están en la matriz silicatada. Alcanza el 79% del área de MGP en la cromita inalterada, el 51% del área de MGP en las fracturas, el 44% del área de los que se encuentran en la matriz silicatada y un escaso 3% del área de los que se encuentran en la cromita alterada. Se ha identificado un grano de *erlichmanita* incluido en un cristal de cromita inalterado, que 2% de los MGP en esta posición textural; el área que representa este grano en la cromita inalterada alcanza un 0.7% (Figura 4.11).

La composición de la laurita (en átomos por fórmula unidad: *apfu*) incluida en la cromita inalterada, varía entre  $(\text{Ru}_{0.61}\text{Os}_{0.36}\text{Ir}_{0.05}\text{Rh}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}$  y  $(\text{Ru}_{0.87}\text{Os}_{0.11}\text{Ir}_{0.05}\text{Rh}_{0.03})_{1.03}(\text{S}_{1.96}\text{As}_{0.01})_{1.97}$  (Figura 4.12). La relación Ru/(Ru+Os) varía entre 0.63 y 0.90. El contenido de Ir alcanza hasta el 5.79% en peso y el de Rh es inferior al 1.70% en peso. El As se ha detectado en cantidades significativas (hasta un 1.83% en peso), mientras que el Pt y el Pd se encuentran en proporciones muy bajas (menos del 0.92% y 0.14% en peso, respectivamente). La composición del único grano de laurita analizado en la cromita alterada es  $(\text{Ru}_{0.59}\text{Os}_{0.36}\text{Ir}_{0.05})_{1.00}(\text{S}_{1.99}\text{As}_{0.01})_{2.00}$ . La relación Ru/(Ru+Os) es 0.62 con un contenido de Ir que varía entre el 4.96% y de Rh de hasta el 0.13%. El As también está presente, pero en menores cantidades que en la cromita inalterada (menos del 0.11% en peso); el Pt y el Pd no se detectaron. La composición de la laurita en las fracturas oscila entre  $(\text{Ru}_{0.74}\text{Os}_{0.16}\text{Ir}_{0.06}\text{Rh}_{0.02})_{1.01}\text{S}_{1.99}$  y  $(\text{Ru}_{0.91}\text{Os}_{0.66}\text{Ir}_{0.04}\text{Fe}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}$ . La relación

Ru/(Ru+Os) varía entre 0.82 y 0.94, con un contenido de Ir que varía entre el 4.46% y el 6.96% en peso, y de Rh menor al 1.07% en peso. El As no se detectó, y el Pt y el Pd se encuentran en menores proporciones que en los casos anteriores (0.04% y 0.12% en peso, respectivamente). La composición de la laurita en la matriz silicatada se extiende entre  $(\text{Ru}_{0.73}\text{Os}_{0.21}\text{Ir}_{0.06}\text{Fe}_{0.01})_{1.02}(\text{S}_{1.97}\text{As}_{0.01})_{1.98}$  y  $(\text{Ru}_{0.74}\text{Os}_{0.22}\text{Ir}_{0.05}\text{Rh}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{S}_{1.97}$ . La relación Ru/(Ru+Os) oscila entre 0.77 y 0.78, con unos contenidos de Ir que varían entre el 5.27% y 6.15% en peso, y de Rh que varían entre 0.13% y 0.29% en peso. El As no supera el 0.31% en peso, mientras que el Pt y Pd no se detectaron. Algunos de los granos reconocidos muestran zonaciones, la estructura interna y las variaciones de la composición de tales granos se describieron en el apartado 3.1 del Capítulo 3. La *erlichmanita* solo se analizó de manera semicuantitativa.



**Figura 4.13.** Composición (en porcentaje atómico) de los sulfuros de la serie laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ) presentes en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

La *cuproiridsita* es el segundo sulfuro de Ru-Os-Ir en orden de abundancia. Este sulfuro representa casi el 3% de los MGP y su proporción de área alcanza hasta un 2%. La cuproiridsita se encuentra solamente incluida en la cromita inalterada, donde representa aproximadamente el 4% de los MGP y cerca del 3% del área total de MGP en dicha posición textural (Figura 4.11). La composición media de la cuproiridsita en las cromititas de Sagua de Tánamo es  $[(\text{Cu}_{0.63}\text{Ni}_{0.36})_{0.99}(\text{Ir}_{1.24}\text{Rh}_{0.46}\text{Pt}_{0.20}\text{Pd}_{0.03})_{1.93}\text{S}_{4.08}]$ .

Se ha identificado un sulfuro de Ir, cuyos análisis cualitativos realizados con EDS revelan unas proporciones de Ir y S, que sugieren que se trata de *kashinita* ( $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ).

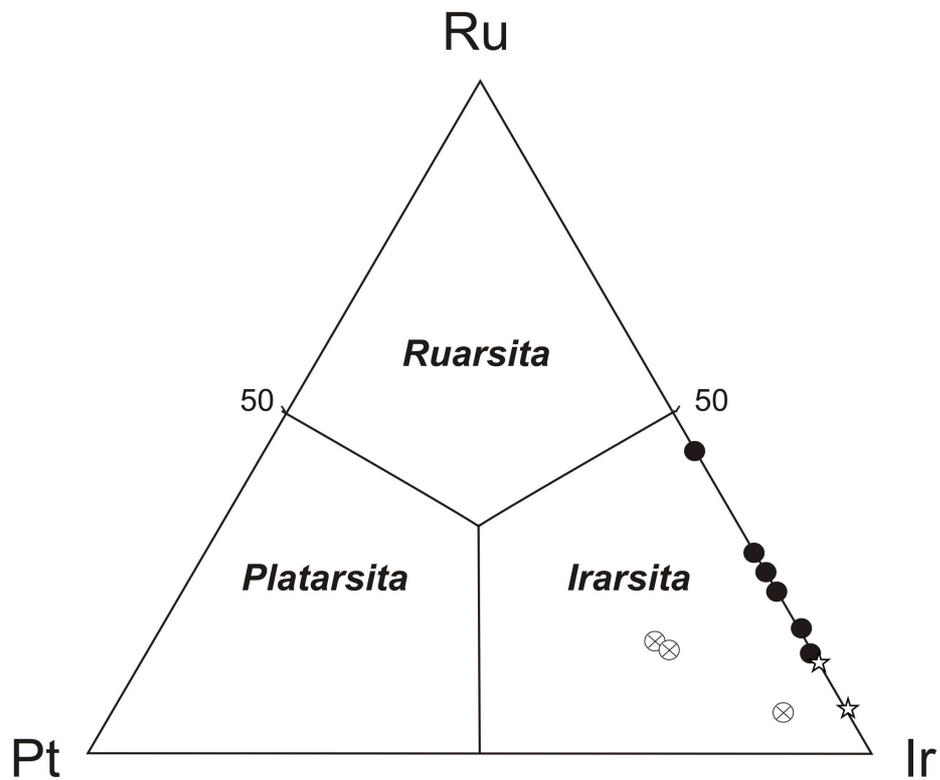
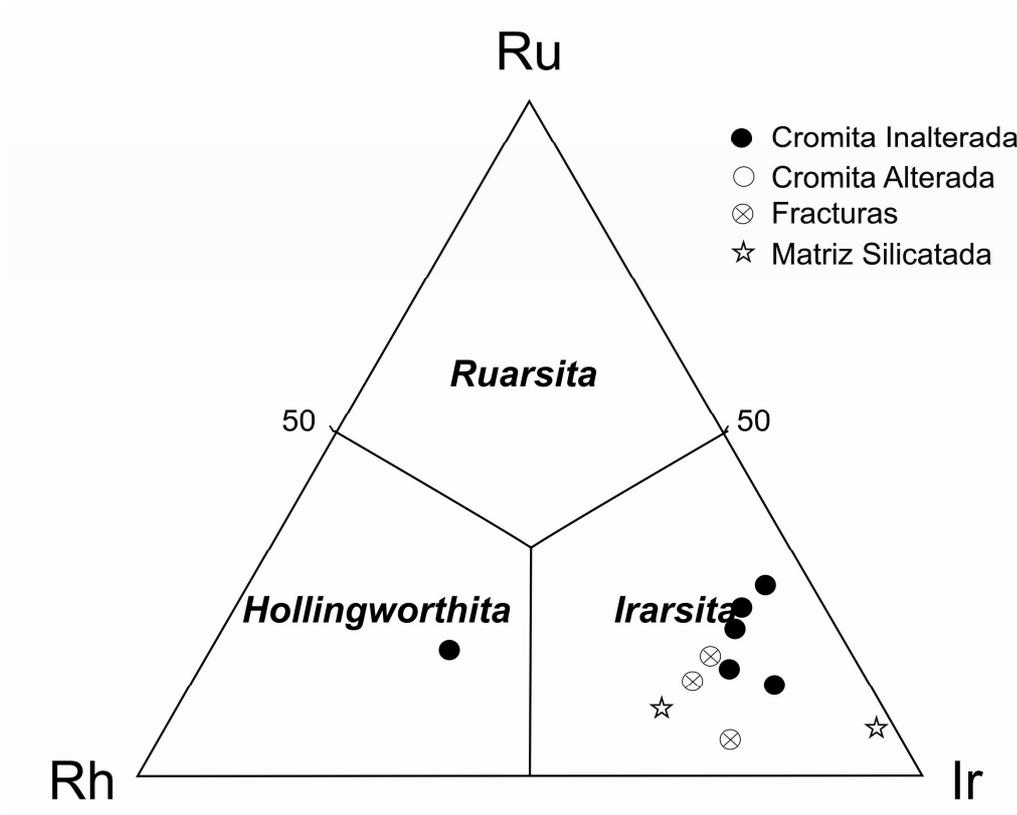
## 4.3.1.4. Sulfoarseniuros de Ir-Rh

Los sulfoarseniuros de Ir-Rh reconocidos son la irarsita (IrAsS) y la hollingworthita (RhAsS). El más abundante es la *irarsita* (~21% de todos los granos de MGP), el cual representa el 26% de los MGP en la cromita inalterada, mientras que en la matriz silicatada y en las fracturas se aproxima al 17% y 9% respectivamente. El área de irarsita en la matriz silicatada alcanza el 45% del área total de los MGP, mientras que en la cromita inalterada y en las fracturas supone aproximadamente un 11% y un 6% respectivamente (Figura 4.11). La *hollingworthita* solo se encuentra en la matriz silicatada (~17% de los MGP) y en la cromita inalterada (~7% de los MGP). Este mineral representa ~7% del área de MGP en la matriz silicatada y ~4% en la cromita inalterada (Figura 4.11).

La composición (en *apfu*) de estos sulfoarseniuros incluidos en la cromita inalterada se extiende desde la hollingworthita rica en Ir  $[(\text{Rh}_{0.52}\text{Ir}_{0.30}\text{Ru}_{0.20}\text{Pt}_{0.01}\text{Os}_{0.01})_{1.05}\text{As}_{0.73}\text{S}_{1.22}]$  hasta la irarsita rica en Ru  $[(\text{Ir}_{0.71}\text{Ru}_{0.13}\text{Rh}_{0.12}\text{Os}_{0.02})_{0.99}\text{As}_{0.78}\text{S}_{1.3}]$ . El contenido de Ru varía entre 4.92% y 10.91% en peso, el de Os entre 1.04% y 16.02% en peso, el de Pt alcanza hasta el 0.67% en peso y el Pd es inferior al 0.01%. (Figura 4.14).

La composición de la irarsita que se encuentra localizada en las fracturas oscila entre  $[(\text{Ir}_{0.50}\text{Rh}_{0.15}\text{Pt}_{0.15}\text{Ru}_{0.13}\text{Os}_{0.05}\text{Fe}_{0.01})_1\text{As}_{0.95}\text{S}_{1.05}]$  y  $[(\text{Ir}_{0.66}\text{Rh}_{0.20}\text{Pt}_{0.06}\text{Ru}_{0.04}\text{Os}_{0.02}\text{Fe}_{0.01})_1\text{As}_{0.94}\text{S}_{1.06}]$  siendo más pobre en Ru (varía entre 1.66% y 4.93% en peso) y Os (varía entre 1.39% y 3.19% en peso), y más rica en Pt (varía entre 4.47% y 11% en peso) que la incluida en la cromita inalterada. La composición de la irarsita que se encuentra en la matriz silicatada varía entre  $[(\text{Ir}_{0.60}\text{Rh}_{0.28}\text{Ru}_{0.09}\text{Os}_{0.02}\text{Fe}_{0.01})_{1.01}\text{As}_{0.85}\text{S}_{1.14}]$  y  $[(\text{Ir}_{0.87}\text{Ru}_{0.06}\text{Rh}_{0.03}\text{Os}_{0.02}\text{Fe}_{0.01})_{0.98}\text{As}_{0.86}\text{S}_{1.15}]$ , siendo más pobre en Ru (varía entre 2.15% y 3.53% en peso), Os (menos del 1.79% en peso), Pd (menos del 0.10% en peso) y Pt (no detectado), que la irarsita que se localiza en la cromita inalterada y en las fracturas, respectivamente.

Uno de los granos presentes en la cromita inalterada (analizado cualitativamente con EDS) muestra una zonación oscilatoria (Figura 4.21D) formada por un borde de irarsita, un núcleo de hollingworthita rica en Ir y un borde de hollingworthita relativamente más pobre en Ir. Otro de los granos presentes en la matriz silicatada (también analizado solo de forma cualitativa) también muestra zonación, en este caso formada por un núcleo de hollingworthita y un borde enriquecido en Ru que se aproxima a la composición de la ruarsita (Figura 4.23D).



**Figura 4.14.** Composición (en porcentaje atómico) de los sulfoarseniuros de Ir-Rh-(Pt-Ru) [irarsita (IrAsS)], [hollingworthita (RhAsS)], [platarsita (PtAsS)], [ruarsita (RuAsS)], presentes en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

#### 4.3.1.5. Óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh)

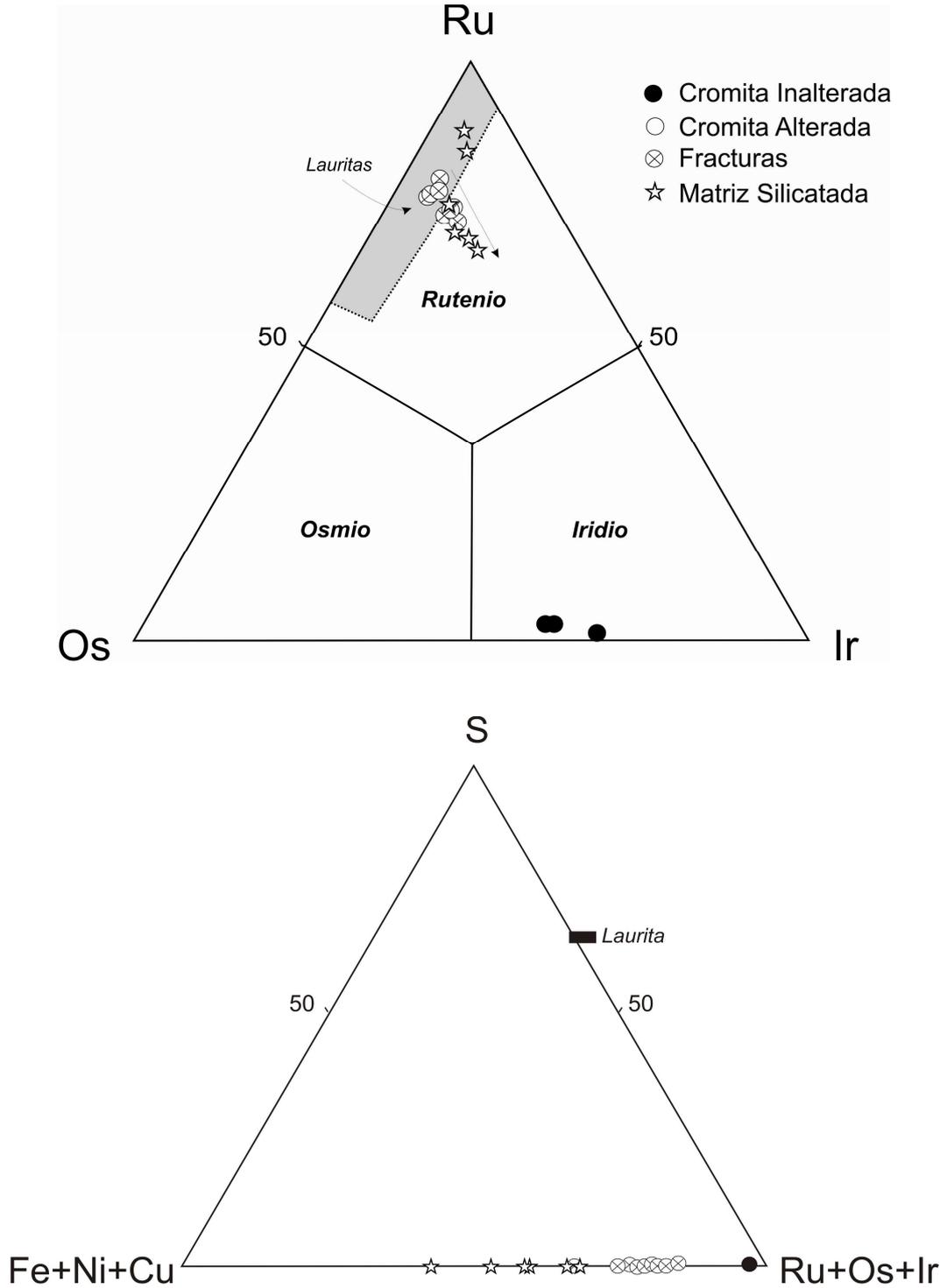
Los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) representan en torno al 14% de los MGP reconocidos. Están ausentes por completo en la cromita inalterada, representando un 57% de los MGP en la cromita alterada, un 46% en las fracturas y un 17% en la matriz silicatada. Cuando se consideran las áreas, de nuevo, las proporciones varían significativamente, de modo que estos MGP suponen el 82% del área de los MGP localizados en la cromita alterada, un 39% de los que se localizan en las fracturas y un escaso 3% de los que están en la matriz silicatada (Figura 4.11). Los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) se caracterizan por un predominio de Ru (varía entre 33.99% y 62.27% en peso) sobre Os (varía entre 9.48% y 25.35% en peso) e Ir (varía entre 6.70% y 18.94% en peso). Los contenidos de Fe varían entre el 1.10% y 34.08% en peso, mientras que el Ni y el Cu se presentan en bajas proporciones (entre 0.38% y 5.52% en peso, y menos del 0.33% en peso, respectivamente). Estos óxidos presentan trazas de Rh (menos del 1.48%), Pt (menos del 1.13% en peso), Pd (menos del 0.33% en peso), S (menos del 0.06% en peso) y As (menos del 2.30% en peso). Al igual que el contenido en Ir (que aumenta progresivamente hacia los granos localizados en la matriz silicatada; Figura 4.15), los contenidos de metales base también varían. Los óxidos que están en las fracturas muestran una relación  $(Os+Ir+Ru)/(Fe+Ni+Cu)$  que varía entre 2.94 y 18.05, mientras que en los que están en la matriz silicatada varía entre 0.75 y 2.17. En los primeros, la relación  $Ru/(Ru+Os)$  varía entre 0.81 y 0.85 cuyo rango de variación es más reducido que el de las lauritas en la misma posición. En el caso de los segundos, la relación  $Ru/(Ru+Os)$  varía entre 0.80 y 0.93, sugiriendo un menor contenido de Os que las lauritas localizadas en la misma posición textural.

#### 4.3.1.6. Aleaciones de Ir-Os

Estas aleaciones son muy minoritarias representando solamente un 4% de los MGP reconocidos. Se localizan exclusivamente en la cromita inalterada donde representan un 7% de los granos y un 2% del área de los MGP (Figura 4.11). Dos de los granos de aleaciones de Ir-Os analizados son *iridio* con menores cantidades de Os. Ambos granos muestran contenidos de S significativos (menos del 5.27% en peso) debido a la influencia de sulfuros vecinos (laurita y kashinita). Una vez corregidos los análisis, la composición del grano asociado al cristal de kashinita (Figura 4.21E) es  $Ir_{0.68}Os_{0.31}Ru_{0.01}$ , mientras que la del cristal asociado laurita y clinopiroxeno (Figura 4.21H) es  $Ir_{0.60}Os_{0.37}Ru_{0.02}$ .

#### 4.3.1.7. Arseniuro de Ni y Rh (RhNiAs)

El arseniuro de Ni y Rh se localiza en la matriz silicatada donde representa el 32% de los granos y el 1% del área de MGP (Figura 4.11). Su fórmula estructural media es  $Rh_{0.95}Ni_{1.04}As_{1.02}$ .

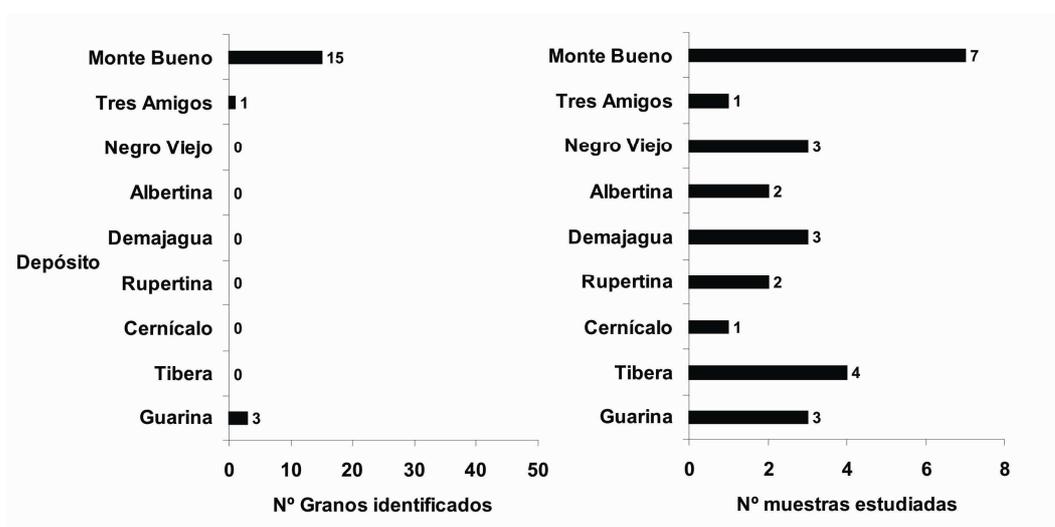


**Figura 4.15.** Composición (en porcentaje atómico) de las aleaciones Iridio y de los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni- (Rh) presentes en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo. Se representa, por comparación, la composición de la laurita reconocida en este mismo distrito. La zona sombreada indica la composición de la laurita de Sagua de Tánamo. La flecha indica el enriquecimiento en Ir de los granos en la matriz silicatada.

### 4.3.2. Minerales de metales base

#### 4.3.2.1. Distribución de los minerales de metales base

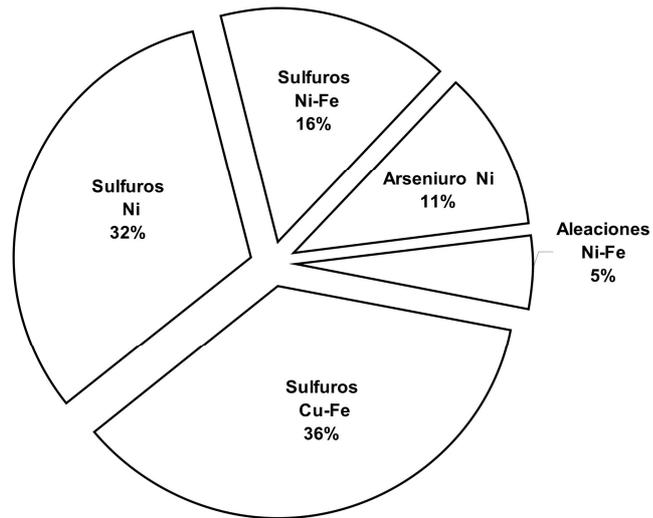
Los MMB se encuentran en muestras de 3 de los 10 depósitos estudiados (Minas Monte Bueno, Tres Amigos y Guarina). De entre estos depósitos, el que contiene mayor número de granos de MMB es el de Monte Bueno (15 granos), seguido del de Guarina (3 granos) y de Tres Amigos (1 granos) (Figura 4.16). En los depósitos Negro Viejo, Albertina, Demajagua, Rupertina, Cernícalo y Tibera no se reconocieron MMB. Las muestras que contienen el mayor número de MMB pertenecen a la Mina Monte Bueno (2 muestras con 3 granos cada una), mientras que las más pobres de las que contienen MMB, pertenecen a la Mina Tres Amigos (1 muestra con 1 grano) y Guarina (3 muestras con 1 grano en cada una de ellas).



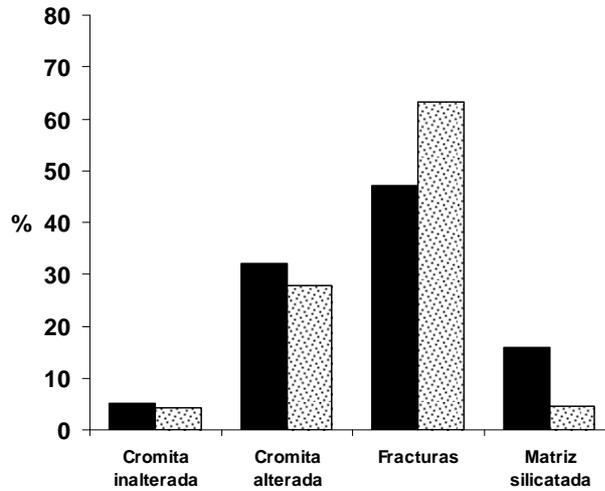
**Figura 4.16.** Comparación entre el número de granos de MMB identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los indicios de cromita del Distrito de Sagua de Tánamo.

La asociación de MMB está dominada por sulfuros de Ni-Fe-Cu. Estos son, en su mayoría sulfuros de Cu-Fe (36%), seguidos de cerca por los sulfuros de Ni (32%), los sulfuros de Ni-Fe (16%) y en menor medida por un arseniuro de Ni (11%) y una aleación de Ni-Fe (5%) (Figura 4.17).

La mayor parte de los MMB reconocidos se localizan en las fracturas de la cromita (47%); el resto de los granos se encuentran en la cromita alterada (32%), la matriz silicatada (16%) y en menor medida en la cromita inalterada (5%) (Figura 4.18). Estas proporciones son muy similares a las que se obtienen cuando se considera el área ponderada. Así, si se considera este parámetro se observa que de nuevo la mayor proporción de MMB se encuentra en las fracturas (63%), seguida en orden de abundancia por aquellos que se encuentran en la cromita alterada (28%), la matriz silicatada (5%), y en último lugar la cromita inalterada (4%).

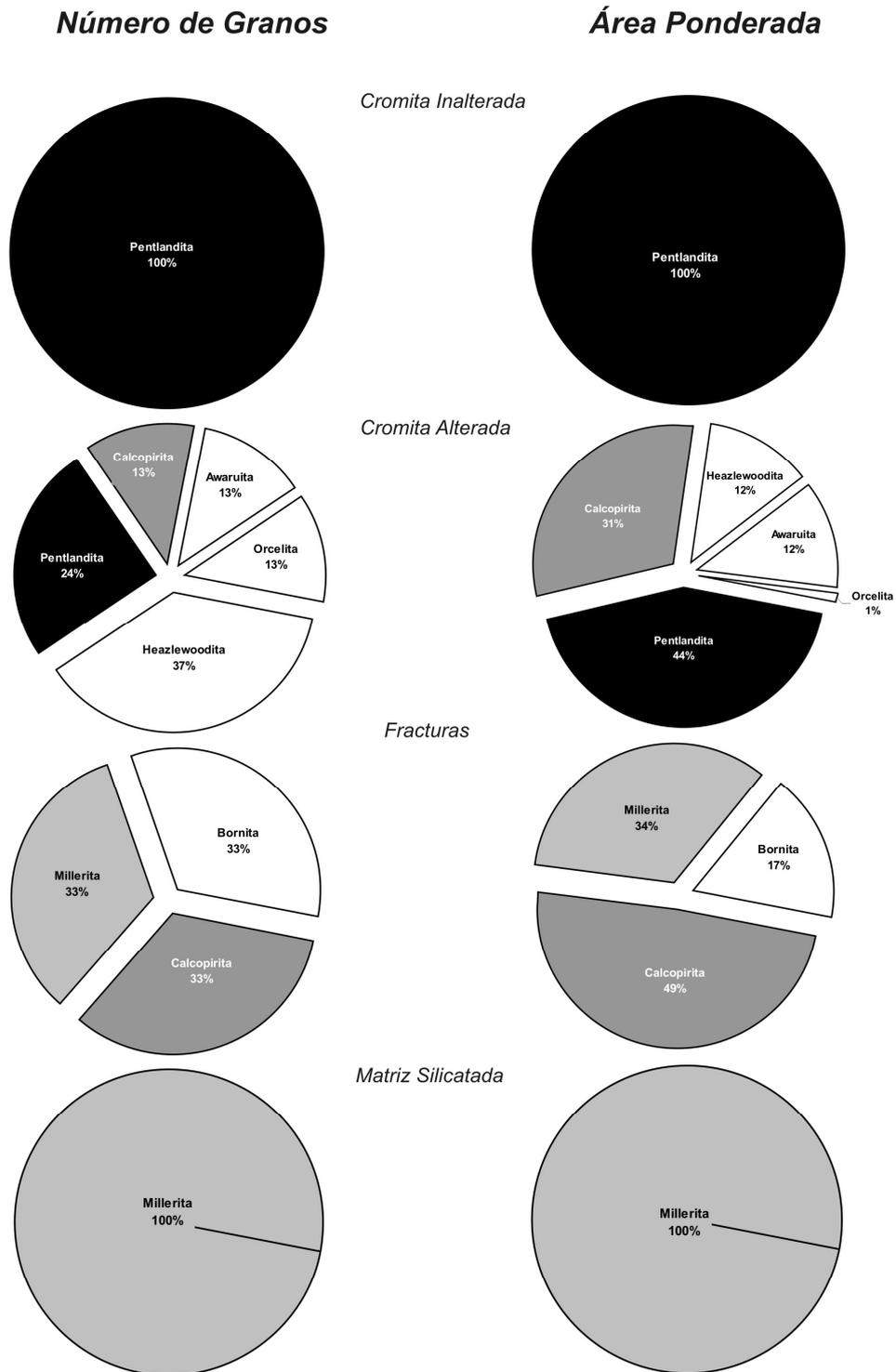


**Figura 4.17.** Proporciones de los diferentes grupos de MMB en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo.



**Figura 4.18.** Porcentajes de MMB identificados en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo. *Negro*: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 4.19).



**Figura 4.19.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MMB identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo.

4.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base

El rango de variación de los tamaños de grano de los MMB es similar al de los MGP (Tabla 4.3). En este caso, la distribución de los tamaños de grano es también muy heterogénea. Si se consideran las áreas de los granos agrupadas en intervalos de clase de igual recorrido ( $24 \mu\text{m}^2$ ), se observa que, aproximadamente el 80% de los MMB identificados tienen tamaños inferiores a  $25 \mu\text{m}^2$ . En igual proporción (6,67%), los tamaños de los granos, se agrupan en el intervalo que va desde 51 a  $75 \mu\text{m}^2$ , y en los intervalos que van desde  $76 \mu\text{m}^2$  a  $100 \mu\text{m}^2$  y desde  $126 \mu\text{m}^2$  a  $150 \mu\text{m}^2$  (Tabla 4.3; Figura 4.20).

Tabla 4.3. Distribución de los tamaños de los MMB en las cromititas estudiadas del Distrito de Sagua de Tánamo.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
1-25	1	6	2	3	12	80
26-50						
51-75				1	1	6.67
76-100				1	1	6.67
101-125						
126-150				1	1	6.67
151-175						
>176						

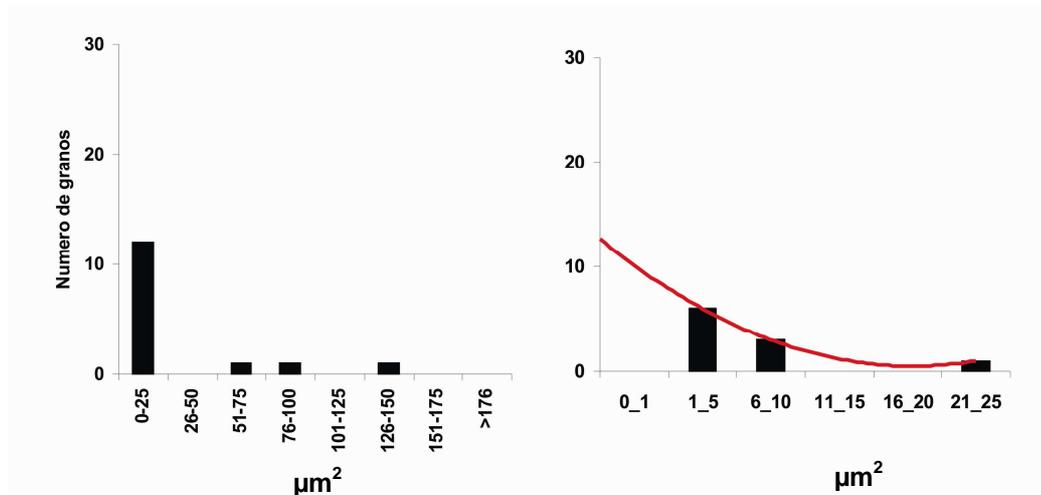


Figura 4.20. Distribución de los tamaños de grano de los MMB en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

Si se realiza un cambio de escala del intervalo de tamaño de grano inferior a  $25 \mu\text{m}^2$ , se observa una tendencia irregular en la distribución de los tamaños. En este caso la mayor parte de los granos se agrupan en un intervalo que oscila entre  $1 \mu\text{m}^2$  y  $5 \mu\text{m}^2$  y, en menor medida, entre  $6 \mu\text{m}^2$  y  $11 \mu\text{m}^2$ . La representación gráfica de la distribución de tamaño de estos granos inferiores a  $25 \mu\text{m}^2$ , en intervalos de recorrido de  $4 \mu\text{m}^2$ , de nuevo, define también una curva polinomial muy irregular que sugiere la existencia de gran cantidad de granos con tamaños inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$  que no se detectaron (Figura 4.20).

En este caso, al existir solo una modalidad de tamaño de grano en la cromita inalterada y la matriz silicatada no se pueden comparar, de manera adecuada, el tamaño medio de los granos de los MMB entre las diferentes posiciones texturales (Tabla 4.4). No obstante, considerando los datos que se tienen, se puede advertir una distribución muy heterogénea del tamaño de grano medio entre las diferentes posiciones texturales sin una tendencia clara de aumento o disminución del mismo desde zonas inalteradas a zonas alteradas de la cromita. Se necesitaría una población de muestras mayor para llegar a conclusiones más definitivas.

**Tabla 4.4.** Distribución de los tamaños medios de los MMB y valores de la desviación estándar y Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de sus tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	25	2.33	83.25	9
Desv. estándar		1.53	50.78	
Cv Pearson		0.65	0.61	

#### 4.3.2.3. Sulfuros de Cu-Fe

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Cu-Fe en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

La *calcopirita* representa ~21% de los granos de MMB reconocidos, mientras que si se considera el área de MMB que representa, el porcentaje alcanza hasta un 39%. Supone el 33% de los MMB que localizados en las fracturas y el 13% de los que se presentan en la cromita alterada. Estas proporciones varían hasta un 49% y 31% respectivamente, cuando se considera el área ponderada (Figura 4.19).

La *bornita* representa el 16% de los MMB. Todos los granos identificados están en las fracturas de la cromita donde representan un 33% y un 17% respectivamente de los granos y área de MMB (Figura 4.19). Estos sulfuros se analizaron solo de forma cualitativa, no obstante, las proporciones relativas de Cu, Fe y S, se aproximan bastante a la relación estequiométrica.

#### 4.3.2.4. Sulfuros de Ni

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Ni en las cromititas estudiadas: millerita ( $\text{NiS}$ ) y heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ).

La *millerita* es, junto con la calcopirita, el sulfuro más abundante en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo. Este mineral representa el 21% y el 26% respectivamente de los granos y del área de MMB en las cromititas. En las fracturas representa el 33% de los granos de MMB identificados y el 34% del área de MMB (Figura 4.19). La composición de la millerita es prácticamente estequiométrica.

La *heazlewoodita* representa el 16% de los granos de MMB y un escaso 3% del área de los MMB reconocidos. Se encuentra exclusivamente en la cromita alterada donde representa el 37% de los granos y el 12% del área de MMB

respectivamente (Figura 4.19). La composición de la heazlewoodita es prácticamente estequiométrica.

#### 4.3.2.5. Sulfuros de Ni-Fe

La *pentlandita*  $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$  representa 16% de los granos y del área de MMB en las cromititas. Es el único MMB que se encuentra en la cromita inalterada, y su porcentaje alcanza el 24% de los granos (y 44% del área) de MMB en la cromita alterada (Figura 4.19). Los análisis realizados muestran que esta pentlandita es más rica en Ni que en Fe (Ni hasta un 33.91% en peso).

#### 4.3.2.6. Aleación de Ni-Fe

La aleación de Ni-Fe reconocida es la *awaruita*  $(\text{Ni}_3\text{Fe})$  que representa un 5% de los granos y un 3% del área de MMB reconocidos. Se encuentra exclusivamente en la cromita alterada donde representa un 13% de los granos y un 12% del área de los MMB (Figura 4.19). El contenido de Ni alcanza hasta un 74.45% en peso. El S se encuentra en todos los granos analizados en proporciones inferiores al 3.53% en peso.

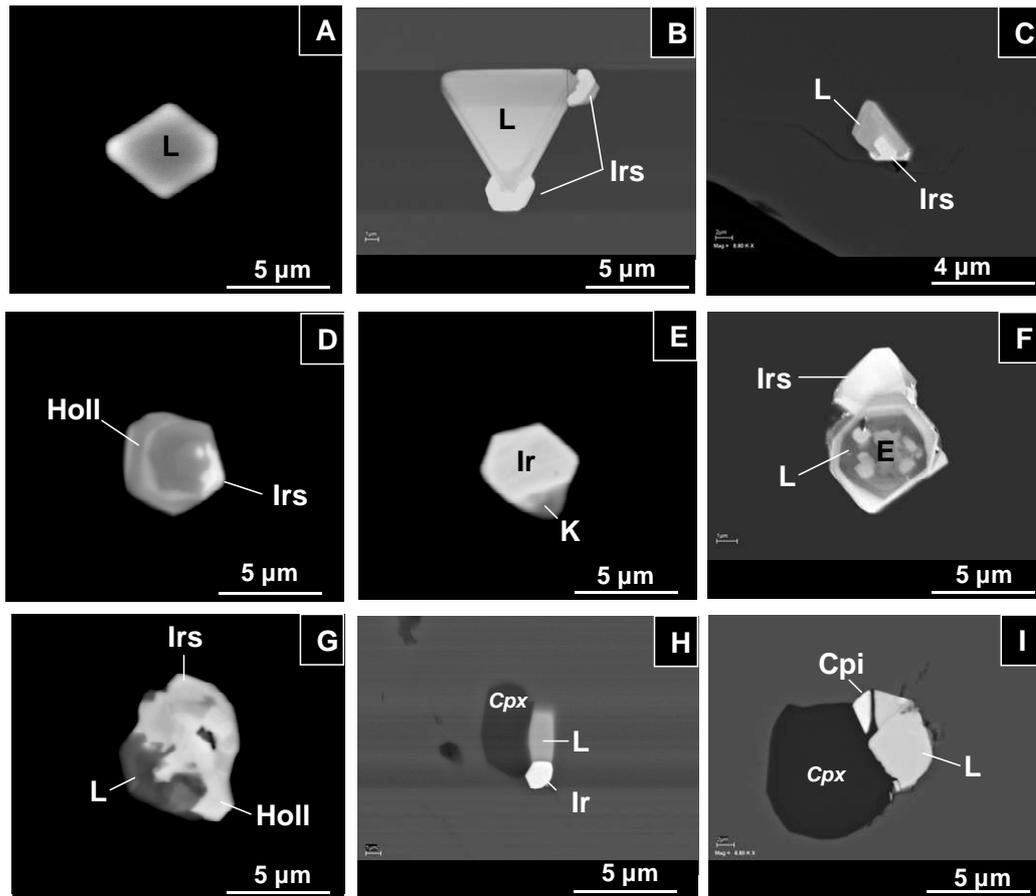
#### 4.3.2.7. Arseniuro de Ni

El arseniuro de Ni identificado es la *orcelita*  $(\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2)$ , el cual supone un 5% de los MMB en las cromititas. El grano reconocido se encuentra en la cromita alterada donde representa el 1% del área de MMB en dicha posición textural (Figura 4.19). La composición, en *apfu*, es  $(\text{Ni}_{5.9}\text{Fe}_{0.9})\text{As}_2$ . El contenido de Fe alcanza hasta un 8.60% en peso.

## 4.4 ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS

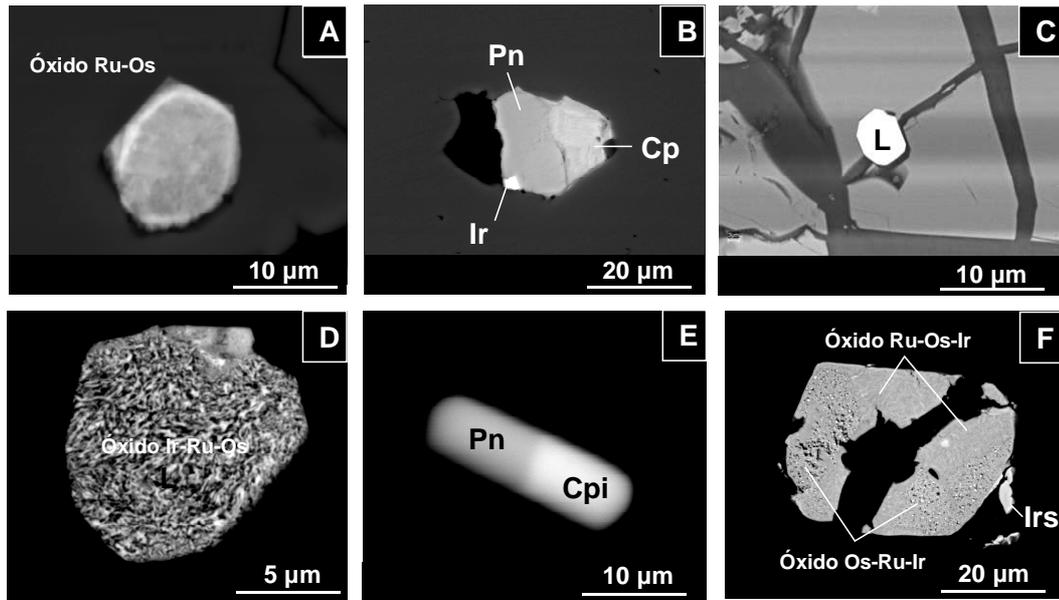
### 4.4.1. *Minerales del grupo del platino*

En la *cromita inalterada* los MGP muestran morfologías preferentemente euhedrales y en menor medida subhedrales. De entre los MGP incluidos en la cromita inalterada solo la laurita, la erlichmanita y el osmio se presentan en forma de granos monofásicos (Figura 4.21A). Los granos bifásicos están formados por laurita asociada con irarsita (Figura 4.21B-C), hollingworthita o millerita, irarsita con hollingworthita (Figura 4.21D) o iridio con kashinita (Figura 4.21E). Los agregados polifásicos están constituidos por laurita y/o erlichmanita con irarsita (Figura 4.21F) o hollingworthita (Figura 4.21G), o por laurita con osmio o cuproiridsita con clinopiroxeno (Figuras 4.21H-I). Como se observa en las Figuras 4.21B, 4.21D y 4.21F algunos de los MGP muestran zonación. En todos los casos, el patrón de zonación que se reconoce es el oscilatorio.



**Figura 4.21.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en la cromita inalterada. **A.** Cristal euhedral de laurita (L). **B.** Cristal euhedral de laurita con dos cristales de irarsita (Irs) subhedrales adheridos a las esquinas. **C.** Intercrecimiento de laurita e irarsita. **D.** Agregado bifásico compuesto de irarsita y un cristal zonado de hollingworthita (Holl). **E.** Agregado bifásico compuesto por un cristal euhedral de iridio (Ir) y kashinita (K). **F.** Agregado polifásico formado por un cristal de laurita-erlichmanita (L-E) zonado e irarsita. **G.** Inclusión polifásica compuesta por laurita subhedral con cristales de irarsita y hollingworthita anhedral. **H.** Inclusión polifásica compuesta por dos cristales euhedrales de laurita e iridio asociados a un cristal de clinopiroxeno (Cpx). **I.** Asociación polifásica de laurita y cuproiridsita (Cpi) asociados a un cristal de clinopiroxeno.

En la *cromita alterada* la morfología de los MGP es muy variable reconociéndose cristales euhedrales, subhedrales y anhedral (Figuras 4.22A-B). La laurita y los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) se encuentra formando cristales monofásicos con morfologías euhedrales y/o subhedrales (Figura 4.22A). El único grano bifásico reconocido está formado por un cristal de laurita y pentlandita, mientras que otro grano compuesto polifásico reconocido está formado por un cristal de iridio en el margen de pentlandita asociada calcopirita (Figura 4.22B).

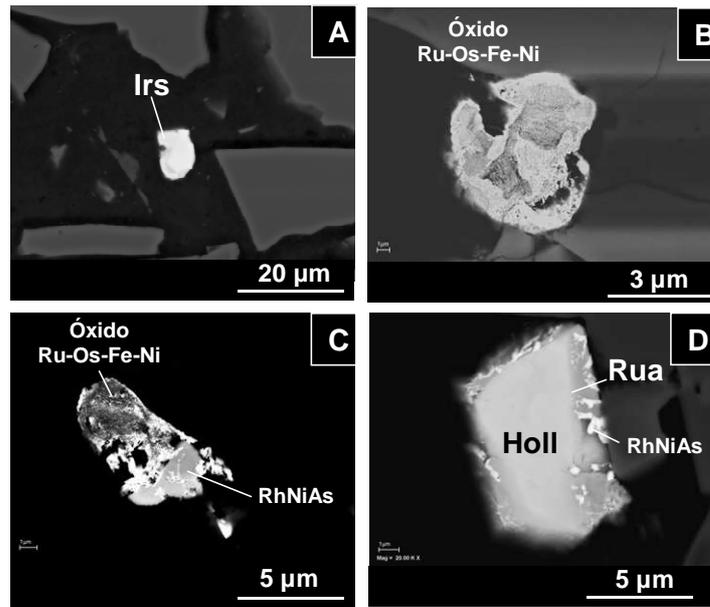


**Figura 4.22.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en la cromita alterada (A-B) y en fracturas de los cristales de cromita (C-F). **A.** Cristal subhedral de un óxido de Ru-Os mostrando el borde del grano parcialmente corroído y una textura interna granulada. Nótese que el grano muestra un borde de mayor reflectividad electrónica, que se corresponde con una zona de enriquecimiento relativo en Os. **B.** Inclusión polifásica compuesta por un cristal de iridio (Ir) asociado a pentlandita (Pn) y calcopirita (Cp). **C.** Laurita (L) euhedral. **D.** Cristal subhedral de óxido de Ir-Ru-Os con textura interna porosa. **E.** Inclusión bifásica compuesta de cuproiridsita (Cpi) y pentlandita. **F.** Inclusión bifásica compuesta por un cristal euhedral de Ru-Os-Ir con diferentes zonas composicionales e irarsita (Irs) anhedral. Nótese que las zonas de Ru-Os-Ir muestran textura interna graneada y las zonas de Os-Ru-Ir muestran textura porosa.

En las *fracturas* de los cristales de cromita, al igual que en la cromita alterada, los MGP muestran morfologías muy variables (Figuras 4.23C-F). La laurita y los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) forman granos monofásicos (Figuras 4.23C-D), los cuales desarrollan cristales euhedrales y en menor medida subhedrales, con bordes de granos parcialmente corroídos. Los agregados bifásicos están constituidos por laurita o cuproiridsita euhedrales con pentlandita (Figura 4.23E), o por óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) subhedrales con irarsita anhedral (Figura 4.23F).

En la *matriz silicatada intersticial* entre los granos de cromita los MGP muestran el mismo patrón de variación de morfologías que se observa en la cromita alterada, con cristales euhedrales, subhedrales y anhedrales (Figura 4.23A-E). Al igual que los MGP que están en la cromita alterada, los presentes en esta posición textural, también desarrollan, en ocasiones, bordes de grano parcialmente corroídos. La laurita (Figura 4.23A), la irarsita y los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) (Figura 4.23B) se presentan en forma de granos monofásicos. El único grano bifásico reconocido está formado por un óxido de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh), que desarrolla textura porosa, y un grano del arseniuro de Ni y Rh (Figura 4.23C). El grano polifásico identificado está formado por un cristal subhedral de hollingworthita que llega a alcanzar la composición de la ruarsita con un borde rico en Ru, el cual alberga pequeñas inclusiones del arseniuro de Ni y Rh (Figura 4.23D).

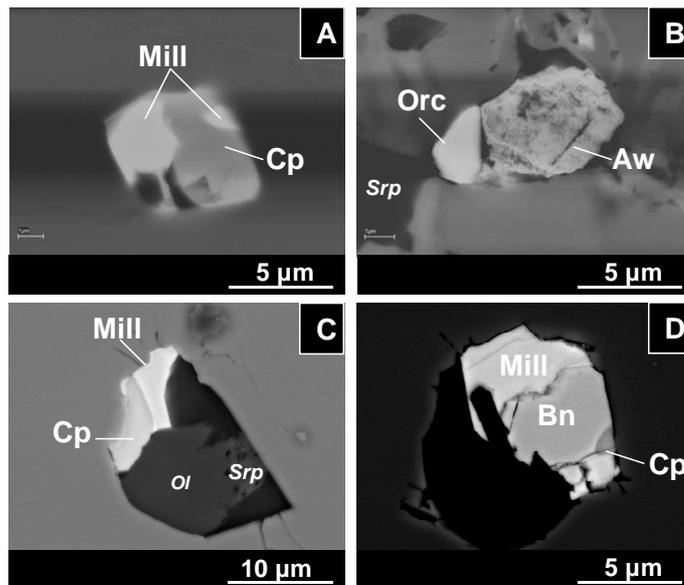
**Figura 4.23.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en la matriz silicatada. **A.** Cristal anhedral de irarsita (Irs). **B.** Óxido de Ru-Os-Fe-Ni anhedral con textura interna porosa. **C.** Agregado bifásico compuesto por un óxido de Ru-Os-Fe-Ni poroso y un cristal anhedral del arseniuro de Ni y Rh (RhNiAs). **(D)** inclusión polifásica compuesta por hollingworthita (Holl) y ruarsita (Rua) con inclusiones de RhNiAs en el borde de ruarsita.



#### 4.4.2. Minerales de metales base

En la *cromita inalterada*, el único mineral que forma cristales monofásicos es la pentlandita la cual muestra morfología subhedral. Este sulfuro también se asocia en agregados bifásicos con la laurita. Los MMB que se encuentran en la *cromita alterada* sólo hay agregados compuestos constituidos por pentlandita subhedral asociada con MGP, millerita con calcopirita (Figura 4.24A) ambos mostrando morfología subhedral, u orcelita anhedral con awaruita anhedral mostrando textura porosa (Figura 4.24B).

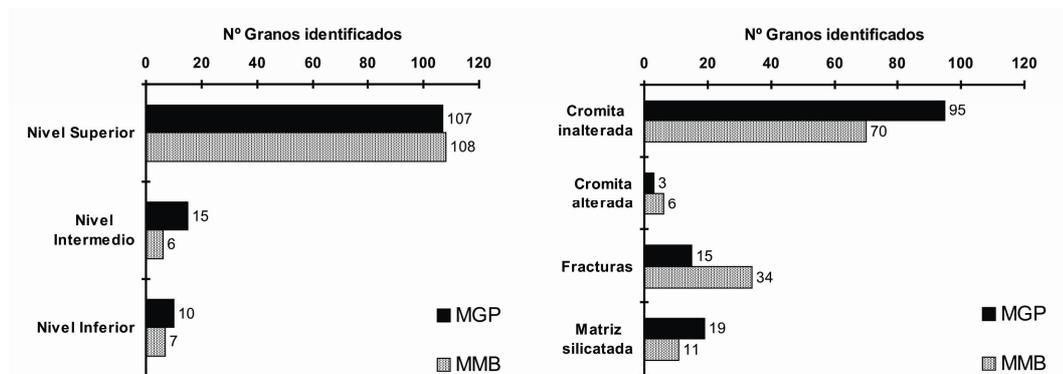
**Figura 4.24.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales de metales base. **A.** Inclusión bifásica compuesta por millerita (Mill) y calcopirita (Cp) incluida en la cromita alterada. **B.** Inclusión bifásica formada por orcelita (Orc) anhedral y awaruita (Aw) anhedral con textura porosa en la cromita alterada. **C.** Asociación bifásica de calcopirita y millerita asociada a olivino (ol) reemplazado parcialmente por serpentina (Srp) en una fractura abierta. **D.** Agregado polifásico compuesto por millerita, bornita (Bn) y calcopirita en una fractura abierta de la cromita.



En las *fracturas* los MMB sólo forman parte de agregados compuestos de pentlandita subhedral asociada con MGP (laurita o cuproiridsita) o millerita y calcopirita subhedrales (Figura 4.24C). El único agregado bifásico está constituido por millerita, calcopirita y bornita (Figura 4.24D). En la *matriz silicatada* el MMB que se encuentra es la heazlewoodita, que presenta morfología subhedral y/o anhedral.

#### 4.5. INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS DE LA MINA CARIDAD

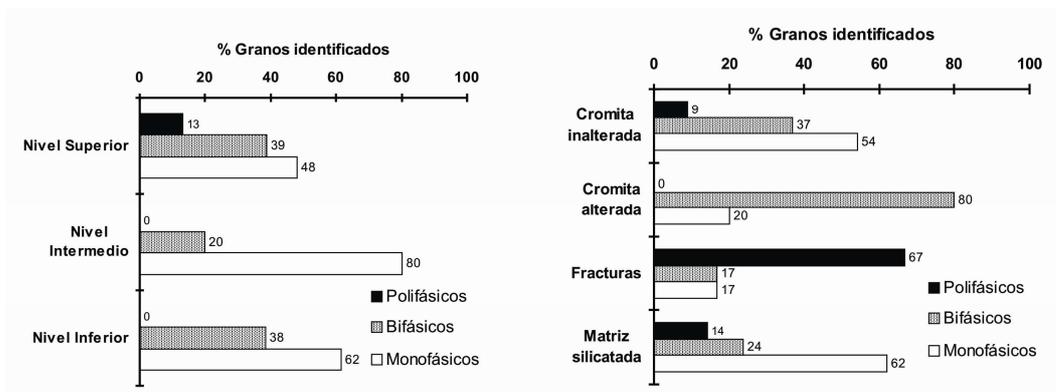
La abundancia de inclusiones metálicas en las cromititas de la Mina Caridad es mayor que en el conjunto de las cromititas del resto de las minas estudiadas del Distrito de Sagua de Tánamo (253 granos individuales: 132 MGP y 121 MMB). En estas cromititas, la distribución de las inclusiones metálicas también es muy heterogénea (Figura 4.25). Se reconoce un incremento del contenido de inclusiones metálicas desde las cromititas del nivel inferior de la mina hasta las del superior. Así, en las del nivel inferior se reconocen un total de 17 granos (10 MGP y 7 MMB), en las del nivel intermedio un total de 21 granos (15 MGP y 6 MMB), y en las del nivel superior un total de 215 granos (108 MMB y 107 MGP). La muestra que contiene mayor número de inclusiones pertenece al nivel superior (43 granos: 32 MGP y 11 MMB), mientras que la más pobre procede del nivel inferior (4 granos: 3 MGP y 1 MMB). Las proporciones de las inclusiones en las diferentes posiciones texturales también varían: 165 granos están en la cromita inalterada (95 MGP y 70 MMB), 49 están en las fracturas (34 MMB y 15 MGP), 31 están en la matriz silicatada (20 MGP y 11 MMB) y 9 granos lo están en la cromita alterada (6 MMB y 3 MGP).



**Figura 4.25.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas en cada uno de los depósitos de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas de la Mina Caridad.

Estas inclusiones se encuentran en forma de granos monofásicos o formando agregados compuestos de varios granos individuales de MGP, MMB, o MGP con MMB y/o silicatos. La mayoría de las inclusiones en el nivel inferior son monofásicas (62%) y en menor medida bifásicas (38%). En el nivel intermedio también dominan las inclusiones monofásicas (80%) y en menor medida bifásicas (20%). En el nivel superior se reconocen inclusiones monofásicas (48%), bifásicas (39%) y polifásicas (13%) (Figura 4.26). La diferencia de proporciones también se observa entre las diferentes posiciones texturales. En la cromita inalterada la mayoría de los granos son monofásicos (54%) y en menor

medida compuestos (37% bifásicos y 9% polifásicos) (Figura 4.26). En la cromita alterada dominan las inclusiones bifásicas (80%) sobre los granos monofásicos (20%). En las fracturas, la mayoría de las inclusiones son compuestas (67% polifásicos y 17% bifásicas) y en menor medida monofásicas (17%). En la matriz silicatada predominan los granos monofásicos (62%) sobre los granos compuestos (24% bifásicos y 14% polifásicos) (Figura 4.26).

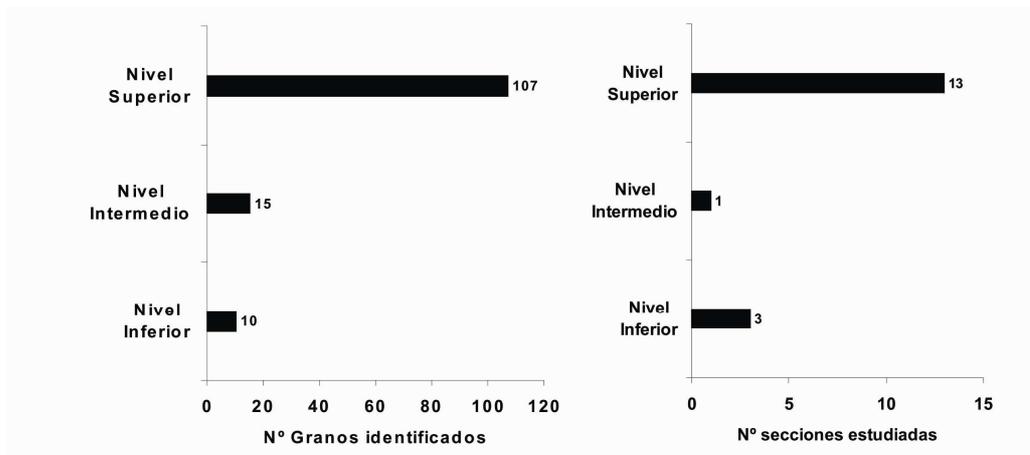


**Figura 4.26.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas monofásicas, bifásicas y polifásicas en cada uno de los depósitos de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas de la Mina Caridad.

#### 4.5.1. Minerales del grupo del platino

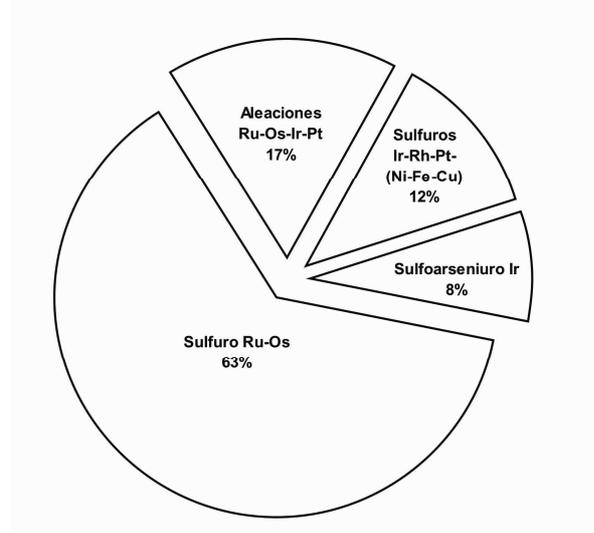
##### 4.5.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino

Los MGP se encuentran en 17 muestras de los tres niveles reconocidos. Al igual que ocurre con el total de inclusiones, hay un incremento del número de MGP desde los niveles inferior e intermedio hasta el superior (10, 15 y 107 granos de MGP, respectivamente). La muestra que contiene mayor número de MGP procede del nivel superior (32 granos), mientras que la más pobre pertenece al nivel inferior (3 granos) (Figura 4.27).



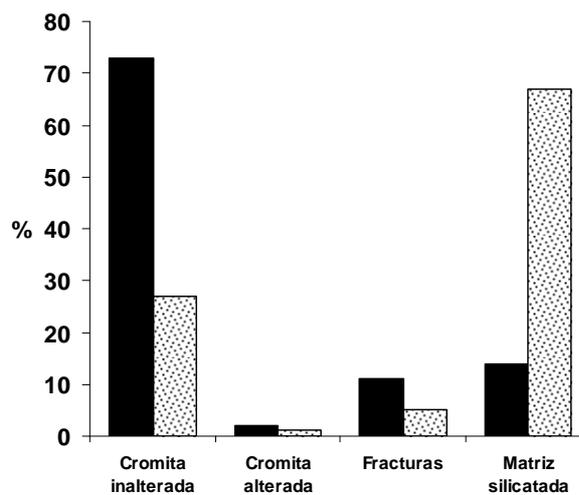
**Figura 4.27.** Comparación entre el número de granos de MGP identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los niveles de cromititas reconocidos en la Mina Caridad.

La asociación de MGP está dominada por minerales de Ru-Os-Ir. Estos son, en su mayoría sulfuros de Ru-Os (63%), aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt (17%), sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu) (12%), y en menor medida por un sulfoarseniuro de Ir-Rh (8%) (Figura 4.28).



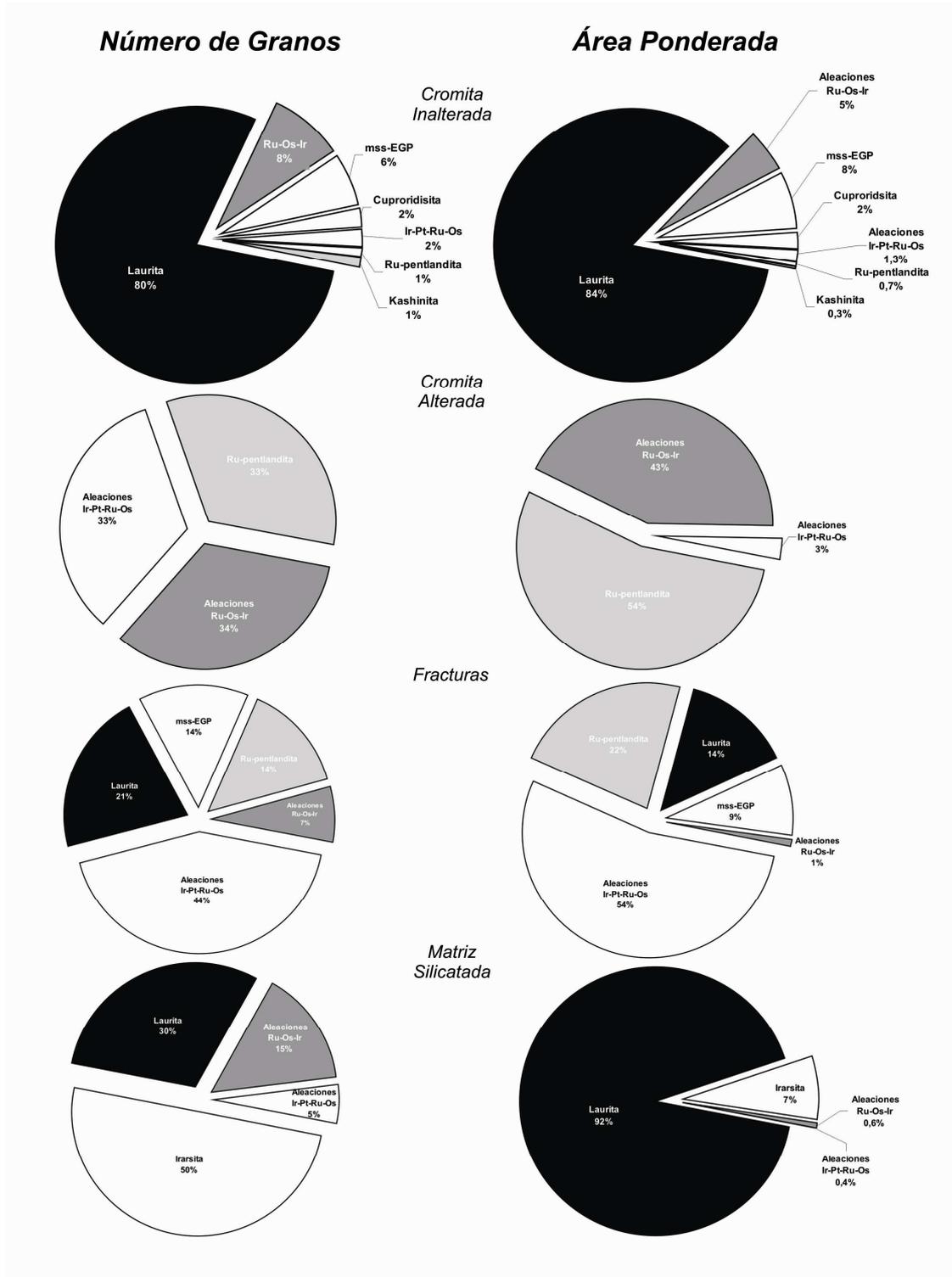
**Figura 4.28.** Proporciones de los diferentes grupos de MGP en las cromititas de la Mina Caridad.

La mayor parte de los MGP reconocidos (73%) se encuentran incluidos en la cromita inalterada; el resto de los granos se encuentran en la matriz silicatada (14%), en fracturas (11%) y en la cromita alterada (2%). Por el contrario, cuando se considera el área ponderada, las proporciones de los MGP en las diferentes posiciones texturales varían significativamente. Así, la mayor proporción de MGP está en la matriz silicatada (67%), seguida de la cromita inalterada (27%), las fracturas (5%) y la cromita alterada (1%) (Figura 4.29).



**Figura 4.29.** Porcentajes de MGP identificados en las cromititas de la Mina Caridad. Negro: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 4.30).



**Figura 4.30.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MGP identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromitas de la Mina Caridad.

4.5.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino

La distribución de los tamaños de grano de los MGP es muy heterogénea. El rango de tamaños de grano varía entre  $1 \mu\text{m}^2$  y  $125 \mu\text{m}^2$ , aunque uno de los granos reconocidos en la matriz silicatada alcanza  $3000 \mu\text{m}^2$ . Si se consideran las áreas agrupadas en intervalos de clase de recorrido  $24 \mu\text{m}^2$ , se observa que cerca del 88% de los MGP reconocidos tienen tamaños inferiores a  $25 \mu\text{m}^2$ . En menor medida, los tamaños de los granos se agrupan en el intervalo que oscila de 26 a  $50 \mu\text{m}^2$  (~6%), así como en los intervalos que van desde 76 a  $100 \mu\text{m}^2$ , desde 101 a  $125 \mu\text{m}^2$ , y más de  $176 \mu\text{m}^2$  (Tabla 4.5; Figura 4.31).

Tabla 4.5. Distribución de los tamaños de los MGP en las cromititas de la Mina Caridad.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
1-25	89	3	13	11	116	87.88
26-50	6		2		8	6.06
51-75						
76-100	1		1	1	3	2.27
101-125	1			1	2	1.52
126-150						
151-175						
>176	2			1	3	2.27

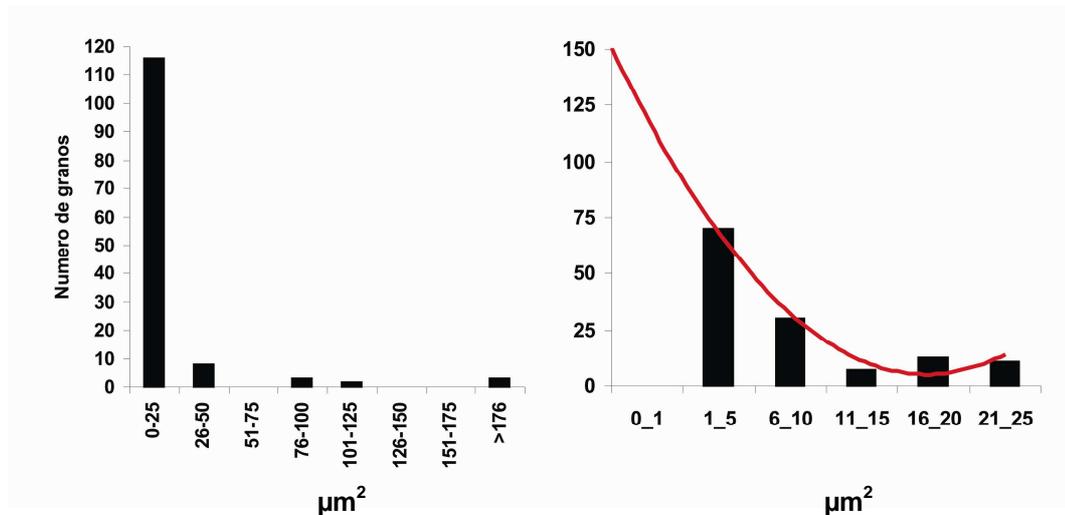


Figura 4.31. Distribución de los tamaños de grano de los MGP en las cromititas de la Mina Caridad.

Si se realiza un cambio de escala en el intervalo de tamaños de grano inferior a  $25 \mu\text{m}^2$ , se observa una tendencia irregular en la distribución de los tamaños. La mayor parte de los granos poseen tamaños inferiores a  $11 \mu\text{m}^2$ , con un máximo relativo en el intervalo que va desde  $1 \mu\text{m}^2$  a  $5 \mu\text{m}^2$  y se reconoce otro máximo relativo en el intervalo que va desde  $16 \mu\text{m}^2$  a  $25 \mu\text{m}^2$  (Figura 4.31).

Los valores del Coeficientes de Variación de Pearson en cada una de las posiciones texturales indica un elevado grado de heterogeneidad de los tamaños de granos en la matriz silicatada y en la cromita inalterada (Tabla 4.6). La gran dispersión que muestran ambas distribuciones se debe a la presencia de unos

pocos granos cuyo tamaño supera el del promedio del resto. Así por ejemplo, la fuerte disparidad en la distribución de tamaños en la matriz silicatada se debe a la presencia de un grano de laurita que alcanza 3000  $\mu\text{m}^2$  de tamaño (Figura 4.31). No obstante, teniendo en cuenta el Coeficiente de Variación de Pearson, se pueden comparar los valores dados de la distribución de tamaños en las diferentes posiciones texturales, pueden ser comparados entre sí.

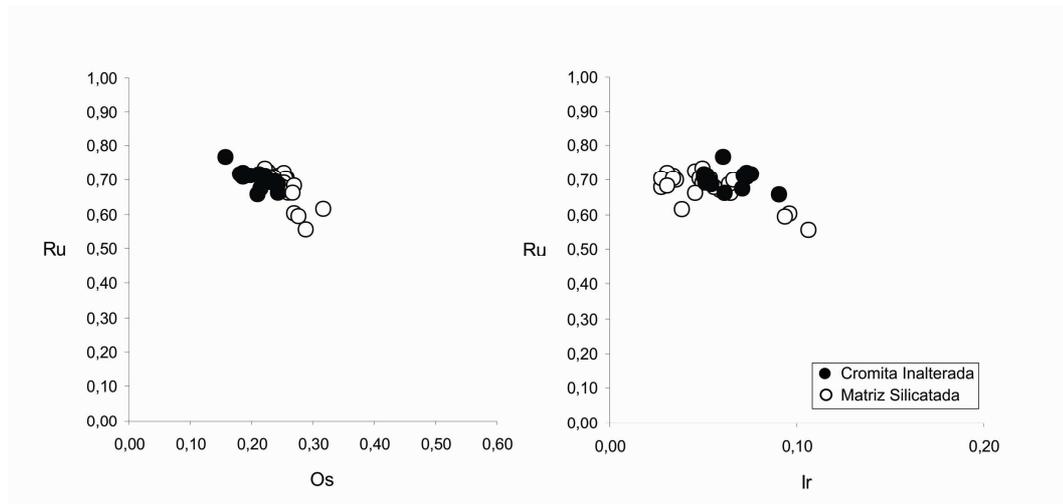
**Tabla 4.6.** Distribución de los tamaños medios de los MGP y valores de la desviación estándar y del Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de sus tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromititas de la Mina Caridad.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	61.87	12.33	25	354.33
Desv. estándar	126.38	10.02	29.73	989.43
Cv Pearson	2.04	0.81	1.19	2.72

#### 4.5.1.3. Sulfuros de Ru-Os

El único de Ru-Os reconocido es la *laurita* ( $\text{RuS}_2$ ). Este es el MGP más abundante (~64% de todos los MGP) y el que representa una mayor proporción de área (~53% del área total de los MGP en las cromititas). Representa el 80% de los MGP presentes en la cromita inalterada, el 30% de los que se encuentran en la matriz silicatada y el 21% de los que se encuentran en las fracturas. No se ha reconocido ningún grano de laurita en la cromita alterada. Representa el 84% del área de los MGP en la cromita inalterada, el 92% de los que están en la matriz silicatada y un 14% de los que se encuentran en las fracturas (Figura 4.30).

Debido al reducido tamaño de la mayoría de los granos, solo se pudieron analizar cuantitativamente los granos de laurita localizados en la cromita inalterada y la matriz silicatada. La composición de la laurita incluida en la cromita inalterada (en *apfu*) varía entre  $(\text{Ru}_{0.66}\text{Os}_{0.21}\text{Ir}_{0.09}\text{Ni}_{0.02}\text{Cu}_{0.01})_{1.00}\text{S}_{2.00}$  y  $(\text{Ru}_{0.77}\text{Os}_{0.16}\text{Ir}_{0.06}\text{Rh}_{0.02})_{1.00}\text{S}_{2.00}$ . Al igual que en el resto de los cristales de laurita presente en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo, el contenido en Ir es relativamente alto (hasta un 9.08% en peso). El contenido de Rh es inferior al 0.92% en peso, el de Pt es inferior al 0.43% en peso, el de Pd no supera el 0.22% en peso, y el arsénico también se encuentra en proporciones trazas (menos del 0.09% en peso). La laurita presente en la matriz silicatada muestra un contenido medio de Os mayor que el de la laurita en la cromita inalterada. Así mismo, el rango de variación del contenido en Ir es mucho mayor (entre un 2.76% y un 10.25% en peso) (Figura 4.32). La composición de esta última varía (en *apfu*) entre la laurita rica en Os  $[(\text{Ru}_{0.56}\text{Os}_{0.29}\text{Ir}_{0.11}\text{Ni}_{0.03}\text{Cu}_{0.02})_{1.00}\text{S}_{2.00}]$  y la laurita rica en Ru  $[\text{Ru}_{0.74}\text{Os}_{0.22}\text{Ir}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}]_{1.02}\text{S}_{1.98}$ . El Pt, el Rh y el Pd también se encuentran en bajas proporciones (0.42%, 0.35% y 0.30% en peso, respectivamente). El contenido de As es ligeramente superior (hasta un 1.70% en peso).

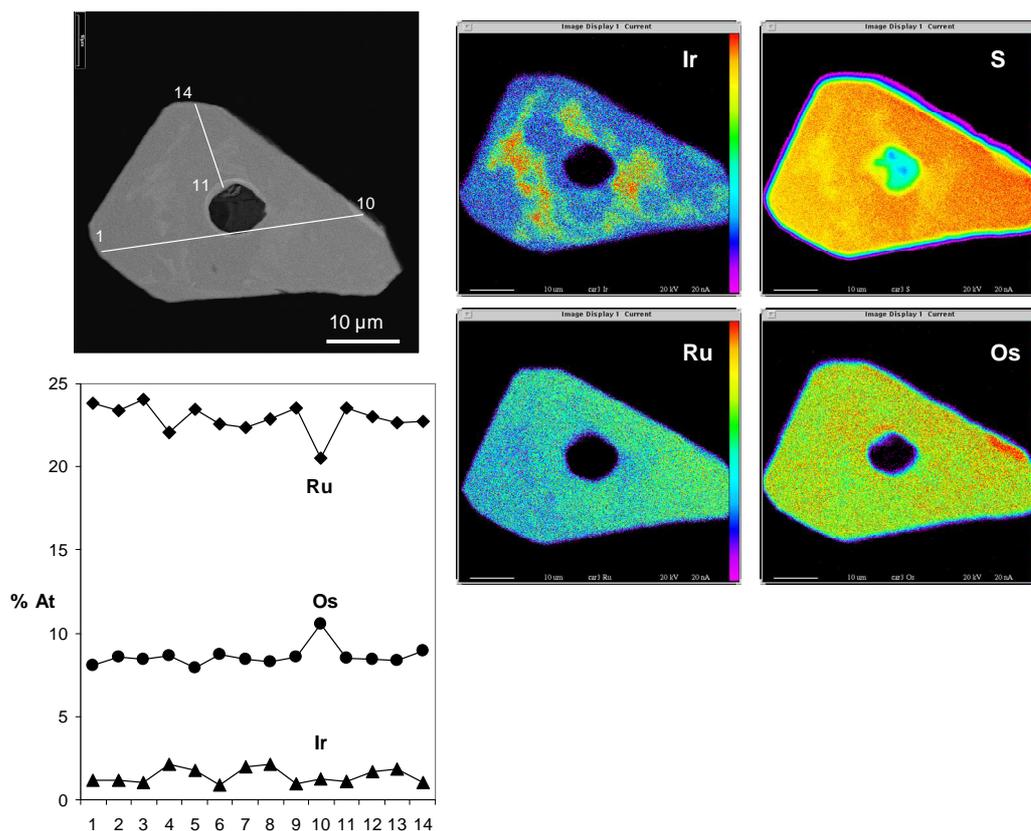


**Figura 4.32.** Correlaciones Ru-Os y Ru-Ir (en apfu) en los sulfuros de la serie laurita-erlichmanita. Obsérvese que la laurita más rica en Os es la incluida en la matriz silicatada y que la más rica en Ru lo está en la cromita inalterada, y el extenso rango de variación en el contenido de Ir en la laurita localizada en la matriz silicatada.

Algunos de los cristales de laurita que se reconocen en las cromititas de esta mina muestran peculiaridades muy notables, como son zonaciones y/o pequeñas inclusiones de sulfuros de metales base (SMB; millerita, calcocita y pentlandita). Estas características tan interesantes las muestran tanto los granos incluidos en la cromita inalterada como aquellos que están en la matriz silicatada (Figuras 3.3 y 4.33). La presencia de lauritas con inclusiones de SMB ha sido descrita anteriormente por Garuti et al. (2008) en las cromititas estratiformes de Campo Formoso, Brasil, aunque es la primera vez que se describen en cromititas ofiolíticas.

Como se ha citado anteriormente, dos de los granos de laurita reconocidos en las cromititas de la Mina Caridad tienen un tamaño que supera la dimensión promedia del resto de los MGP (e.j. Figura 4.33). Ambos granos son de laurita, y además de estar zonados, albergan inclusiones de SMB. Uno de los granos se localiza en la cromita inalterada mientras que el otro está en la matriz silicatada. En ambos casos, el patrón de zonación es diferente y la situación de las inclusiones de los SMB también. El grano localizado en la cromita inalterada, descrito en el Capítulo 3 (Figura 3.3), muestra un patrón de zonación simple con un núcleo ligeramente enriquecido en Os en comparación con el borde. En la parte exterior de este grano, el empobrecimiento en Os está acompañado por un ligero incremento en el contenido de Ir. En este grano las inclusiones de SMB se encuentran alineadas según los planos de crecimiento del cristal de laurita anfitrión; así mismo, en su parte izquierda el grano está en contacto con la mss rica en EGP, asociado a un grano de cuproiridsita (Figura 3.3).

En el grano localizado en la matriz silicatada, el patrón de zonación es irregular y se caracteriza por una distribución muy heterogénea de parches o zonas de mayor contenido en Ir a lo largo del grano. Tales zonas enriquecidas en Ir se asocian a un empobrecimiento relativo en Ru y S (Figura 4.32). En este grano, la relación de la laurita y la inclusión de SMB que alberga es diferente a la descrita en el caso anterior. En este caso, la inclusión de SMB está compuesta por millerita y calcocita, y muestra una morfología subredondeada que sugiere atrapamiento en estado líquido o semilíquido durante el crecimiento de la laurita.



**Figura 4.33.** Imágenes de electrones retrodispersados y de rayos X mostrando la distribución de Ir, S, Ru y Os en el grano de laurita zonado localizado en la matriz silicatada. Se representan también perfiles composicionales de Ru, Os e Ir en dos direcciones transversales del grano.

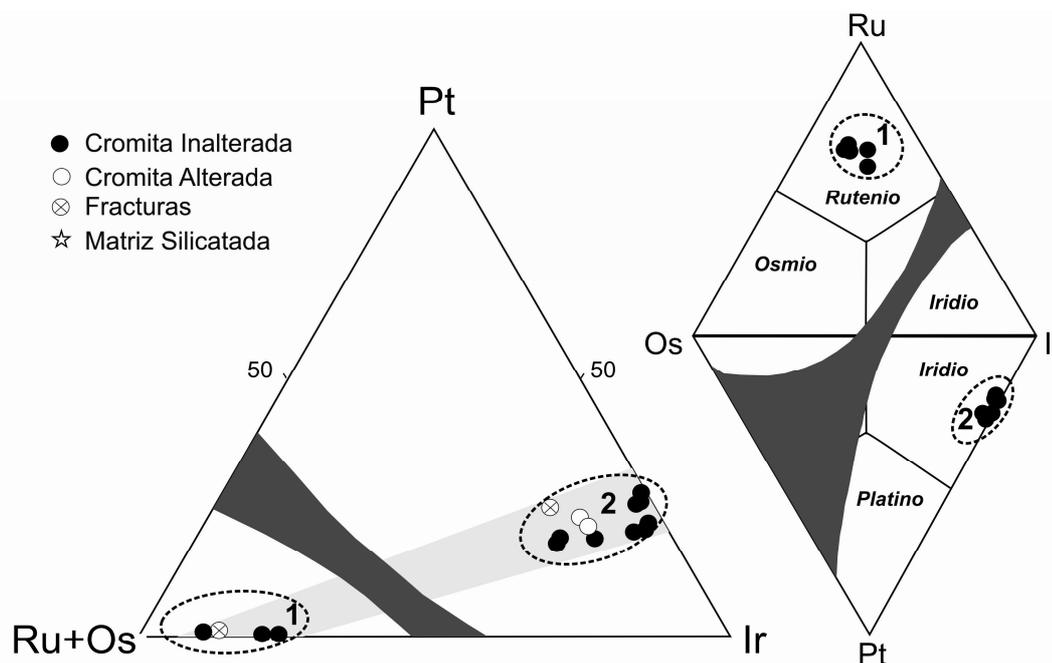
#### 4.5.1.4. Aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt

Se distinguen dos grupos de aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt, sobre la base de los EGP predominantes: aleaciones de Ru-Os-Ir y, aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os.

Las *aleaciones de Ru-Os-Ir* son las más abundantes (~10% de todos los MGP reconocidos). Representan el 34% de los MGP que se encuentran en la cromita alterada, el 15% de los que están en la matriz silicatada, el 7% de los que se localizan en las fracturas y el 8% de los incluidos en la cromita inalterada. Suponen un 43% del área de los MGP en la cromita alterada y el 5% de los que están en la cromita inalterada; mientras que en las fracturas y en la matriz silicatada representan solo un 1% y 0.6%, respectivamente (Figura 4.30). Todos los granos analizados están confinados en márgenes de granos de millerita, por lo que sus análisis muestran un cierto grado de contaminación. Una vez realizadas las correcciones oportunas estas aleaciones se clasifican como rutenio con cantidades menores de Os e Ir (Figura 4.34). La composición (en *apfu*) varía entre  $\text{Ru}_{0.60}\text{Ir}_{0.22}\text{Os}_{0.18}$  y  $\text{Ru}_{0.66}\text{Os}_{0.22}\text{Ir}_{0.12}$ .

Las *aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os* suponen entorno al 6% de los MGP reconocidos en las cromititas de la Mina Caridad. Representan el 44% de los MGP que se encuentran en las fracturas, el 33% de los que están en la cromita alterada, el 5% de los que están en la matriz silicatada y un escaso 2% de los

MGP incluidos en la cromita inalterada. No se ha reconocido ningún grano de estas aleaciones en la cromita alterada. Representan un 54% del área de MGP en las fracturas, un 3% área de MGP en la cromita alterada, y un 1.3% y 0.4% respectivamente, en la cromita inalterada y en la matriz silicatada (Figura 4.30). Estas aleaciones también se encuentran como inclusiones dentro, o en los márgenes, de grandes sulfuros de Ni-Fe (millerita, pentlandita o heazlewoodita). Debido a su pequeño tamaño, los análisis muestran también cierta contaminación por los sulfuros adyacentes. Una vez realizadas las correcciones, la composición de estas aleaciones muestran una relación Ir/Pt próxima a 3. La fórmula estructural, calculada sobre la base de 4 *apfu*, es muy próxima a la de la aleación Ir<sub>3</sub>Pt definida por Cabri (1981), oscilando entre (Ir<sub>2.21</sub>Ru<sub>0.60</sub>Os<sub>0.16</sub>Rh<sub>0.03</sub>)<sub>3.00</sub>Pt<sub>1.00</sub> y (Ir<sub>2.93</sub>Ru<sub>0.16</sub>Rh<sub>0.04</sub>)<sub>3.12</sub>Pt<sub>0.88</sub>.

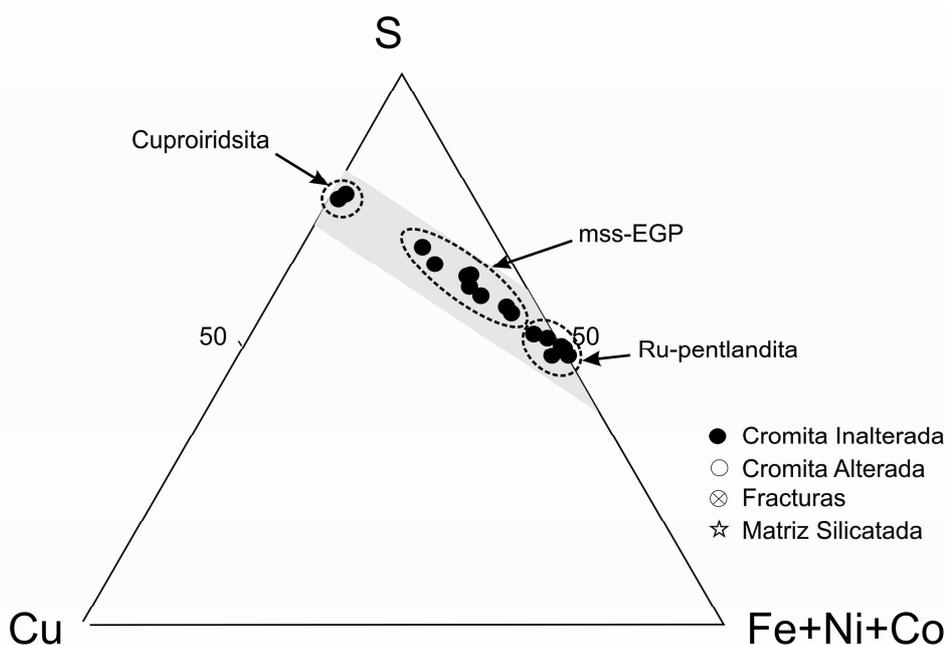


**Figura 4.34.** Composición (en porcentaje atómico) de las aleaciones de Ru-Os-Ir-Pt presentes en las cromitas de la Mina Caridad. Los campos punteados delimitan las composiciones de los dos grupos de aleaciones establecidas. Campo 1: aleaciones de Ru-Os-Ir, Campo 2: aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os. El campo gris claro entre los dos grupos de aleaciones indica la posibilidad de la existencia de solución sólida entre ambos grupos. El campo gris oscuro indica el hueco de miscibilidad existente entre las aleaciones consideradas.

#### 4.5.1.5. Sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu)

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu): una tioespinela rica en Ir, la cuproiridsita [(Ni,Fe,Cu)(Ir,Rh,Pt)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] y una solución sólida monosulfurada<sup>(ii)</sup> (mss) rica en EGP. Como se observa en la Figura 4.35, la composición de la mss rica en EGP se caracteriza por una gran variación de la relación Ni+Fe+Co/S con variaciones muy pequeñas del contenido en Cu y de EGP. Sus contenidos de metales base y EGP se alinean entre las composiciones extremas de la rutenio pentlandita y la cuproiridsita.

La *mss rica en EGP* es un mineral relativamente abundante (~ 5% de todos los MGP). Representa el 14% de los MGP que están en las fracturas y el 6% de los que están incluidos en la cromita inalterada. Respecto al área de MGP, en las fracturas representa un 9%, mientras que en la cromita inalterada representa en torno al 8% del área de MGP (Figuras 4.30). La composición varía entre  $(\text{Ir}_{0.30}\text{Ni}_{0.21}\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{0.09}\text{Rh}_{0.06}\text{Pt}_{0.05})_{0.90}\text{S}_{1.10}$  y  $(\text{Ni}_{0.54}\text{Fe}_{0.12}\text{Ir}_{0.09}\text{Cu}_{0.08}\text{Rh}_{0.04}\text{Pt}_{0.03}\text{Os}_{0.02})_{0.97}\text{S}_{1.03}$ . El contenido de Ir alcanza hasta un 42.46% en peso, el de Pt hasta un 6.39% en peso, el de Rh hasta un 4.53% en peso, el de Os hasta un 4.23% en peso, el de Ru hasta un 3.99% en peso, y el de Pd hasta un 0.15% en peso. Por su parte, el contenido de Ni alcanza hasta un 28.04% en peso, el de Cu hasta un 8.61% en peso, y el de Fe hasta un 6.46% en peso.



**Figura 4.35.** Composición (en porcentaje atómico) de los sulfuros de Ru-Os-Ir-Pt-Rh-(Ni-Fe-Cu) presentes en las cromitas de la Mina Caridad. El campo gris claro indica el alineamiento de composición de la mss rica en EGP entre los extremos cuproiridsita y rutenio pentlandita.

La *cuproiridsita* representa aproximadamente un 2% de todos los MGP. Solo se localiza en la cromita inalterada, donde representan un 2% de los MGP reconocidos y el mismo porcentaje de área (Figura 4.30). Su composición promedia es  $(\text{Cu}_{0.92}\text{Ni}_{0.17}\text{Fe}_{0.04})_{1.13}(\text{Ir}_{1.28}\text{Pt}_{0.29}\text{Rh}_{0.26}\text{Pd}_{0.01}\text{Rh}_{0.01})_{1.85}\text{S}_{4.02}$ . El contenido de Cu es mayor que el de Ni y Fe (hasta un 11.22%, 2.66% y 0.92% en peso respectivamente).

#### 4.5.1.6. Rutenio pentlandita

La *rutenio pentlandita*  $[\text{Ru}(\text{Ni},\text{Fe})_8\text{S}_8]$  representa el 33% de los MGP incluidos en la cromita alterada, el 14% de los que están en las fracturas y el 1% de los que están en la cromita inalterada. Su proporción de área alcanza el 54% del área de MGP en la cromita alterada, el 27% del área de los MGP que están en las fracturas y el 0.7% de los que están en la cromita inalterada.

Desde el punto de vista de su composición, este mineral es una pentlandita rica en Ni (hasta un 49.30% en peso) y EGP (principalmente Ru), con una relación Ni/Fe que varía entre 2.47 y 6.15. El contenido de Ru alcanza hasta un 8.90% en peso, mientras que los otros EGP se encuentran en bajas proporciones (hasta un 3.61% en peso de Os, hasta un 0.54% en peso de Rh, hasta un 0.58% de Pt, hasta un 0.41% en peso de Ir, y hasta un 0.22% en peso de Pd, respectivamente). La fórmula estructural media, calculada sobre la base de 17 *apfu*, es  $(\text{Ru}_{0.53}\text{Os}_{0.13}\text{Rh}_{0.03}\text{Ir}_{0.01})_{0.79}(\text{Ni}_{6.34}\text{Fe}_{1.65}\text{Cu}_{0.08}\text{Co}_{0.03})_{8.11}\text{S}_{8.19}$ . Los EGP, en su conjunto, no llegan a ocupar el 100% de los huecos octaédricos de la pentlandita.

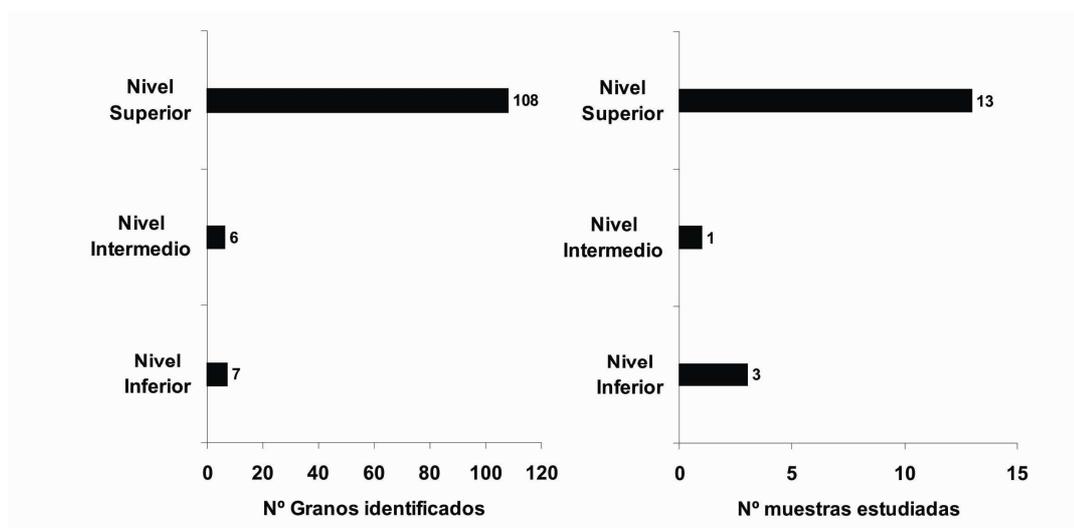
#### 4.5.1.7. Sulfoarseniuro de Ir

El sulfoarseniuro de Ir reconocido es la *irarsita* (IrAsS) (8% de todos los MGP). Se encuentra exclusivamente en la matriz silicatada, donde representa el 50% de los MGP reconocidos y en torno al 7% del área de MGP (Figuras 4.30). La composición del único grano analizado es  $(\text{Ir}_{0.71}\text{Rh}_{0.11}\text{Ru}_{0.10}\text{Os}_{0.03}\text{Pt}_{0.01}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02})_{1.01}\text{As}_{0.82}\text{S}_{1.18}$ . Esta irarsita es relativamente pobre en Ru y Rh (hasta un 4.41% y 4.40% en peso, respectivamente), y presenta contenidos aún más bajos de Os y Pt (menos del 2.76% y 0.82% en peso, respectivamente).

### 4.5.2. Minerales de metales base

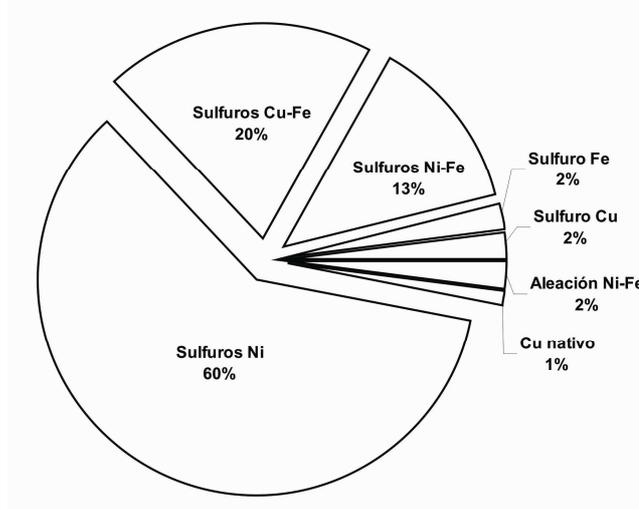
#### 4.5.2.1. Distribución de los minerales de metales base

Los MMB están presentes en las 14 muestras de los tres niveles reconocidos. Al igual que ocurre con el total de inclusiones, se observa un incremento relativo del número de MMB desde los niveles inferior e intermedio hasta el superior (7, 6 y 108 granos de MMB, respectivamente). La muestra que contiene mayor número de MMB procede del nivel superior (25 granos), mientras que la más pobre pertenece al nivel inferior (1 grano) (Figura 4.36).



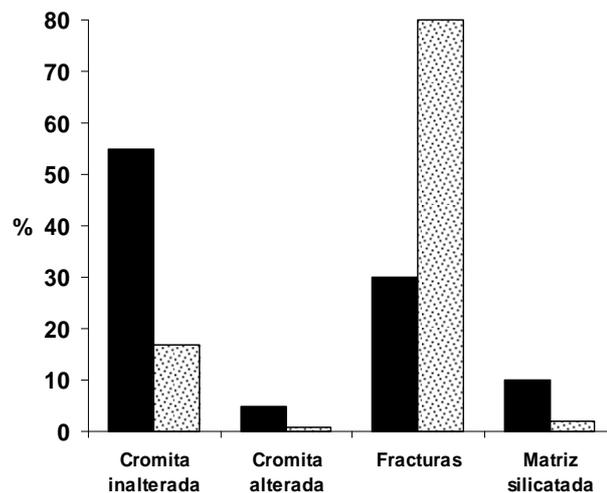
**Figura 4.36.** Comparación entre el número de granos de MMB identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los niveles de cromititas reconocidos en la Mina Caridad.

La asociación de MMB está dominada por sulfuros de Ni (60%) y sulfuros de Cu-Fe (20%) seguidos por sulfuros de Ni-Fe (13%), un sulfuro de Fe (2%), un sulfuro de Cu (2%), una aleación de Ni-Fe (2%), y el Cu nativo (1%) (Figura 4.37).



**Figura 4.37.** Proporciones de los diferentes grupos de MMB en las cromitas de la Mina Caridad.

La mayor parte de los MMB reconocidos (55%) se encuentran incluidos en la cromita inalterada; el resto de los granos se encuentran en las fracturas (30%), la matriz silicatada (10%) y en la cromita alterada (5%). La mayor proporción de área de MMB está en las fracturas (81%), seguida de la cromita inalterada (17%), la matriz silicatada (2%), y la cromita alterada (1%) (Figura 4.38).



**Figura 4.38.** Porcentajes de MMB identificados en las cromitas de la Mina Caridad. Negro: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en las diferentes posiciones texturales (Figuras 4.39)

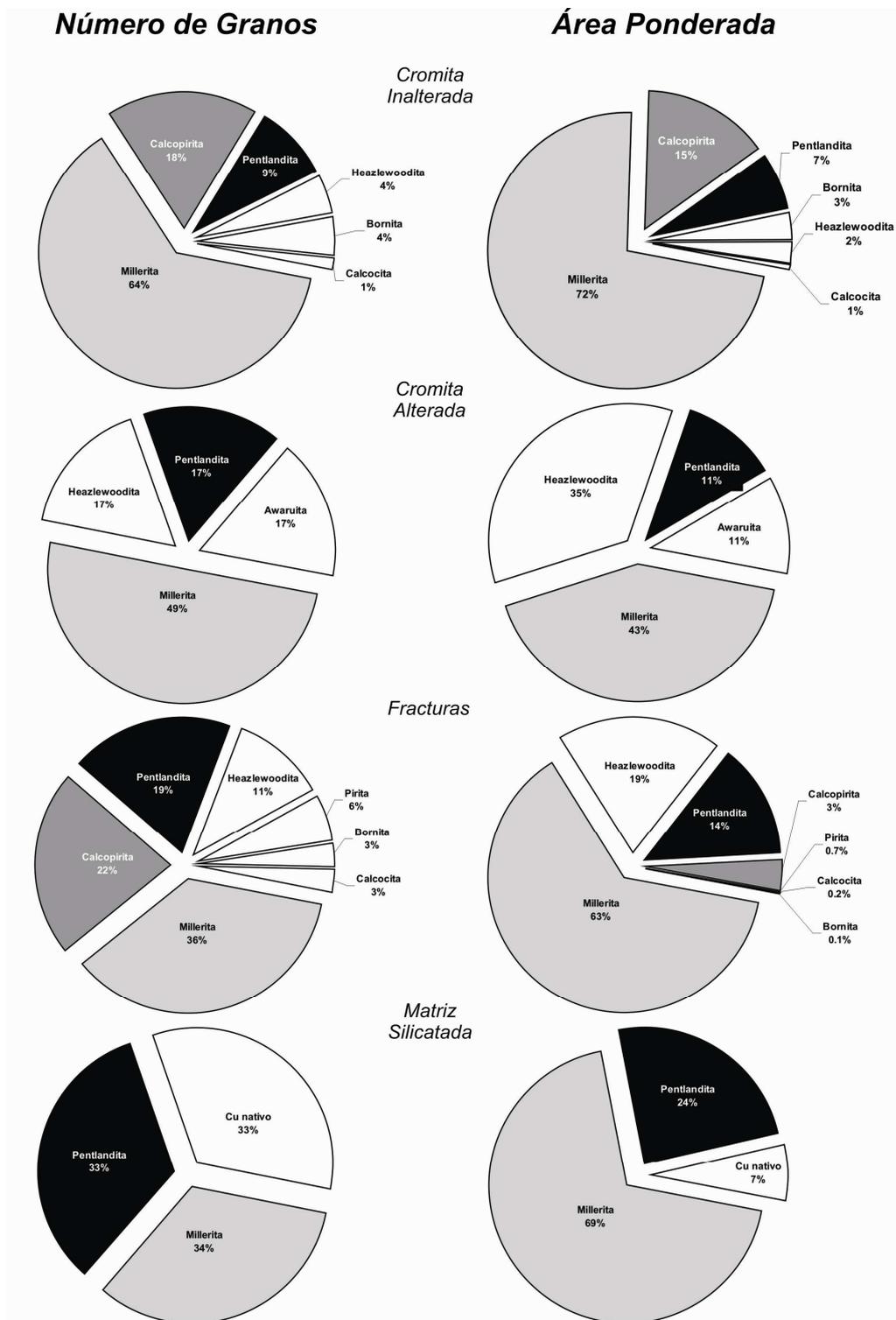


Figura 4.39. Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MMB identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromititas de la Mina Caridad.

4.5.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino

La distribución de los tamaños de grano de los MMB es también muy heterogénea. El rango de variación del tamaño de grano es mucho más amplio que el de los MGP, y varía desde granos con tamaños inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$  hasta granos que alcanzan  $5000 \mu\text{m}^2$ . La mayor parte de los granos ( $\sim 92\%$ ) tienen un tamaño inferior a  $1000 \mu\text{m}^2$ . El resto tienen tamaños que se distribuyen de forma muy irregular:  $\sim 4\%$  tienen tamaños que oscilan entre  $1001 \mu\text{m}^2$  y  $2000 \mu\text{m}^2$ ;  $\sim 3\%$  en entre  $2001 \mu\text{m}^2$  y  $3000 \mu\text{m}^2$ , y  $\sim 2\%$  tiene un tamaño superior a  $4001 \mu\text{m}^2$  (Tabla 4.7; Figura 4.40).

Tabla 4.7. Distribución de los tamaños de los MMB en las cromititas de la Mina Caridad.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
<1000	52	7	36	15	110	90.91
1001-2000			4		5	4.13
2001-3000			4		4	3.31
3001-4000						
>4001			2		2	1.65

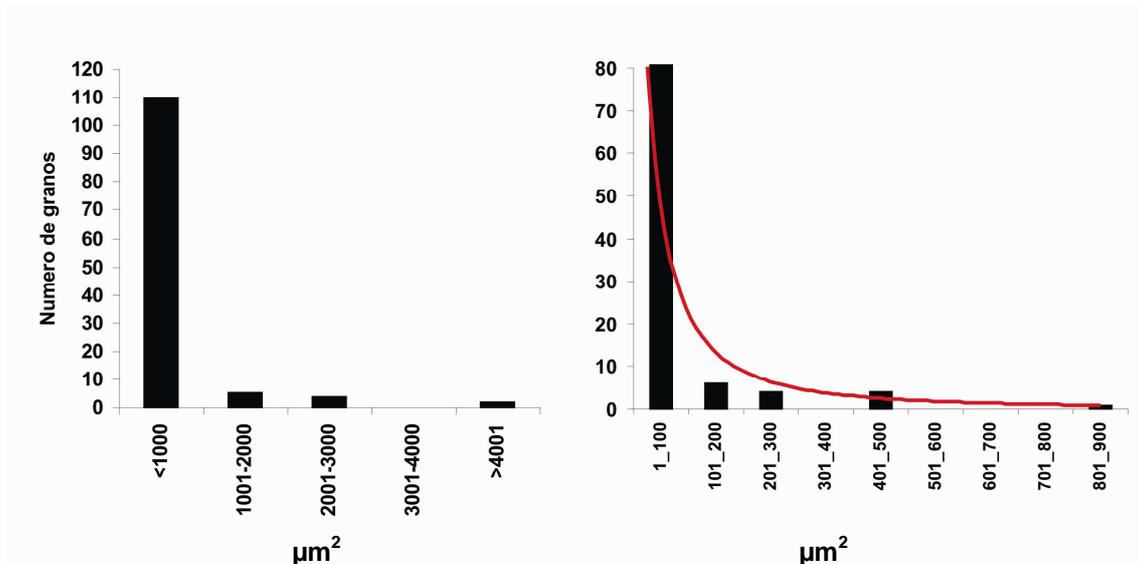


Figura 4.40. Distribución de los tamaños de grano de los MMB en las cromititas de la Mina Caridad.

Si se realiza un cambio de escala dentro del intervalo de tamaños inferior a  $1000 \mu\text{m}^2$ , se observa también una distribución muy irregular (Figura 4.40). Dentro de este intervalo, la mayor parte de los granos presentan un tamaño inferior a  $100 \mu\text{m}^2$  (16%), y en menor medida desde  $101 \mu\text{m}^2$  a  $200 \mu\text{m}^2$  (6%), desde  $201 \mu\text{m}^2$  a  $300 \mu\text{m}^2$  (4%), desde  $401 \mu\text{m}^2$  a  $500 \mu\text{m}^2$  (4%) y en el intervalo que va desde  $801 \mu\text{m}^2$  a  $900 \mu\text{m}^2$  (1%) (Figura 4.40).

Tal y como se observa en la Figura 4.38 y en la Tabla 4.8 el tamaño medio de los granos de MMB es mayor en las fracturas y en la cromita inalterada que en la matriz silicatada y en la cromita alterada. Los valores del Coeficiente de

Variación de Pearson en cada una de las posiciones texturales es muy similar lo que indica un grado de heterogeneidad parecido en las diferentes distribuciones. Por ello, los valores dados de la distribución de tamaños en las diferentes posiciones texturales se pueden comparar entre sí.

**Tabla 4.8.** Distribución de los tamaños medios de los MMB y valores de la desviación estándar y Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de los tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromititas de la Mina Caridad.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	158.35	25	824.96	34.50
Desv. estándar	223.63	22.47	1320.22	31.25
Cv Pearson	1.41	0.90	1.60	0.91

#### 4.5.2.3. Sulfuros de Ni

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Ni en las cromititas de la Mina Caridad: millerita ( $\text{NiS}$ ) y heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ).

La *millerita* es el SMB más abundante (~52% de todos los MMB). Este sulfuro representa un 64% de los MMB en la cromita inalterada, el 49% de los MMB en la cromita alterada, el 36% de los que están en las fracturas y el 34% de los que están en la matriz silicatada. El área que representa este sulfuro en la cromita inalterada es aproximadamente el 72%, en la matriz representa un 69%, en las fracturas un 63% y en la cromita alterada un 43% (Figura 4.39). Independientemente de la posición textural en la que se encuentra, la millerita muestra una composición muy homogénea y cercana a la estequiometría  $[(\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.01})\text{S}_1]$ . En unos pocos granos, se han detectado trazas de Pt (hasta un 0.58% en peso).

La *heazlewoodita* es el cuarto MMB en orden de abundancia (~6% de todos los MMB). Este sulfuro representa un 17% de los MMB en la cromita alterada, un 11% de los que están en las fracturas y un 4% de los que están incluidos en la cromita inalterada. Representa un 35% del área de MMB en la cromita alterada, un 19% del área en las fracturas y un 2% del área en la cromita inalterada (Figura 4.39). La composición química de la heazlewoodita analizada se desvía ligeramente de la composición ideal con contenidos de Fe  $[(\text{Ni}_{2.85}\text{Fe}_{0.06})\text{S}_{2.09}]$ . Solamente el Ir se detectó en los granos analizados en contenidos inferiores al 0.42% en peso.

#### 4.5.2.4. Sulfuros de Cu-Fe

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Cu-Fe en las cromititas de la Mina Caridad: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

La *calcopirita* es el segundo en orden de abundancia (~16% de todos los MMB). Este sulfuro representa un 18% de los MMB presentes en la cromita inalterada, y un 22% de los que están en las fracturas. El área de MMB que representa este mineral en la cromita inalterada alcanza un 15% mientras que en las fracturas representa un escaso 3% lo que muestra que se trata de granos de muy pequeño tamaño (Figura 4.39). Se han detectado trazas de Pt (menos del 0.21% en peso).

La *bornita* representa aproximadamente el 3% de todos los MMB presentes en las cromititas de la Mina Caridad. Representa un 4% de los MMB en la cromita inalterada y un 3% de los que están en las fracturas. El área de MMB que supone este mineral en la cromita inalterada alcanza un 3% mientras que en las fracturas no supera el 0.1% (Figura 4.39). La fórmula estructural media de la bornita analizada es estequiométrica. No se ha detectado ningún EGP.

#### 4.5.2.5. Sulfuros de Ni-Fe

El sulfuro de Ni-Fe reconocido es la *pentlandita* [(Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>]. Este sulfuro es el tercer MMB en orden de abundancia (~13% de todos los MMB). Supone un 33% de los MMB localizados en la matriz silicatada, un 19% de los que están en las fracturas, un 17% de los situados en la cromita alterada y un 9% de los incluidos en la cromita inalterada. Este sulfuro representa un 24% del área de los MMB presentes en la matriz silicatada, un 14% del área de aquellos en las fracturas, un 11% de los que están presentes en la cromita alterada, y un 7% de los encajados por la cromita inalterada (Figura 4.39). Esta pentlandita sin EGP también es rica en Ni (hasta un 48.92% en peso de Ni), aunque ligeramente más pobre que la rutenio pentlandita. La relación Ni/Fe varía entre 1.28 y 2.98. La fórmula media es (Ni<sub>4.99</sub>Fe<sub>3.90</sub>Co<sub>0.05</sub>)<sub>8.95</sub>S<sub>8.05</sub>.

#### 4.5.2.6. Sulfuro de Fe

El sulfuro de Fe reconocido es la *pirita* (FeS<sub>2</sub>). Este mineral es un MMB poco abundante en las cromititas (~2% de todos los MMB). La pirita solo se encuentra en las fracturas donde representa un 6% de los granos y un 0.7% del área de los MMB (Figura 4.38). La pirita analizada contiene Co y Ni en bajas proporciones (hasta un 0.99% y un 2.11% en peso, respectivamente).

#### 4.5.2.7. Sulfuros de Cu

El sulfuro de Cu reconocido es la *calcocita* (Cu<sub>2</sub>S). Este sulfuro es también un MMB minoritario y su proporción en las cromititas alcanza un escaso 2%. La calcocita se encuentra sobre todo en las fracturas, donde representa un 3% de los granos y un 0.2% del área de los MMB (Figura 4.39). La calcocita se encuentra, también asociada a millerita como inclusiones dentro de grandes cristales de laurita. Su composición una vez realizadas las correcciones debido a la influencia del cristal de laurita anfitrión es estequiométrica.

#### 4.5.2.8. Aleación de Ni-Fe

La aleación de Ni-Fe reconocida es la *awaruita* (Ni<sub>3</sub>Fe). Esta aleación es también un MMB minoritario y su proporción en las cromititas alcanza un escaso 2%. La awaruita solo se encuentra en la cromita alterada donde representa un 17% de los granos y un 11% del área de los MMB (Figura 4.39). La awaruita muestra una composición estequiométrica con una relación Ni/Fe muy uniforme, no obstante, algunos de los granos analizados muestran contenidos apreciables de S (hasta un 5.04% en peso).

#### 4.5.2.9. *Cu nativo*

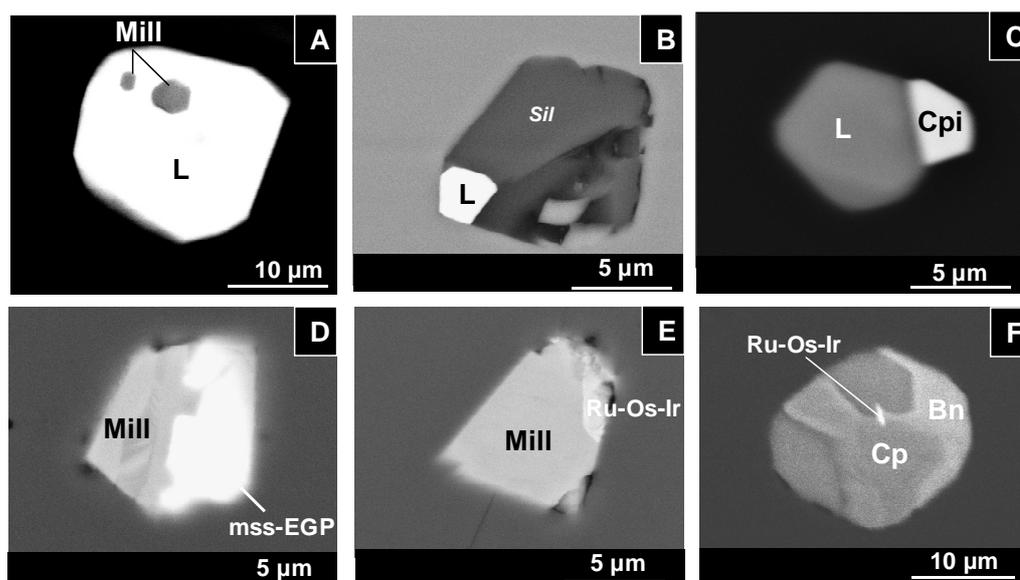
El *Cu nativo* supone un 2% de los MMB presentes en las cromititas. Este mineral se encuentra exclusivamente en la matriz silicatada, donde representa un 33% de los granos y un 7% del área de los MMB (Figura 4.39). Los análisis muestran bajos totales analíticos debido a la porosidad de los granos. Una vez recalculados a 100%, el contenido en Cu alcanza hasta un 99.77% en peso, y muestra una substitución muy limitada por Ni y Fe (menos del 0.05% y 0.09% en peso, respectivamente). El S se ha detectado en todos los granos analizados en proporciones menores al 3.54% en peso.

## 4.6 ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS

### 4.6.1. *Minerales del grupo del platino*

En la *cromita inalterada* los MGP muestran morfologías preferentemente euhedrales y en menor medida subhedrales. La mayoría de las inclusiones monofásicas que se reconocen corresponden a cristales euhedrales de laurita con inclusiones de millerita (Figura 4.41A), y en menor medida de aleaciones de Ru-Os-Ir. La mayoría de las inclusiones compuestas son inclusiones bifásicas formadas por cristales de laurita a los que se asocian silicatos (Figura 4.41B) u otros MGP [aleaciones de Ru-Os-Ir, cuproiridsita (Figura 4.41C)]. Otras inclusiones bifásicas menos abundantes están formadas por la mss rica en EGP con millerita (Figura 4.41D), o por aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os presentes en forma de pequeñas exsoluciones de forma globular o tabular en los márgenes de grandes cristales de millerita (Figura 4.41E). Las inclusiones polifásicas, compuestas por tres o más fases, son mucho menos abundantes que las inclusiones monofásicas o bifásicas. Las inclusiones trifásicas están compuestas exclusivamente por MGP (laurita + aleación de Ru-Os-Ir + kashinita) o MGP ± SMB ± silicatos (laurita + pentlandita + silicato, rutenio pentlandita + aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os ± pentlandita ± bornita ± millerita ± calcopirita; Ru-Os-Ir + pentlandita + calcopirita). Al igual que en el caso de las inclusiones bifásicas, en los agregados polifásicos las aleaciones de aleaciones de Ru-Os-Ir y Ir-Pt-Ru-Os están incluidas o confinadas en los márgenes de grandes granos de SMB (Figura 4.41F). La única inclusión polifásica formada por cuatro fases es un grano de laurita zonado, que contiene pequeñas inclusiones de sulfuros de Ni, Fe y Cu, asociado a un cristal de cuproiridsita y la mss rica en EGP (véase Capítulo 3, Figura 3.3).

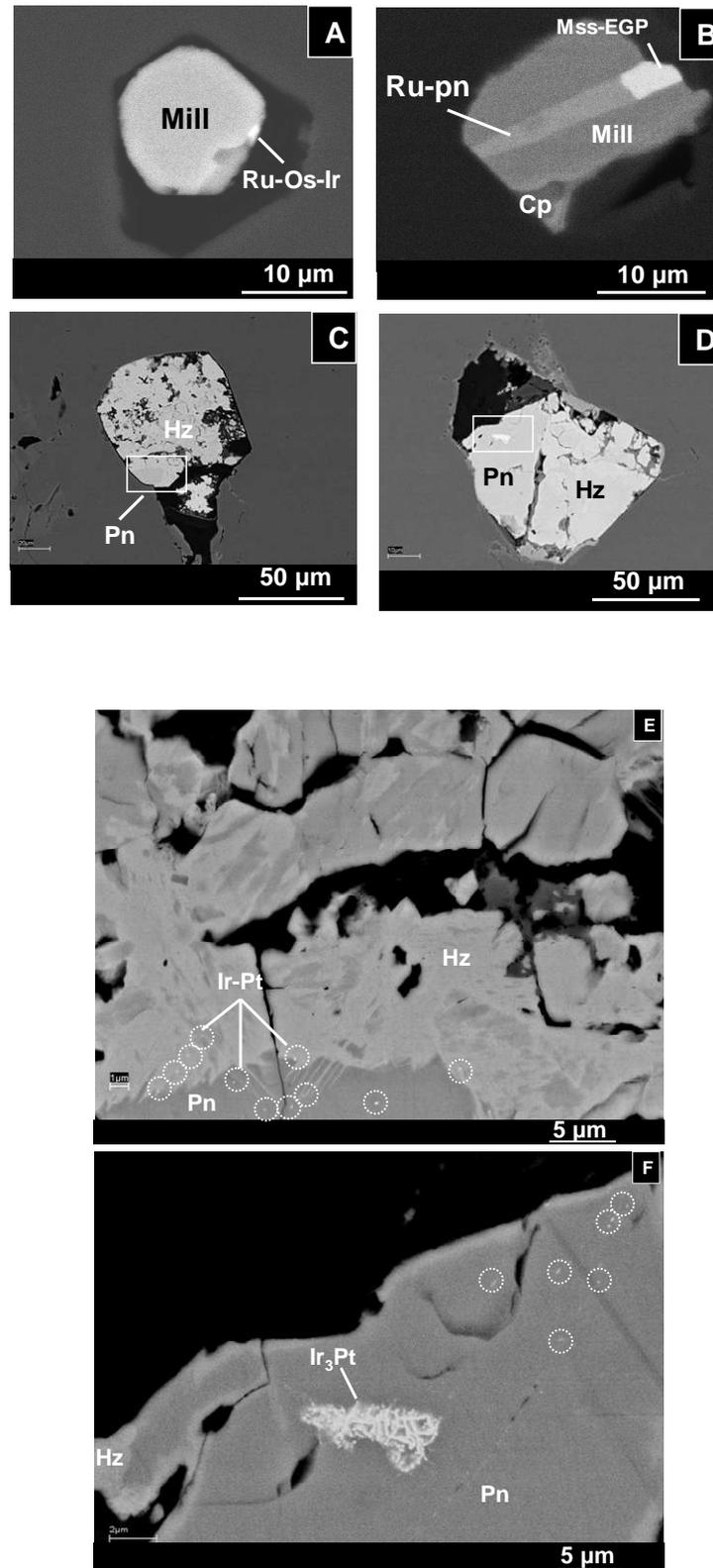
En la *cromita alterada*, sólo se encuentran inclusiones bifásicas, todas ellas compuestas por la asociación de un MGP con un SMB. En conjunto, se han observado tres tipos diferentes de asociaciones: cristales euhedrales de rutenio pentlandita + pentlandita subhedral, y pequeñas inclusiones globulares o tabulares de aleaciones de Ru-Os-Ir o de Ir-Pt-Ru-Os en los márgenes de cristales anhedrales de millerita y/o heazlewoodita.



**Figura 4.41.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en la cromita inalterada. **A.** Cristal euhedral de laurita (L) con inclusiones euhedrales de millerita (Mill). **B.** Agregado bifásico compuesto por laurita y un silicato (sil). **C.** Inclusión bifásica compuesta por laurita y cuproiridsita (Cpi) euhedrales. **D.** Asociación bifásica compuesta por millerita y la mss rica en EGP (mss-EGP). **E.** Inclusión bifásica compuesta por millerita y una aleación de Ru-Os-Ir. **(F)** Inclusión polifásica compuesta por bornita (Bn), calcopirita (Cp) y una inclusión de Ru-Os-Ir.

En las *fracturas*, la laurita euhedral es el único MGP que forma granos monofásicos. Los agregados bifásicos están compuestos por cristales euhedrales de laurita (que frecuentemente muestra bordes corroídos) y awaruita; o por pequeñas inclusiones de Ru-Os-Ir de morfología redondeada o tabular, dentro o en los márgenes de cristales de millerita (Figura 4.42A). Los agregados polifásicos están compuestos en su mayoría por tres fases diferentes. La asociación más común está constituida por pequeñas inclusiones de Ir-Pt subredondeadas ( $\ll 1\mu\text{m}$ ) o de morfología esqueletal de la aleación  $\text{Ir}_3\text{Pt}$  incluidas en cristales de millerita asociada a sulfuros de Cu-Fe (calcopirita + bornita), o en pentlandita (parcialmente reemplazada por heazlewoodita) (Figuras 4.42C-F). Las inclusiones polifásicas constituidas por cuatro fases también incluyen aleaciones de Ir-Pt dentro de millerita asociada a agregados de calcopirita  $\pm$  pentlandita  $\pm$  bornita, así como asociaciones de rutenio pentlandita + mss rica en EGP + millerita  $\pm$  calcopirita. En este último caso, la rutenio pentlandita y la fase desconocida mss rica en EGP, normalmente forman las partes centrales de la inclusión, mientras que la pentlandita y la calcopirita se localizan en la parte externa (Figura 4.42B).

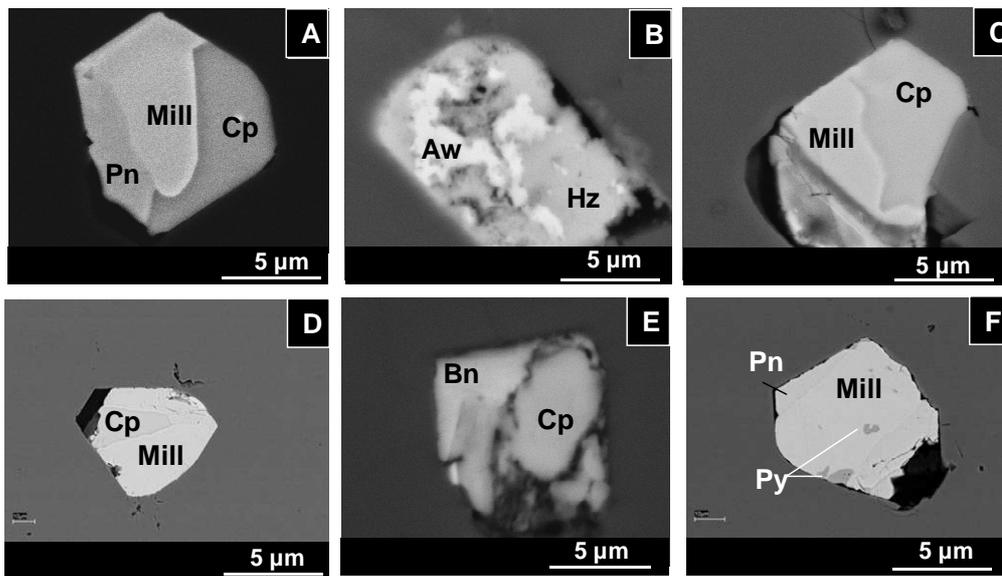
En la *matriz silicatada*, las inclusiones monofásicas son cristales euhedrales o subhedrales de laurita o irarsita. Los granos bifásicos consisten, básicamente, en por cristales de laurita a los cuales se asocian la irarsita, las aleaciones de Ru-Os-Ir o la millerita. La morfología de la laurita en estos granos varía desde cristales perfectamente euhedrales hasta cristales subhedrales o anhedrales. Otras asociaciones bifásicas, menos abundantes, están formadas por cristales de irarsita que muestran bordes de aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os. Asimismo también se reconocen cristales esqueletales de  $\text{Ir}_3\text{Pt}$  asociados a heazlewoodita que reemplaza a pentlandita.



**Figura 4.42.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en las fracturas de cromita. **A.** Cristal de millerita (Mill) con una pequeña inclusión anhedral de Ru-Os-Ir adherida en su borde. **B.** Agregado polifásico compuesto por rutenio pentlandita (Ru-pn), la mss rica en EGP (mss-EGP), millerita y calcopirita (Cp). **C-D.** Cristales de pentlandita (Pn) parcialmente reemplazados por heazlewoodita (Hz) con microinclusiones de Ir-Pt (señaladas con círculos punteados) y un cristal esquelético de Ir<sub>3</sub>Pt incluidos dentro de los SMB (**E-F**).

#### 4.6.2. Minerales de metales base

En la *cromita inalterada* los MMB que se encuentran en forma de inclusiones monofásicas cristales euhedrales, subhedrales o anhedrales de millerita, y en menor medida heazlewoodita, pentlandita y bornita. Las inclusiones bifásicas consisten en millerita  $\pm$  MGP  $\pm$  calcopirita  $\pm$  bornita  $\pm$  silicatos. Otras inclusiones bifásicas están compuestas por intercrecimientos de cristales euhedrales o subhedrales de calcopirita con bornita, o calcocita incluida en cristales de laurita. Todas las inclusiones polifásicas reconocidas son agregados compuestos por tres fases. Las asociaciones que se reconocen están formadas por pentlandita + bornita (coexistiendo con calcopirita o MGP) (Figura 4.43A), millerita + calcopirita (con pentlandita o MGP), y en menor medida pentlandita + MGP + silicatos.



**Figura 4.43.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales de metales base en cromitas de la Mina Caridad. **A.** Inclusión polifásica formada por millerita (Mill), pentlandita (Pn) y calcopirita (Cp) presente en un cristal inalterado de cromita. **B.** Heazlewoodita parcialmente reemplazada por awaruite (Aw) en un borde alterado de un cristal de cromita. **C** y **D.** Agregados bifásicos compuestos por millerita y calcopirita en cromita alterada. **E.** Inclusión bifásica compuesta por bornita (Bn) y calcopirita en una fractura abierta de un cristal de cromita. **F.** Inclusión polifásica compuesta por millerita, pentlandita y pirita (Py) en una fractura de un cristal de cromita.

En la *cromita alterada*, las inclusiones monofásicas reconocidas contienen, sólo, millerita euhedral. Las inclusiones bifásicas están compuestas por millerita euhedral asociada con un MGP, o heazlewoodita reemplazada a lo largo de bordes de grano por awaruite (Figura 4.43B), y/o por heazlewoodita subhedral y/o pentlandita con un MGP.

En las *fracturas* el único MMB que se encuentra formando inclusiones monofásicas es la millerita, que muestra una morfología euhedral y/o subhedral. Las inclusiones bifásicas están formadas por millerita + calcopirita (Figura 4.43C-D), bornita + calcopirita (Figura 4.43E) o por millerita o calcopirita + MGP. Las inclusiones polifásicas están constituidas por millerita + pentlandita  $\pm$  calcopirita  $\pm$  pirita (Figura 4.43F), pentlandita  $\pm$  heazlewoodita  $\pm$  calcopirita  $\pm$  bornita  $\pm$  MGP.

En la *matriz silicatada* los granos monofásicos corresponden a millerita euhedral, pentlandita subhedral o anhedral, y granos anhedrales de Cu nativo. Los agregados bifásicos están constituidos por asociaciones de millerita euhedral con pentlandita o un MGP.

## 4.7 DISCUSIÓN

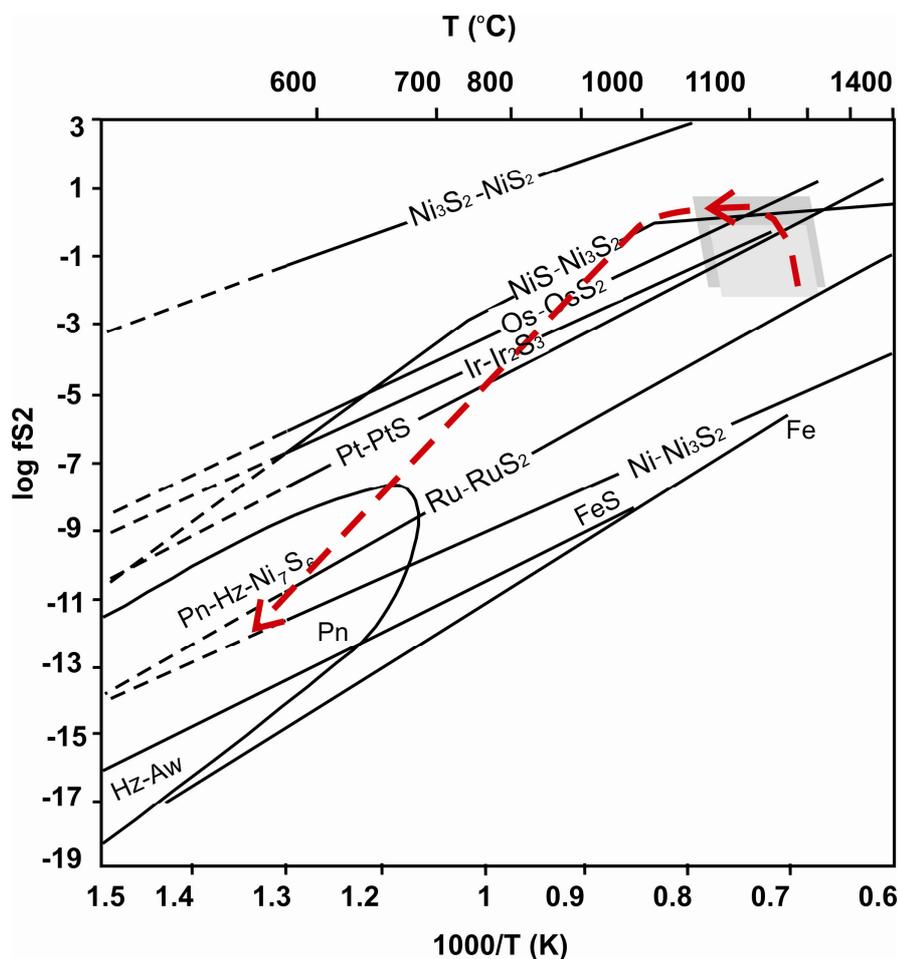
### **4.7.1 *Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada: origen y condiciones de formación de las asociaciones primarias***

Los MGP y MMB incluidos en las zonas inalteradas de los cristales de cromita que forman las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo tienen un origen primario o magmático habiendo cristalizado directamente a partir de fundidos/fluidos, previa o coetáneamente a la cristalización de la cromita que los alberga (véase Capítulo 1, epígrafe 1.1.3.2, y Capítulo 3, epígrafe 3.4).

En las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo, la asociación de MGP en la cromita inalterada está dominada, tanto en número de granos como en proporción de área, por los minerales de la serie de la solución sólida laurita-erlichmanita, y los de la serie de solución sólida irarsita-hollingworthita, seguidos del iridio nativo, la cuproiridsita y la kashinita (Figura 4.11). La abundancia de fases sulfuradas y sulfoarseniuradas pone de manifiesto la importancia de la fugacidad de azufre durante la formación de estas asociaciones minerales (Stockman y Hlava, 1984; Augé y Johan, 1988; Nakawaga y Franco, 1997; Melcher et al., 1997; Augé et al., 1998; Garuti et al., 1999a; Brenan y Andrews, 2001; Andrews y Brenan, 2002; Ahmed y Arai, 2003; entre otros). En la discusión del Capítulo 3 se argumentó que durante el descenso de la temperatura de un magma máfico tiene lugar un incremento de la actividad de S en el mismo. De acuerdo con esta premisa, es esperable que en las primeras etapas de cristalización, a altas temperaturas y bajas  $fS_2$ , cristalicen primero las aleaciones, y después, a menor temperatura y mayor  $fS_2$ , los sulfuros (Stockman y Hlava, 1984; Augé y Johan, 1988; Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999a). Sin embargo, el predominio de los sulfuros y sulfoarseniuros en la asociación junto con la escasez de aleaciones, sugiere unas condiciones de fugacidad de azufre relativamente mayores que aquellas en las que se formarían únicamente aleaciones. Asimismo, las relaciones texturales que se observan en las inclusiones compuestas (p.ej. laurita + iridio + clinopiroxeno; Figura 4.21H), indican que los sulfuros y las aleaciones pudieron cristalizar en equilibrio. Estas relaciones de equilibrio están de acuerdo con los trabajos experimentales de Brenan y Andrews (2001) quienes demostraron de forma experimental que en determinadas condiciones de  $fS_2$  (entre  $-2$  y  $-1.3 \log fS_2$ ) y temperatura (1300-1200 °C), la laurita (pobre en Os) y las aleaciones de Os e Ir (pobres en Ru) pueden cristalizar en equilibrio. La laurita primaria del Distrito de Sagua de Tánamo muestra un rango relativamente amplio de variación del contenido de Os (que incluso alcanza la composición del término de la solución sólida con Os predominante, la erlichmanita; Figuras 4.13 y 4.21F). Asimismo, las aleaciones asociadas a estos granos de laurita-erlichmanita son ricas en Ir, y pobres en Ru y Os (Figura 4.15). Este tipo de asociación sugiere unas condiciones de cristalización de estos MGP, en un rango de temperaturas que oscilaría entre

1200 y 1100 °C; y de fugacidades de azufre, ligeramente superiores (entre  $-2$  y  $-0.5 \log f_{S_2}$ ), que las obtenidas por Brenan y Andrews (2001) y Andrews y Brenan (2002) en sus experimentos.

De acuerdo con el diagrama  $T$ - $f_{S_2}$  de la Figura 4.44, la formación de erlichmanita y kashinita implica menores temperaturas y mayores fugacidades de azufre que aquellas en las que sólo cristalizan en equilibrio la laurita y el iridio. Bajo el prisma del modelo propuesto en el Capítulo 3, en un escenario termodinámico y químicamente heterogéneo, con variaciones repentinas de la  $f_{S_2}$  y/o temperatura en el fundido, se podrían alcanzar, localmente, las condiciones de  $f_{S_2}$  y/o temperatura requeridas para la formación de la erlichmanita y/o la kashinita, al mismo tiempo que se formaron las asociaciones de laurita y de iridio. Considerando este escenario, la formación de kashinita podría tener origen a partir de la reacción de cristales de Ir previamente formados con S del fundido cuando la disponibilidad de este último aumente localmente. El contacto irregular que muestra el cristal euhedral de Ir con la kashinita sugiere la desestabilización de la aleación y la subsecuente formación del sulfuro (Figura 4.21E)



**Figura 4.44.** Curvas de equilibrio para sulfuros y metales de Ru, Ir, Os y Ni, en función de la fugacidad de azufre ( $f_{S_2}$ ) y temperatura ( $T$ ). Modificado de Stockman y Hlava (1984); Melcher et al. (1997); Garuti et al. (1999) y Gutiérrez-Narbona et al. (2003). El campo gris claro indica la región de estabilidad de las fases magmáticas del Distrito de Sagua de Tánamo, mientras que el campo gris oscuro indica la región de estabilidad de las fases magmáticas descritas en las cromititas de la Mina Caridad. Las flechas discontinuas en color rojo indican la trayectoria de enfriamiento subsólido de las asociaciones de MGP-MMB.

Los resultados experimentales de Fedorova et al. (1994) muestran que la cuproiridsita comienza a cristalizar en condiciones de  $fS_2$ , del orden de 2 unidades de  $\log fS_2$  mayores que aquellas en las que es estable la laurita. Esta diferencia de valores de la  $fS_2$  supone una variación de la temperatura en el fundido de aproximadamente 200 °C. Es muy improbable que tales variaciones térmicas se den en el fundido a partir del cual se forman las cromititas. Bockrath et al. (2004) han demostrado que en las condiciones de  $fO_2$ ,  $fS_2$ , T y  $aSiO_2$ , en las que cristaliza la cromita, se puede segregar un líquido sulfurado inmiscible en equilibrio con la laurita. La segregación de tal fundido se ve favorecida por una menor  $fO_2$  en el fundido, lo cual podría tener lugar, como se ha descrito en el Capítulo 3, en el entorno de los cristales de cromita cuando esta última se está formando. En esta situación, y como consecuencia de su fuerte carácter calcófilo ( $D_{EGP}^{Líquido sulfurado/Líquido silicatado} \gg 100$ ; Peach et al., 1990; Fleet et al., 1999) todos los EGP presentes en el fundido tenderían a concentrarse en el líquido sulfurado inmiscible. El hecho de que en las cromititas de Sagua de Tánamo se encuentren asociados laurita y cuproiridsita (Figura 4.21I), sugiere que la laurita se formó a una  $fO_2$  ligeramente mayor que aquella en la cual se segregó el líquido sulfurado. Así ésta concentró Ru y Os, quedando el líquido sulfurado inmiscible enriquecido en Ir, Pt y, en menor medida Rh, conjuntamente con algunos metales base (Cu, Fe y Ni). La cristalización de este líquido sulfurado inmiscible daría lugar, durante su reequilibrio subsólido, a la cuproiridsita. El hecho de que el Pd, cuyo coeficiente de reparto entre el líquido sulfurado y el líquido silicatado es del orden del doble del que tiene el Pt (Peach et al., 1990; Fleet et al., 1999) no se encuentre en cantidades apreciables en estos minerales sugiere, como ha señalado recientemente Mungall (2005) y demuestran los trabajos experimentales de Borisov y Palme (2000), que en el fundido basáltico a partir del cual se formaron las cromititas, la saturación de este elemento en forma de una aleación pudo ser tan baja que no permitió la cristalización directa del mismo y por tanto la concentración en los minerales y/o líquidos derivados de los mismos.

Los cristales de irarsita y/o hollingworthita que se reconocen en las zonas inalteradas de las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo están estrechamente ligados con los cristales de laurita-erlichmanita. Así, se reconocen tres tipos de relaciones texturales: 1) cristales de irarsita que sobrecrecen a cristales de laurita (Figura 4.20B) y/o laurita-erlichmanita (Figura 4.21F); 2) cristales de irarsita intercrecidos con cristales de laurita (Figura 4.21C) y/o laurita-erlichmanita (Figuras 3.1A y 3.1B, Capítulo 3); y 3) cristales de irarsita-hollingworthita que reemplazan a cristales de laurita (Figura 4.21G). En los dos primeros casos, el origen posterior de los sulfoarseniuros es claro, y sugiere como se discutió en el Capítulo 3 que la sobresaturación de los componentes de los sulfoarseniuros fue demasiado baja para la formación de su propio núcleo, requiriendo de la energía de nucleación facilitada por los bordes de grano de los cristales de laurita-erlichmanita. Por el contrario, en el tercer caso, la textura indica que los sulfoarseniuros se formaron a expensas de la laurita previa. Esto último ha sido sugerido por Barkov et al. (2004) y, señala que el aumento de la  $aAs$  en el sistema resulta en la desestabilización del sulfuro para formar el sulfoarseniuro. Asimismo, la presencia de cristales de irarsita-hollingworthita zonados (Figura 4.21D) también sugiere cierta fluctuación de la temperatura y/o  $fS_2$  y/o actividad de As durante la formación de los mismos. El hecho de que en el grano zonado de la Figura 4.21D la hollingworthita sobrecrezca a la irarsita, es indicativo de que el término rico en Rh es posterior. Este tipo de relaciones texturales también fueron descritas por Barkov et al. (2004) en cristales zonados de irarsita-hollingworthita del complejo de Penikat. Estos investigadores sugieren

que el incremento de Rh (y la subsecuente disminución de Ir) es un indicador de que la hollingworthita es un mineral más tardío que la irarsita.

La escasez de sulfuros de metales base (Figura 4.6), señala las condiciones predominantemente de subsaturación de S del fundido y la escasa entidad volumétrica del líquido sulfurado inmiscible generado. El hecho de que el único grano de pentlandita reconocido sea rico en Ni sugiere cierto intercambio de Fe con la cromita. No obstante, la presencia de Fe en la misma, sugiere la poca existencia de vacancias en la red del óxido, la cual no permitió una tasa elevada de difusión del Fe hacia la cromita y la evolución de la pentlandita hacia un sulfuro de Ni puro como por ejemplo millerita o heazlewoodita (Naldrett y Lehman, 1988; Naldrett et al., 1989).

La mayor abundancia de inclusiones de MGP y MMB, en las zonas inalteradas de las cromitas que forman las cromititas de la Mina Caridad, en comparación con el resto de las cromititas del Distrito (Figura 4.25), señala la singularidad y la naturaleza diferencial de los fundidos a partir de los cuales cristalizaron estas cromititas. Al igual que en el resto de las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo, en las zonas inalteradas de los cristales de cromita que forman estas cromititas, la asociación de MGP está dominada por la laurita, en este caso seguida por los sulfuros de Ir-Rh-Pt-Rh-(Ni-Fe-Cu) [rutenio pentlandita, cuproiridsita y la mss rica en EGP] (Figura 4.30). En menor medida, pero en mayor proporción que en las otras cromititas del Distrito, se reconocen también aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os. Esta abundancia de sulfuros de EGP y/o metales base en la asociación, así como la estrecha relación (siempre en forma de pequeñas inclusiones en los bordes de grano) de las aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os con los SMB, sugiere unas condiciones de formación de las paragénesis primarias de MGP y MMB, diferentes al resto de las descritas en las otras cromititas del distrito.

La gran proporción (en número de inclusiones y área que representan) y variedad de sulfuros de EGP y/o metales base coexistiendo (p.ej. Figura 4.41C) o no con laurita (Figura 4.41D), sugiere una mayor  $fS_2$  e importancia volumétrica de las fracciones de líquidos sulfurados inmiscibles ricos en EGP y/o metales base durante la formación de estas cromititas. Las relaciones texturales indican que, aún en un contexto general de subsaturación en S (como indica el predominio de laurita en la paragénesis primaria; Figura 4.30, Bockrath et al., 2004), la saturación en S necesaria para segregarse pequeños volúmenes de un líquido sulfurado inmiscible se llegó a alcanzar a lo largo de toda la historia de la cristalización magmática. Como se discutió anteriormente, durante las primeras etapas de la cristalización de la laurita durante la formación de las otras cromititas de Sagua de Tánamo, la segregación del líquido sulfurado inmiscible quedó registrada por la formación de la cuproiridsita. En este caso, además de por la cuproiridsita, la presencia del líquido sulfurado quedó además registrada por la formación de la mss rica en EGP (Figuras 3.3. 4.41A y 4.41C).

El fraccionamiento de la mayor parte de los EGP durante las primeras etapas de la cristalización de la laurita y de los sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu) empobreció al líquido sulfurado resultante en dichos metales nobles, enriqueciéndolo residualmente en metales base. Una evidencia que prueba este proceso es que todas las inclusiones presentes en la laurita son sulfuros de Ni-Fe-Cu pobres en EGP (Figuras 3.3 y 4.41A). La morfología euhedral de estas inclusiones de sulfuros de Ni-Fe-Cu, y su alineamiento en ocasiones, según las

bandas de crecimiento de la laurita, sugieren que este líquido sulfurado inmiscible residual pobre en EGP y rico en metales base (Ni-Fe-Cu), cristalizó durante hiatos en el crecimiento de la laurita. En la Figura 4.35 se observa que la composición de la mss rica en EGP se alinea entre las composiciones extremas de la cuproiridsita y la rutenio pentlandita. El hecho de que la mss rica en EGP se encuentre asociada con cuproiridsita y rutenio pentlandita en granos compuestos [con laurita o SMB (millerita y/o calcopirita)] que indican texturas de exsolución y/o reequilibrio (Figura 3.3, Figura 4.41D y Figura 4.42B) sugiere que tales fases derivan del reequilibrio de la mss rica en EGP a diferentes temperaturas.

Las inclusiones de aleaciones de Ir-Pt-Ru-Os en los márgenes de SMB (Figuras 4.41E), sugieren un reequilibrio subsólido lento que permitió la descomposición de la mss rica en EGP, en un sulfuro de metal base (en este caso millerita) y las aleaciones.

Asimismo, de nuevo, el hecho de que en la asociación de SMB exista un predominio de sulfuros de Ni (millerita y heazlewoodita) sobre la pentlandita y sulfuros de Cu-Fe (calcopirita y bornita) en la cromita inalterada sugiere que la tasa de reequilibrio subsólido (y por tanto de intercambio de Fe) con la cromita fue muy elevada, llegando a empobrecerlos en Fe y enriquecerlos relativamente en Ni (Naldrett et al., 1989); o alternativamente, un enriquecimiento relativo inicial de Ni en el fundido.

#### ***4.7.2. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en las fracturas, cromita alterada y matriz silicatada: modificación de las paragénesis primarias y formación de asociaciones secundarias***

Los MGP y los MMB incluidos en la cromita alterada, fracturas o en la matriz intergranular entre los cristales de cromita probablemente son secundarios o postmagmáticos, y probablemente se han formado (o al menos han sido afectados por los proceso de alteración) en etapas posteriores a la magmática (véase Capítulo 1, epígrafe 1.1.3.2).

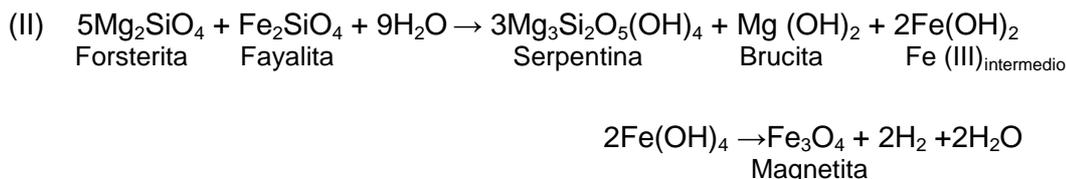
Considerando la distribución del número de granos de MGP en las cromitas del Distrito de Sagua de Tánamo (Figura 4.10) se observa que hay una disminución de los mismos en las zonas de alteración (fracturas, cromita alterada y matriz silicatada). Contrariamente, la proporción de las áreas de los granos es muy desigual. Así el área de los granos en las fracturas es mucho mayor que en el resto de las posiciones texturales. Este aumento de la proporción del área de los MGP se debe a la presencia de unos pocos granos (óxidos de EGP) de gran tamaño. Esto queda probado por la mineralogía de MGP que se encuentra en las fracturas, ya que con la salvedad de los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) los MGP que se encuentran en esta posición textural son prácticamente los mismos que están incluidos en la cromita inalterada: laurita, irarsita y cuproiridsita (Figura 4.11). La variedad de MGP en la cromita alterada disminuye en comparación con la cromita inalterada y las fracturas reconociéndose solamente laurita (cuya proporción tanto en número de granos como en área disminuye), óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) (cuya proporción aumenta) e iridio. En la matriz silicatada los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) y la laurita también están presentes,

aunque en este caso lo que aumenta es la proporción de MGP que contienen As (irarsita, hollingworthita y la fase desconocida RhNiAs).

La presencia de cristales de laurita monofásicos o formando agregados compuestos con cuproiridsita o pentlandita en las fracturas o en los márgenes alterados de la cromita, con características similares a los que se encuentran en la cromita inalterada sugiere un origen primario de los mismos. Los bordes corroídos que muestran algunos de estos granos, apuntan a que estos fueron afectados por procesos de alteración postmagmáticos. La ausencia de variaciones químicas significativas en muchos de los granos de laurita presentes tanto en las fracturas como en la cromita alterada (Figura 4.13), señala que la alteración que afectó a la mayoría de estos granos fue muy leve o prácticamente nula. En cambio, la similitud de las relaciones Ru/(Ru+Os) que muestran los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) y las lauritas (Figura 4.15), señala un vínculo muy estrecho entre ambos. La formación de aleaciones u óxidos a partir de la lauritas desulfurizadas es un proceso bien conocido y ampliamente descrito en la literatura (p.ej. Stockman y Hlava, 1984; McElduff y Stumpfl, 1990; Nilsson, 1990; Torres-Ruiz et al., 1996; Garuti y Zaccarini, 1997; Garuti et al., 1997; Krstic et al., 1997; Moreno et al., 1999; Zaccarini et al., 2005; Proenza et al., 2007; Uysal et al., 2008b; Zaccarini et al., 2009). Hattori et al., 2007 (enviado) han demostrado a partir de datos de EXAFS, que la formación de óxidos de EGP, a partir de sulfuros y/o arseniuros de EGP, requiere la formación previa de una aleación precursora. Estos investigadores han comprobado, además, que el oxígeno que se detecta en los análisis realizados con microsonda electrónica en estos óxidos de EGP, no está combinado con los EGP, sino que lo está con los metales base (principalmente Fe) que forman parte de los mismos. De tal modo que estos minerales no son realmente óxidos sino micro-agregados policristalinos de aleaciones de EGP y óxidos de metales base. Las texturas porosas que muestran los óxidos de EGP (Figuras 4.22D y 4.22F) se deben a la reducción del volumen del sulfuro primario, resultado de la pérdida de componentes, principalmente S, durante el proceso de alteración y/o formación de la aleación precursora (Stockman y Hlava, 1984; Augé et al., 1994; Garuti y Zaccarini, 1997). En este proceso, parte del S perdido puede ser compensado con la incorporación de EGP y/o metales base eventualmente disponibles en el medio. La incorporación de EGP y metales base en los óxidos reconocidos en las cromititas de Sagua de Tánamo es muy evidente, ya que los óxidos muestran mayores contenidos de Ir, Rh, Fe y Ni que las lauritas primarias (Figura. 4.15).

La formación de la aleación precursora de los óxidos pudo tener lugar durante la serpentinización de fondo oceánico que afectó a las cromititas estudiadas (Proenza et al., 2003). De acuerdo con estos investigadores, en las cromititas estudiadas el reemplazamiento de olivino por lizardita, indicativo de los estadios iniciales de la serpentinización, tuvo lugar en un rango de temperatura que oscila entre 200 y 350 °C (Proenza et al., 2003). Este proceso de serpentinización puede simplificarse atendiendo a la reacciones propuestas por Eckstrand (1975) (reacción I) y modificada por Bach et al. (2006) (reacción II):





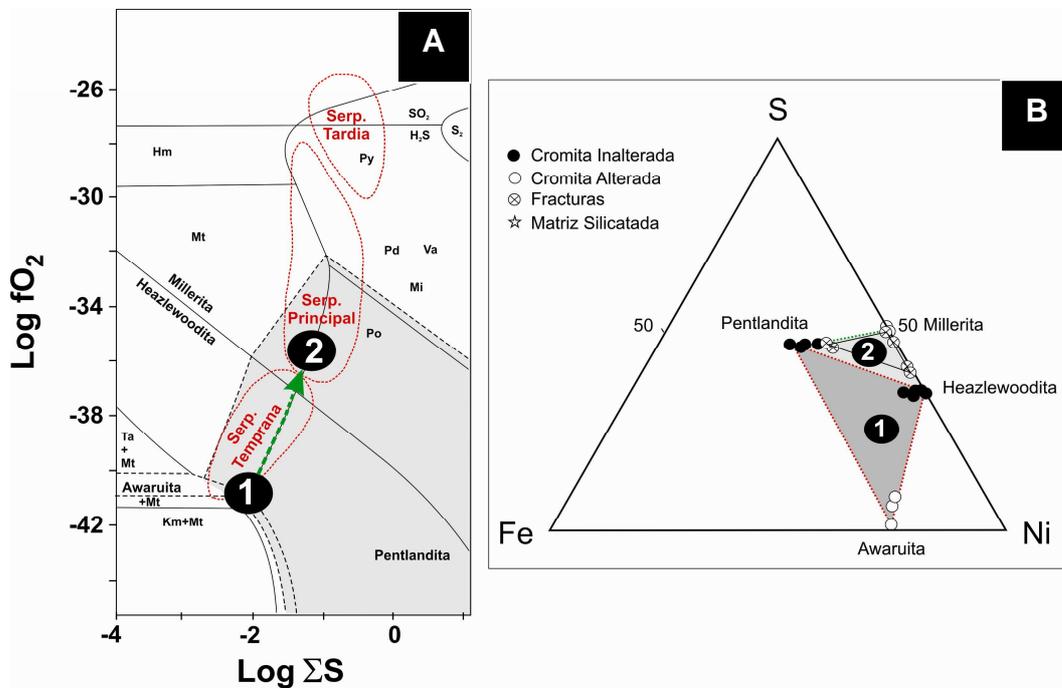
En estas reacciones, en la que el olivino reacciona con agua para formar serpentina, brucita y magnetita; la conversión del  $\text{Fe}^{2+}$  del olivino a  $\text{Fe}^{3+}$  para formar la magnetita, implica la extracción del oxígeno de la fase acuosa para oxidar al  $\text{Fe}^{2+}$ , lo que resulta en un fluido enriquecido en hidrógeno, que produce un ambiente extremadamente reductor. En estas condiciones la cromita no se altera (Bliss y McLean 1975), y la reacción se mantiene (y por tanto las condiciones reductoras en el ambiente) hasta que el olivino es consumido por completo (Frost, 1985). En este ambiente reductor, los sulfuros primarios son inestables y tienden a equilibrarse perdiendo S, dando lugar a sulfuros más pobres en S o aleaciones (Eckstrand, 1975; Frost, 1985). Esto está de acuerdo con la asociación de MMB que se reconoce en las zonas alteradas de las cromititas estudiadas, la cual se caracteriza por contener un sulfuro de Ni pobre en S, la heazlewoodita y, una aleación de Ni-Fe, la awaruita conjuntamente con magnetita que reemplazan a la pentlandita. Este tipo de asociaciones indica las condiciones reductoras del medio así como unas condiciones de temperatura  $<350^\circ\text{C}$  (Eckstrand, 1975; Frost, 1985; Alt y Shanks, 1998; Klein y Bach, 2009) (Figura 4.45, Campo 1).

Bajo las condiciones reductoras en las cuales los sulfuros de Ni-Fe fueron desulfurizados, la laurita también pudo equilibrarse perdiendo el S, dando como resultado una aleación de Ru-Os-Ir; de forma similar a lo descrito por Stockman y Hlava (1984) en Josephine, Oregon, EE.UU, y Garuti y Zaccarini (1997) en Vourinos, Grecia. El S perdido se compensó en parte con la incorporación de Ir, Rh, Fe y Ni. La fuente de Ir y Rh debió tener su origen en la destrucción de MGP o SMB primarios que contenían estos elementos (Thalhammer et al., 1990; Yang y Seccombe, 1993). La mayor proporción de Ir (y en menor medida Rh) que tienen los óxidos localizados en las fracturas sugiere que la movilización de Ir y Rh, estuvo limitada a distancias muy cortas. Por el contrario, el mayor contenido de metales base que muestran los óxidos localizados en la matriz silicatada (Figura 4.15) apunta a una mayor disponibilidad y/o facilidad de transporte de Fe y Ni durante la serpentinización.

El reemplazamiento casi total del olivino por serpentina, y el inicio de la formación de clorita a expensas de esta última conllevó un aumento de la  $f\text{O}_2$  en el sistema como prueba la presencia de millerita en la asociación presente en las zonas de alteración de la cromitita (Figura 4.45, Campo 2). De acuerdo con los datos isotópicos de Proenza et al. (2003) este proceso tuvo lugar a menores temperaturas que aquellas en las que el olivino fue reemplazado por la serpentina ( $180\text{-}190^\circ\text{C}$ ). En las condiciones de  $f\text{O}_2$  en las que se forma la clorita, la composición química de la cromita puede ser modificada llegando a formar una fase intermedia entre la cromita y la magnetita denominada ferritcromita (Evans y Frost, 1975; Bliss y McLean, 1975; Proenza et al., 1999b; Mellini et al., 2005). La escasa proporción de ferritcromita en las cromititas estudiadas sugiere que en las cromititas estudiadas este proceso no fue muy extenso e indica que los incrementos sustanciales de la  $f\text{O}_2$  se dieron a nivel muy local. Esta evolución hacia condiciones más oxidantes, pudo ser la responsable de la oxidación del Fe de las aleaciones de EGP formadas durante

la etapa reductora, para formar los óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh). La distribución heterogénea de estos óxidos, y la preservación de algunos granos de laurita con muy poca o nula evidencias de alteración sugieren, de nuevo, que la alteración en ambas etapas de alteración afectó de forma desigual a las diferentes zonas de las cromititas.

El incremento de fases arseniuradas (irarsita, hollingworthita y en menor medida orcelita) en las zonas alteradas de la cromita, las fracturas y la matriz silicatada (Figuras 4.11 y 4.19), sugiere que algunas cantidades de As fueron incorporadas en el sistema durante el proceso de alteración. La asociación bifásica de orcelita con awaruita en un borde alterado de cromita sugiere que el As pudo ser introducido en el sistema, o removilizado de sulfoarseniuros de EGP primarios, por los fluidos oxidantes que alteraron la cromita a ferritocromita. La asociación del mineral desconocido RhNiAs con un óxido de EGP [como han descrito Zaccarini et al., 2009 en contacto con garutita (NiFeIr)] también lo sugiere, señalando que parte del Rh liberado del óxido pudo ser fijado por el As.



**Figura 4.45.** A. Diagrama de fases para el sistema Fe-Ni-S-O a 300 °C y 2 kbar, modificado de Frost (1985). Hm: hematites, Py: pirita, Mt: magnetita, Po: pirrotina, Va: vaesita, Pd: polidimita, Mi: millerita, Ta: taenita, Km: kamacita. Las diferentes líneas gruesas discontinuas marcan las etapas del proceso de serpentinización establecido por Alt y Shanks (1998; 2003). B. Composición de las fases identificadas en el sistema Ni-S-Fe (la línea continua indica minerales asociados). Elipses negras indican las condiciones de estabilidad definidas para las asociaciones minerales identificadas en las cromititas. Campo 1: asociación mineral formada en condiciones reductoras en los estadios iniciales de la serpentinización de fondo oceánico (estable cuando se forma exclusivamente serpentina). Campo 2: asociación mineral formada en condiciones oxidantes en los estadios más avanzados de la serpentinización de fondo oceánico (estable cuando se forma clorita).

La variación de las proporciones (número de granos y área que representan) y tipología de los MGP en las zonas de alteración de las cromititas de la Mina Caridad (Figuras 4.29 y 4.30), no sugieren un proceso más significativo de destrucción o neoformación, diferente al del resto de las otras cromititas del

Distrito de Sagua de Tánamo. La mayor proporción de área de MGP en la matriz silicatada se asocia a la presencia de unos pocos granos de laurita de tamaño relativamente grande. La presencia de inclusiones de sulfuros de metales base dentro de estos cristales (véase Figura 4.33) sugiere que dichos granos formados durante la etapa magmática fueron liberados durante la alteración y/o fracturación de la cromita. Esta misma interpretación puede asumirse para explicar la distribución de los MMB. En este último caso la proporción de área en las fracturas es notablemente mayor que en las otras posiciones texturales. De nuevo, el origen de esta distribución se asocia a granos magmáticos liberados durante el proceso de alteración de la cromita. De este modo podemos asumir que a grandes rasgos, el proceso de alteración de la mineralogía primaria y de la formación de las fases secundarias en las cromititas de la Mina Caridad siguió el mismo esquema que en las otras cromititas del Distrito. Los MGP y los MMB primarios fueron alterados cuando la cromita se fracturó y/o fue alterada por los fluidos derivados de la serpentinización.

Al igual que en el caso de la etapa magmática, la etapa de alteración en las cromititas de la Mina Caridad, presenta ciertas peculiaridades que la diferencian de las otras cromititas del Distrito. Así por ejemplo, en las cromititas de este depósito, la segunda etapa de alteración que tiene lugar en condiciones oxidantes, solo afectó a la cromita (formando estrechos bordes de ferritcromita) y no a los MGP y/o MMB. Contrariamente, la primera etapa de serpentinización si conllevó el desarrollo de procesos muy significativos. La exclusiva asociación de las aleaciones de EGP con millerita y/o heazlewoodita (esta última reemplazando a pentlandita) (Figuras 4.42C-F) en las fracturas, cromita alterada y/o matriz silicatada sugiere cierta removilización de los EGP durante la alteración a baja temperatura. Comúnmente estas aleaciones se presentan como inclusiones anhedrales en los bordes corroídos de SMB (Figura 4.42A) o en las proximidades de los contactos de reemplazamiento de unos sulfuros por otros (p.ej. de pentlandita por heazlewoodita; Figuras 4.42C-F). La estrecha relación de estas aleaciones con los bordes corroídos o los contactos de reemplazamiento las vinculan unívocamente con los procesos de alteración que afectaron a los sulfuros. Las aleaciones que se encuentran en los contactos de reemplazamiento de pentlandita por heazlewoodita son invariablemente aleaciones de Ir-Pt (Figuras 4.42C-F). Estas aleaciones se presentan formando microinclusiones (micronuggets o clusters; Tredoux et al., 1995) o pequeños cristales de morfología esqueletal. La cercanía de las microinclusiones de Ir-Pt con el cristal esqueletal de  $\text{Ir}_3\text{Pt}$  en la Figura 4.42F, sugiere cierta relación entre ambos, y apunta a una dispersión inicial de los EGP (en forma de microinclusiones de estos elementos) durante la alteración del sulfuro, y su posterior reconcentración y aglutinamiento para formar la aleación de EGP de mayor tamaño. La dispersión de EGP y su posterior reconcentración en forma de clusters metálicos de pequeño tamaño durante la alteración de SMB primarios a óxidos, ha sido descrito por Proenza et al. (2007) y por Suárez et al. (2008). Este mecanismo que ha sido descrito para condiciones metamórficas y superficiales, puede ser aplicado también en nuestro caso. El reequilibrio de la pentlandita primaria durante la etapa inicial de serpentinización de fondo oceánico da lugar a la formación de heazlewoodita. Durante el reemplazamiento de un sulfuro por el otro, el Ir y el Pt presentes en bajas proporciones en la pentlandita, se movilizan, y debido a su fuerte carácter siderófilo tienden a combinarse entre sí formando microinclusiones que quedan dispersas a lo largo del contacto entre ambos sulfuros. En una etapa posterior, estas micro-inclusiones se aglutinan dando lugar a los cristales esqueletales de  $\text{Ir}_3\text{Pt}$  observados.

---

<sup>(i)</sup> El Coeficiente de Variación de Pearson (Cv) se define como el cociente entre la desviación estándar y la media de la distribución. Su utilidad radica en que permite discernir entre diferentes distribuciones cuál es la más homogénea y, en función a dicha homogeneidad, si las diferentes distribuciones son comparables entre sí.

<sup>(ii)</sup> La composición química ideal de una solución sólida monosulfurada (m.s.s) es  $M_{1\pm}S_{1\pm x}$ , donde M corresponde a la suma de los metales y S al azufre (Kullerud y Yund, 1962). Aunque no se trata realmente de un mineral del grupo del platino, en este trabajo se ha considerado como tal a efectos de la estadística, debido a la peculiaridad de contener EGP en cantidades muy apreciables.



## *Capítulo 5*

# **Alteración Hidrotermal**

### **5.1 CONTEXTO GEOLÓGICO**

#### ***5.1.1. La Ofiolita de Nueva Caledonia***

Desde el punto de vista geológico, la Isla de Nueva Caledonia está constituida por una porción de un complejo ofiolítico (Aubouin et al., 1977) emplazado tectónicamente durante el Eoceno Superior (Paris et al., 1979). Los afloramientos de esta ofiolita se encuentran a lo largo de la isla en tres “unidades” o macizos principales: los macizos del Norte, los Macizos Intermedios y el Macizo del Sur (Moutte, 1982; Johan y Augé, 1986) (Figura 5.1). Los Macizos del Norte (incluyendo el Massif du Tiébaghi) están constituidos por lherzolitas con espinela y plagioclasa, dunitas, y harzburgitas empobrecidas, que contienen depósitos de cromita de gran tamaño (p.ej. la Mina Tiébaghi posee más de 3 millones de toneladas de mena). Los Macizos Intermedios están constituidos por harzburgitas con algunos cuerpos de dunitas y concentraciones de cromita de pequeño tamaño. Por su parte, el Macizo del Sur (Massif du Sud) está compuesto por harzburgitas y dunitas de origen mantélico, y cumulos de dunitas, wehrlitas, piroxenitas y gabros. En este último macizo, las concentraciones de cromita se encuentran encajadas en el manto (cromititas podiformes, p.ej. Mina Anna-Madeleine), o en menor medida, en las dunitas y en diques de piroxenitas de la secuencia de cumulos (cromititas bandeadas, p.e.j,

la mineralización de Pirogues; Augé et al., 1995). Todas estas rocas están cubiertas por una espesa cobertera de suelo laterítico (Augé et al., 1998).



**Figura 5.1.** Localización de los principales macizos ofiolíticos en la Isla de Nueva Caledonia, y localización de la Isla de Ouen en el Sur de la misma (modificado de Augé et al., 1998).

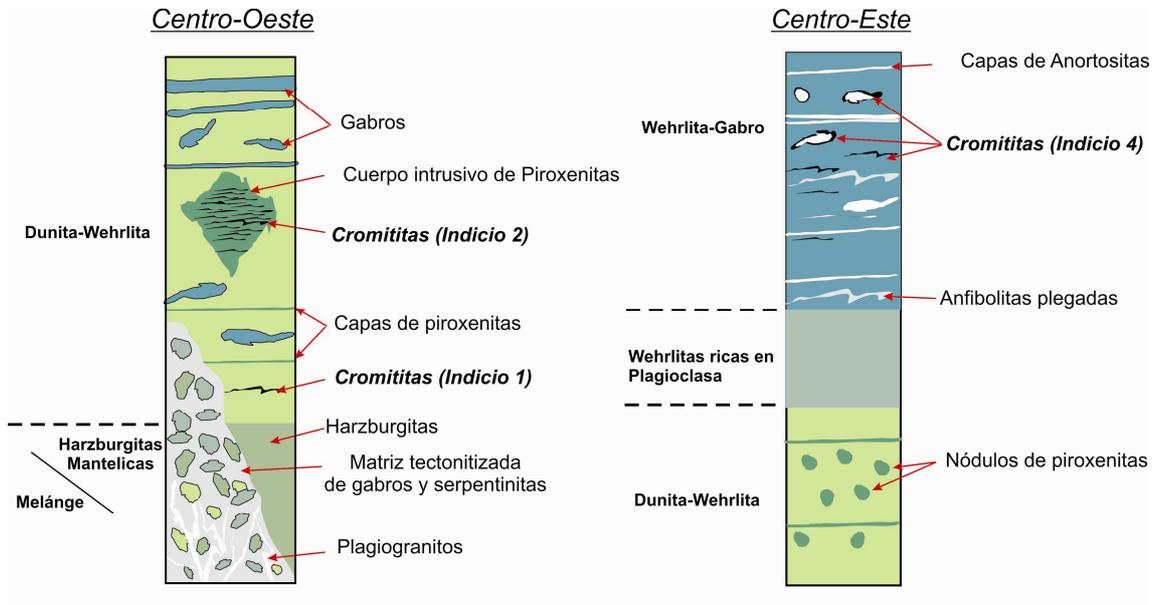
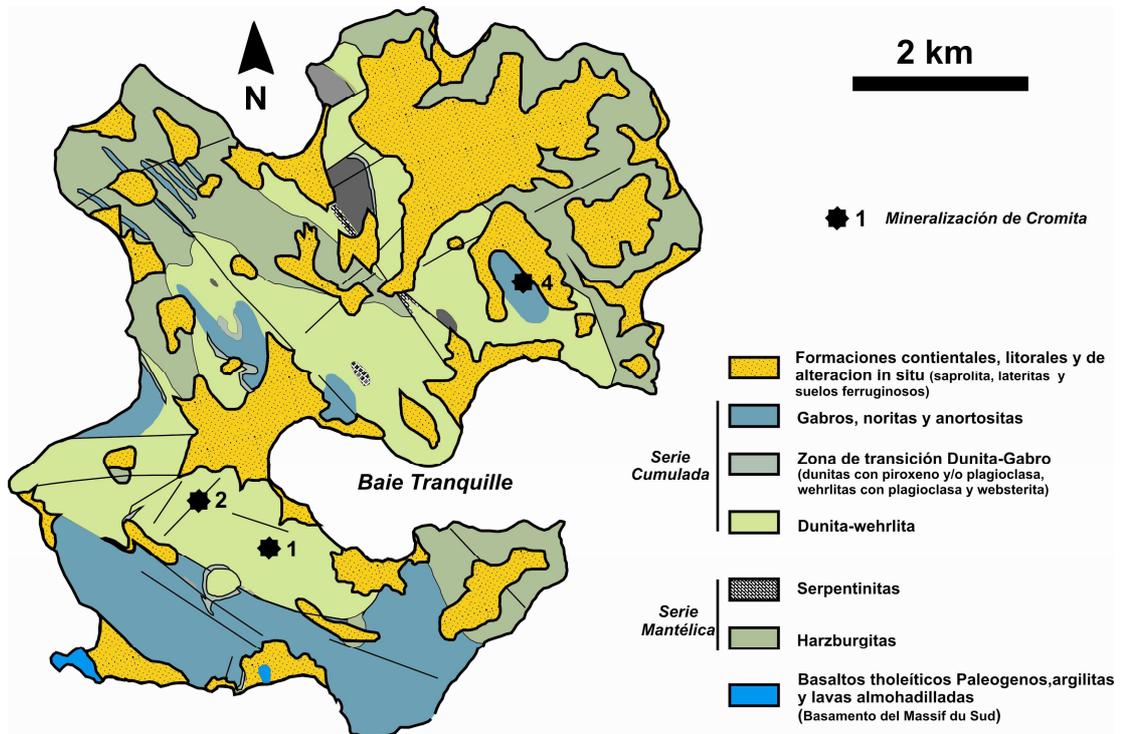
### 5.1.2. La Isla de Ouen

La Isla de Ouen se localiza al Sur de la Isla de Nueva Caledonia (Figura 5.1). La Geología de la isla está dominada por rocas similares a las que conforman el Massif Du Sud. Así, la secuencia litológica que aflora en la isla está compuesta, de muro a techo, por harzburgitas, dunitas, wehrlitas, piroxenitas y gabros. Dicha secuencia representa una porción de la zona de transición manto-corteza (Moho Transition Zone; MTZ) del complejo ofiolítico. No obstante, la geometría de la serie está trastocada por numerosas fallas normales e inversas que cortan dicha secuencia litológica (Figura 5.2; Augé et al., 2002).

En la parte centro-occidental de la isla, en las proximidades de la Baie Tranquille, la secuencia litológica está formada por una unidad de harzburgitas y serpentinitas que hacia la base presenta una zona de malange (Figura 5.2). La matriz de la malange está formada por gabros alterados y serpentinitas que incluyen clastos de wehrlitas y cuerpos y bandas de anortositas. En la zona de malange se encuentran además pequeñas intrusiones y diques de plagiogranitos discordantes (Figura 5.2). Sobre la unidad de harzburgitas y serpentinitas, se superpone una unidad de dunitas y wehrlitas con plagioclasa. Dentro de esta última unidad se reconocen capas y cuerpos intrusivos de piroxenitas así como gabros bandeados (Figura 5.2).

En la parte centro-oriental de la isla, (Figura 5.2) la secuencia está formada, de muro a techo, por una unidad de dunitas y wehrlitas que albergan agregados

nodulares de piroxenitas más o menos dispersos, una unidad de wehrlitas ricas en plagioclasa, y una unidad superior, dominada también por wehrlitas bandeadas, en la cual se reconocen abundantes intervalos de gabros.

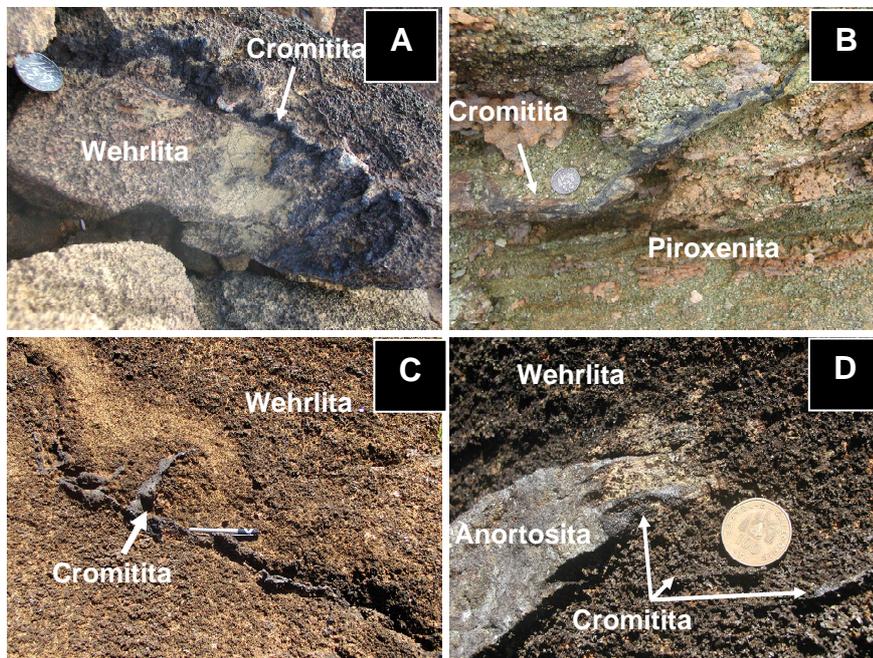


**Figura 5.2.** Mapa geológico de la Isla de Ouen, y secuencias litológicas de la Ofiolita de Nueva Caledonia en diferentes localizaciones geográficas de la Isla de Ouen, mostrando la localización de las mineralizaciones de cromita estudiadas (modificado de Augé et al., 2002).

## 5.2 MINERALIZACIONES DE CROMITA

### 5.2.1. Caracterización de las cromititas

Las cromititas estudiadas pertenecen a tres indicios de cromita que afloran en las proximidades de la Baie Tranquille (Figura 5.2). Las cromititas se encuentran encajadas dentro de las unidades de dunitas y wehrlitas, o incluidas dentro de los cuerpos intrusivos de piroxenitas. El Indicio 1 (Figura 5.3A) es un schlieren de cromita plegado, subvertical, orientado paralelamente al bandeo de la wehrlita rica en plagioclasa que lo encaja. El Indicio 2 (Figura 5.3B) es un schlieren de cromita, localmente muy diseminado, que se orienta paralelo (y en algunas ocasiones discordante) al bandeo de la piroxenita encajante. El Indicio 4, aunque más extenso, es similar al Indicio 1. En este Indicio 4, la cromita, además de encontrarse en forma de schlierens (Figura 5.3C), se presenta formando pequeños pods o bandas que se orientan paralelas al bandeo de la wehrlita rica en plagioclasa. En algunas ocasiones se observan pliegues intrafoliares de schlierens de cromita. En estos el plano axial del pliegue es paralelo al bandeo general de la wehrlita. En este indicio también se reconocen algunas concentraciones de cromita de pequeño tamaño en el contacto entre los enclaves lenticulares de anortositas y la wehrlita (Figura 5.3D). Normalmente las concentraciones de cromita se prolongan hacia la wehrlita en forma de schlieren de reducido tamaño. Una característica a resaltar es que, a pesar del desarrollo de una amplia cobertera laterítica en las rocas que afloran en la isla, las mineralizaciones estudiadas muestran pocas evidencias de laterización, siendo compactas en muestra de mano.



**Figura 5.3.** Imágenes de campo de las mineralizaciones de cromita estudiadas de la Isla de Ouen. **A.** Schlieren de cromita del Indicio 1 encajado en wehrlita rica en plagioclasa. **B.** Schlieren de cromita del Indicio 2 en piroxenita bandeada. **C.** Schlieren de cromita del Indicio 4 encajado en wehrlita rica en plagioclasa. **D.** Concentración de cromita del Indicio 4 en el contacto entre un enclave de anortosita y wehrlita rica en plagioclasa.

### 5.2.1.1. Petrografía

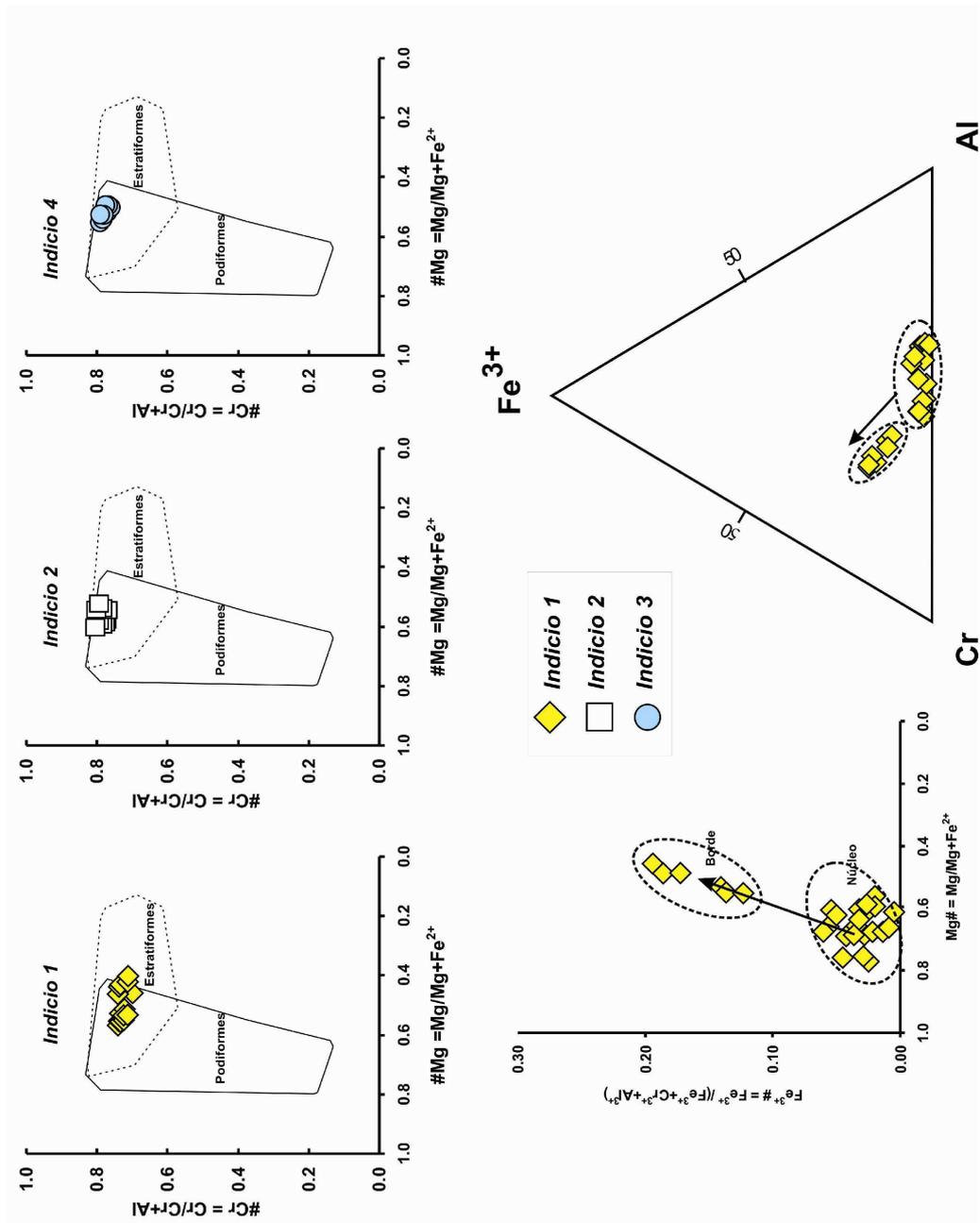
En detalle, las cromititas muestran texturas diseminadas y localmente masivas (>80% de cromita). El tamaño de grano de los cristales varía entre 5 y 10 mm de diámetro. Por lo general, los cristales de cromita son euhedrales y están inalterados, siendo homogéneos en luz reflejada. No obstante algunos de los cristales de cromita del Indicio 1 muestran finos bordes alterados a ferritcromita. Los cristales de cromita contienen pequeñas inclusiones de olivino y piroxenos. Estos silicatos forman también la matriz silicatada intersticial entre los granos de cromita. En esta última posición textural tanto el olivino como los piroxenos están acompañados y/o reemplazados por silicatos hidratados tales como hornblenda, pargasita, clorita, serpentina o prehenita. En el Indicio 1 y 4 se ha reconocido también granate tipo hidrogrosularia. Este último silicato se encuentra rellenando fracturas o más comúnmente reemplazando a la cromita en bordes de alteración de manera similar a la descrita por Melcher et al. (1997) en las cromititas del Complejo Ofiolítico de Kempirsai en Kazkhstan; y por Proenza et al. (1999c) en las cromititas del yacimiento de Mercedita en el Macizo Ofiolítico de Moa-Baracoa, Cuba Oriental.

### 5.1.1.2. Composición química de la cromita

La composición de la cromita primaria de la Isla de Ouen es relativamente homogénea. El valor del #Cr varía entre 0.73 y 0.83 (esto supone unos contenidos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre 38.12% y 53.95% en peso, y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 13.27% y 29.35% en peso) y el del #Mg varía entre 0.50 y 0.60 (esto supone unos contenidos de MgO entre 12.34% y 15.65% en peso, y de FeO entre 9.86% y 16.44% en peso). Como indica su #Cr la cromita es muy rica en Cr. En términos del #Cr y #Mg su composición se proyecta en la zona en la que se solapan los campos de las cromititas podiformes y las estratiformes (Figura 5.4). El desplazamiento hacia el campo de las cromititas estratiformes, en este caso, se debe a una mayor tasa de difusión de Mg durante el enfriamiento como consecuencia del reducido tamaño de los cuerpos.

Los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son bajos (menos del 4.77% en peso). Los de otros óxidos minoritarios también son bajos: el  $\text{TiO}_2$  es inferior a 0.34% en peso, el MnO varía entre 0.05 y 0.40% en peso, el  $\text{V}_2\text{O}_3$  es inferior a 0.20% en peso, el ZnO es inferior a 0.23% en peso, y el NiO es menor de 0.28% en peso.

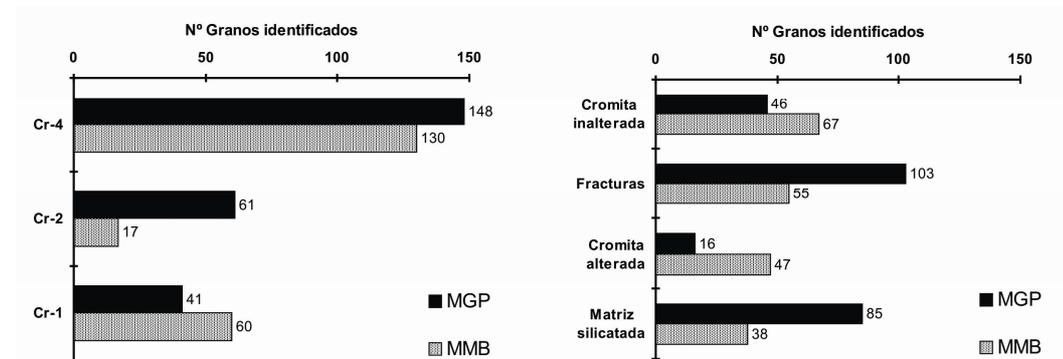
Como se ha descrito anteriormente, algunos de los cristales de cromita del Indicio 1 desarrollan finos bordes en los cuales la cromita está transformada a ferritcromita. La composición de la ferritcromita queda delimitada por un valor del # $\text{Fe}^{3+}$  que oscila entre 0.14 y 0.20, y de #Mg que oscila entre 0.33 y 0.41. Este borde de alteración, que se caracteriza por presentar un mayor contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como muestra su # $\text{Fe}^{3+}$ , está asociado a una pérdida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (varía entre 9.51% y 14.74% en peso) (Figura 5.4). Los contenidos de los otros óxidos son también bajos: el  $\text{TiO}_2$  es inferior a 0.46% en peso, el MnO varía entre 0.49% en peso, el  $\text{V}_2\text{O}_3$  es inferior a 0.27% en peso, el ZnO es inferior a 0.19% en peso, y el NiO es menor de 0.22% en peso.



**Figura 5.4. A.** Composición de la cromita de la Isla de Ouen en diagramas  $\#Cr$  [ $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$ ] frente a  $\#Mg$  [ $\#Mg = Mg/(Mg+Al)$ ]. Se representan también por comparación, los campos composicionales de las cromitas de los yacimientos de cromita podiformes y estratiformes de Irvine (1967). Se representa también la composición de la cromita del Indicio 1 en los diagramas  $\#Fe^{3+}$  frente a  $\#Mg$ , y de  $Al-Fe^{3+}-Cr$ . Las flechas indican la variación de la composición desde los núcleos a los bordes de los granos.

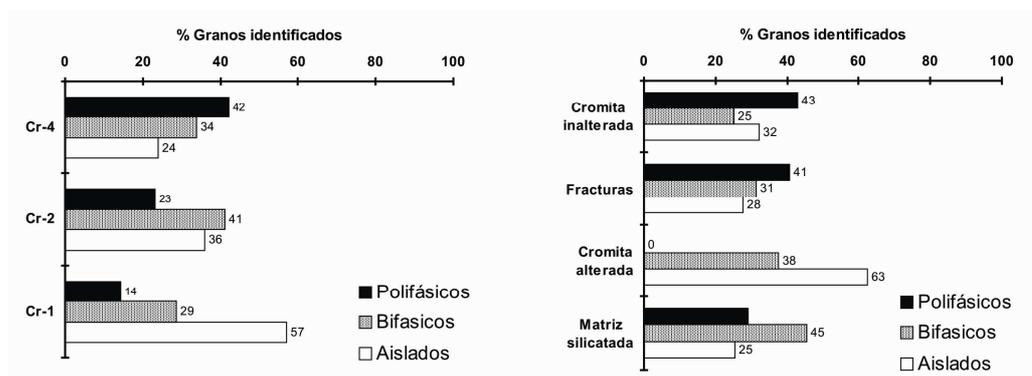
### 5.3 INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS

Se han identificado un total de 457 granos individuales de inclusiones metálicas en las cromititas de los tres indicios estudiados: 250 MGP y 207 MMB. Más de la mitad de las inclusiones se encuentra en el Indicio 4 (278 granos: 148 MGP y 130 MMB), el resto se distribuye entre el Indicio 1 (101 granos: 60 MMB y 41 MGP) y el Indicio 2 (78 granos: 61 MGP y 17 MMB) (Figura 5.5). Estas inclusiones metálicas se localizan en cuatro posiciones texturales: 1) cromita inalterada, 2) cromita alterada, 3) fracturas y 4) en la matriz silicatada intergranular entre los cristales de cromita. Las proporciones de las inclusiones metálicas entre las diferentes posiciones también varían: 158 granos están en fracturas (103 MGP y 55 MMB), 113 granos están en la matriz silicatada (85 MGP y 38 MMB), 113 en la cromita inalterada (67 MMB y 46 MGP) y 63 granos se localizan en la cromita alterada (47 MMB y 16 MGP) (Figura 5.5).



**Figura 5.5.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas en cada uno de los indicios de cromita y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas de la Isla de Ouen. Indicio 1: Cr-1, Indicio 2: Cr-2, Indicio 4: Cr-4.

Las inclusiones se encuentran en forma de granos monofásicos o compuestos de varios granos individuales de MGP, MMB, o MGP con MMB y/o silicatos. La mayoría de las inclusiones en el Indicio 1 forman granos compuestos (29% bifásicos y 14% polifásicos). La proporción de granos monofásicos alcanza el 57% de los casos. En el Indicio 2, la proporción de inclusiones compuestas es comparativamente mayor (41% bifásicos y 23% polifásicos), mientras que la de granos monofásicos es menor (36%). La disminución de las proporciones de granos monofásicos se mantiene en el Indicio 4, donde estos suponen un 24% de las inclusiones presentes en el Indicio. En este último Indicio, a diferencia de los dos anteriores, la proporción de agregados polifásicos (42% de los casos) es mayor que la de agregados bifásicos (34%) (Figura 5.6). En las fracturas, la mayoría de los granos forman agregados compuestos (41% polifásicos y 31% bifásicos) y en menor medida granos monofásicos (28%). (Figura 5.6). En la matriz silicatada la mayoría de las inclusiones son también compuestas (45% bifásicos y 29% polifásicos), alcanzando la proporción de granos monofásicos el 25%. Siguiendo la tendencia anterior, en la cromita, la mayor parte de las inclusiones son compuestas (43% polifásicos y 25% bifásicos), aunque la proporción de granos monofásicos es ligeramente superior (32%). En los bordes alterados de la cromita no se han reconocido agregados polifásicos, siendo la proporción de granos monofásicos (63%) muy superior a la de los granos bifásicos (38%) (Figura 5.6).

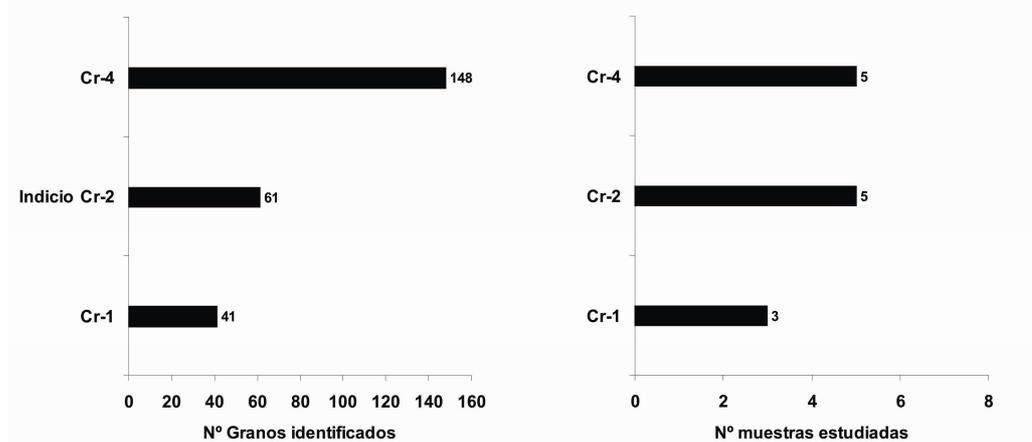


**Figura 5.6.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas monofásicas, bifásicas y polifásicas en cada uno de los depósitos de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas de la Isla de Ouen. Indicio 1: Cr-1, Indicio 2: Cr-2, Indicio 4: Cr-4.

### 5.3.1. Minerales del grupo del platino

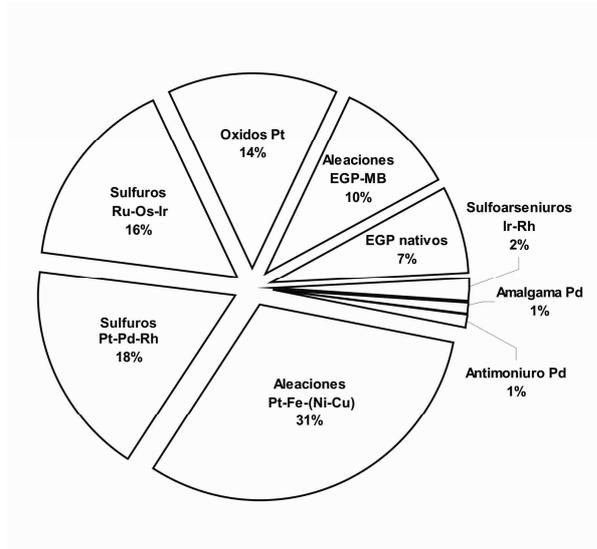
#### 5.3.1.1. Distribución de los minerales del grupo del platino

Todas las muestras estudiadas contienen MGP. Sin embargo, la proporción entre los diferentes indicios y las diferentes muestras, varía notablemente. El indicio que contiene mayor número de MGP es el Indicio 4 (148 granos), seguido del Indicio 2 (61 granos) y el Indicio 1 (41 granos) (Figura 5.7). La muestra que contiene mayor número de MGP pertenece al Indicio 4 (63 granos), mientras que la más pobre en MGP pertenece al Indicio 1 (4 granos) (Figura 5.7).



**Figura 5.7.** Comparación entre el número de granos de MGP identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los indicios de cromita estudiados de la Isla de Ouen. Indicio 1: Cr-1, Indicio 2: Cr-2, Indicio 4: Cr-4.

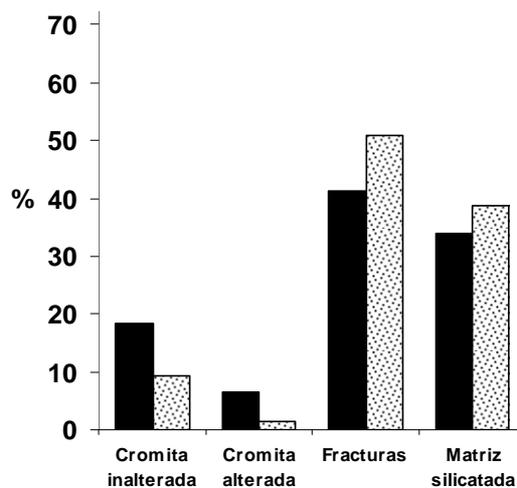
Entre los MGP reconocidos, el 31% son aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu), el 18% son sulfuros de Pt-Pd-Rh, el 16% son sulfuros de Ru-Os-Ir, y el 14% son óxidos de Pt. Otros minerales identificados son aleaciones complejas que contienen Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Fe, Te, Ni y Cu (10%), EGP nativos (7%), sulfoarseniuros de Ir-Rh (2%), telururos de Pt-Pd, y antimoniuros (1%) y amalgamas de Pd (1%) (Figura 5.8).



**Figura 5.8.** Proporciones de los diferentes grupos de MGP en las cromitas de la Isla de Ouen.

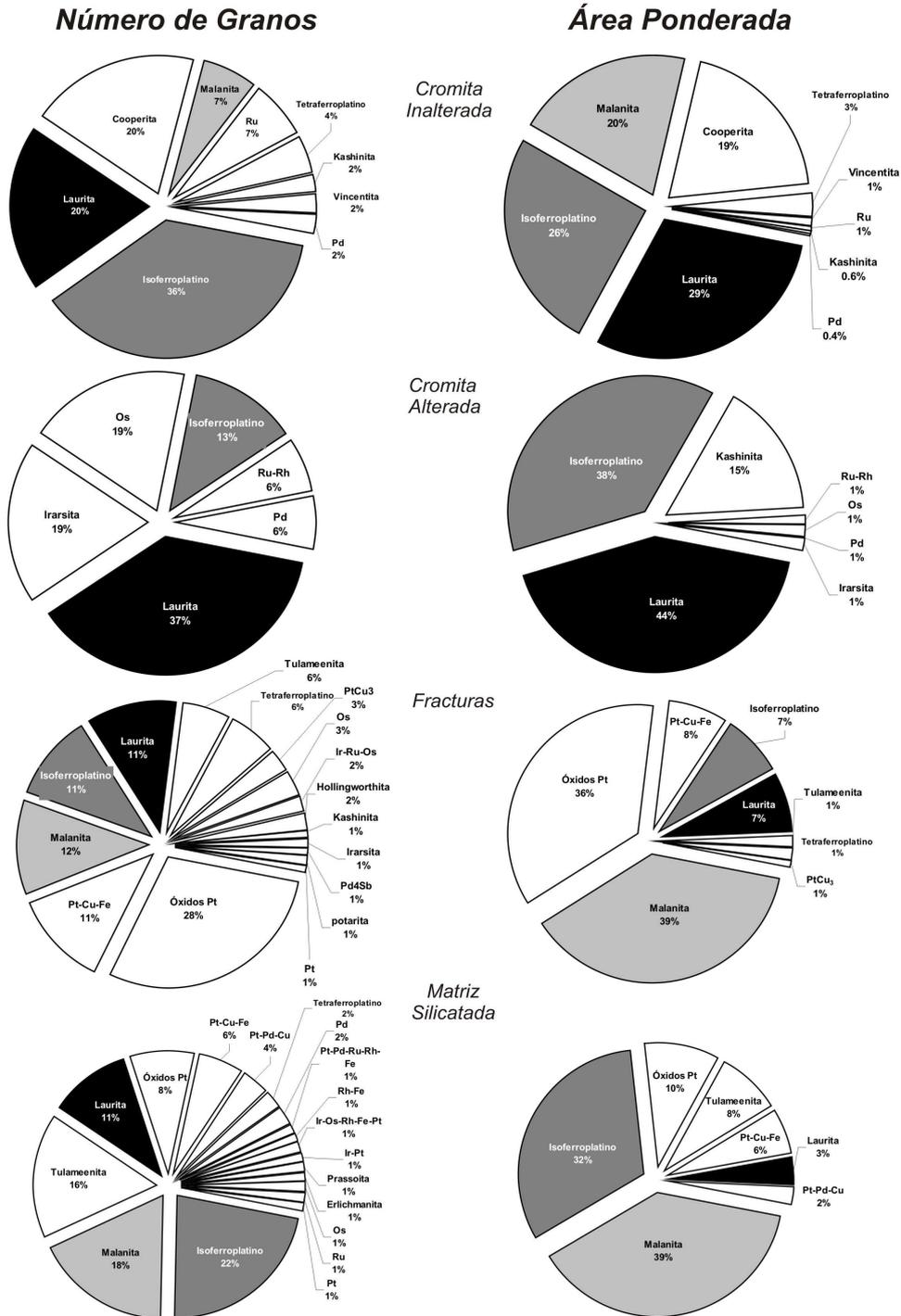
Como se observa en la Figura 5.9, la mayor parte de los MGP reconocidos se encuentran en las zonas alteradas de la cromita (41% en fracturas, 34% en la matriz silicatada y 6% en la cromita alterada). En la cromita inalterada se encuentran incluido el 18% de los granos de MGP.

La mayor proporción de área de MGP está en las fracturas (51%), seguida de la matriz silicatada (39%) y la cromita alterada (1%). El porcentaje de área de MGP en la cromita inalterada es un 9%. Como se ha venido describiendo, y se puede observar en la Figura 5.9, las proporciones relativas, obtenidas con uno y otro parámetro, varían de forma muy significativa. No obstante, aunque dichas proporciones difieren sensiblemente, se observa que, considerando tanto el número como las áreas de los granos, las mayores proporciones de MGP están fuera de los cristales de cromita, en fracturas y en la matriz silicatada.



**Figura 5.9.** Porcentajes de MGP identificados en las cromitas de la Isla de Ouen. *Negro*: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada especie mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 5.10).



**Figura 5.10.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MGP identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromitas de la Isla de Ouen.

5.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino

La distribución de los tamaños de grano de los MGP es muy heterogénea. El 76% de los MGP identificados tienen tamaños inferiores a 25  $\mu\text{m}^2$ . En menor medida los tamaños se agrupan en un intervalo que va desde 76  $\mu\text{m}^2$  a 100  $\mu\text{m}^2$ , y en los intervalos que van desde 51  $\mu\text{m}^2$  a 75  $\mu\text{m}^2$  y desde 26  $\mu\text{m}^2$  a 50  $\mu\text{m}^2$  (Tabla 5.1; Figura 5.11).

Tabla 5.1. Distribución de los tamaños de los MGP en las cromititas de la Isla de Ouen.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
1-25	40	15	65	70	190	76
26-50	2	1	11		14	5.60
51-75	1		1	15	17	6.80
76-100			6	15	21	8.40
101-125	1			1	2	0.80
126-150						
151-175						
>176			3	3	6	2.40

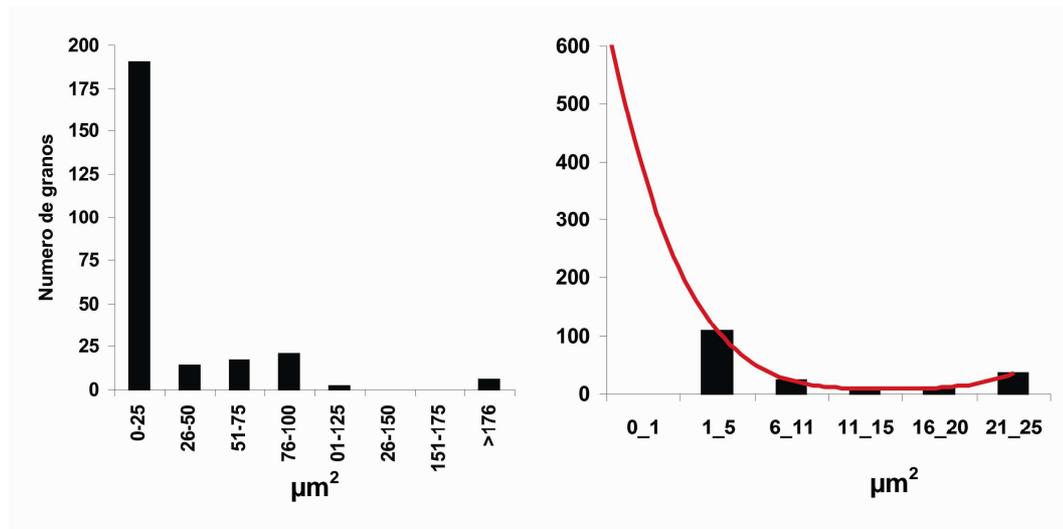


Figura 5.11. Distribución de los tamaños de grano de los MGP en las cromititas de la Isla de Ouen.

La mayor parte de los granos con tamaño inferior a 25  $\mu\text{m}^2$  se agrupan dentro de un intervalo de tamaño que oscila entre 1  $\mu\text{m}^2$  y 5  $\mu\text{m}^2$  y, en menor medida, entre 21  $\mu\text{m}^2$  y 25  $\mu\text{m}^2$ . La representación gráfica de la distribución de tamaño de estos granos inferiores a 25  $\mu\text{m}^2$ , en intervalos de recorrido de 4  $\mu\text{m}^2$ , define una curva polinomial muy regular (Figura 5.11). La extrapolación de esta curva a valores inferiores a 1  $\mu\text{m}^2$ , sugiere, de nuevo, una población amplia de granos no detectada con las técnicas utilizadas.

Si se descarta el tamaño medio de los granos localizados en la cromita alterada (y se considera conjuntamente con el de los granos presentes en la cromita inalterada), se observa un progresivo incremento del tamaño de los granos que se localizan en las fracturas y en la matriz silicatada respectivamente. El valor del Coeficiente de Variación de Pearson en cada una

de las posiciones texturales indica que los tamaños de los granos presentes en las diferentes posiciones texturales son comparables entre sí (Tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Distribución de los tamaños medios de los MGP y valores de la desviación estándar y Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de los tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromitas de la Isla de Ouen.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	24	8.30	82.43	126.89
Desv. estándar	32.84	12.20	22.66	174.59
Cv. Pearson	1.37	1.47	0.27	0.12

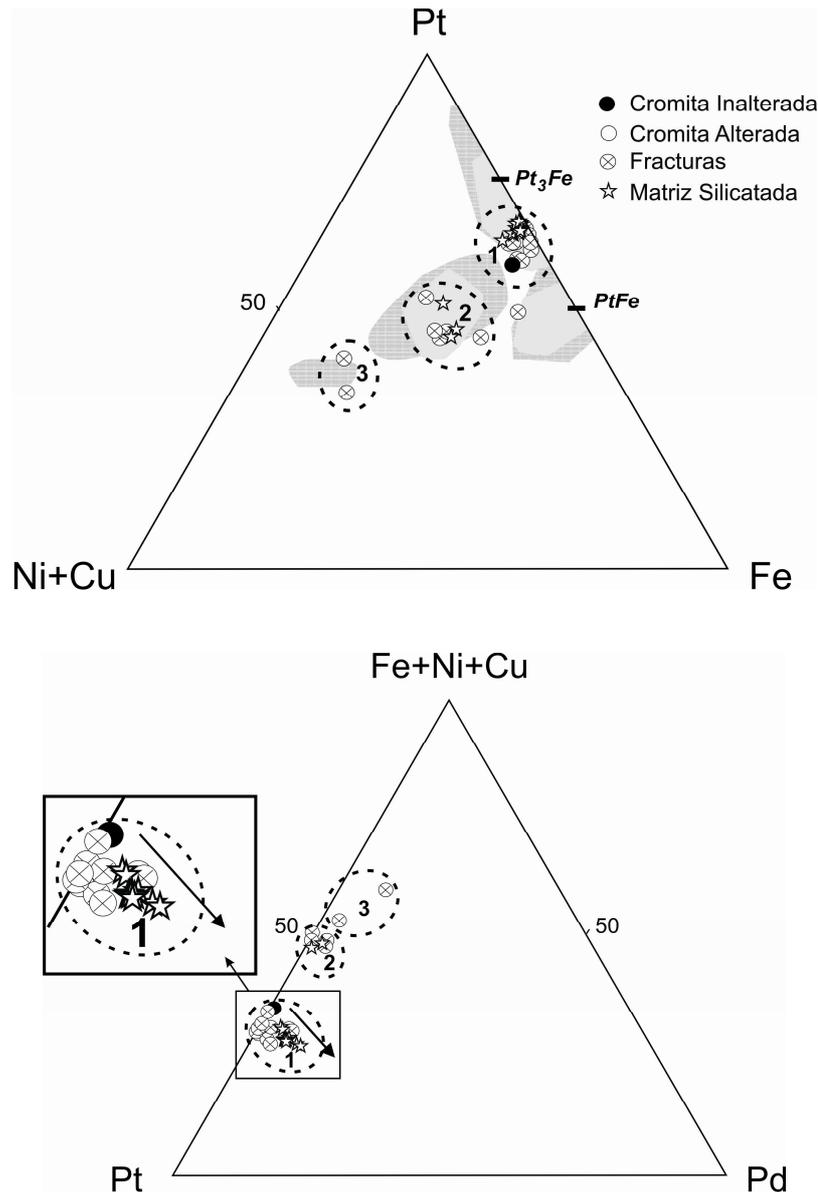
### 5.3.1.3. Aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu)

Se distinguen tres tipos de aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu), sobre la base de la relación  $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cu})$ : isoferroplatino ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ ), tulameenita ( $\text{Pt}_2\text{FeCu}$ ) y tetraferroplatino ( $\text{PtFe}$ ) (Figura. 5.12).

El *isoferroplatino* es el MGP más abundante (~19%). El 27% de los granos están localizados en el Indicio 1, el 35% en el Indicio 2 y el 38% restante en el Indicio 4. Representa el 36% de los MGP en la cromita inalterada, el 22% de los que están en la matriz silicatada, el 13% de los que se encuentran en la cromita alterada y el 11% de los que están en las fracturas (Figura 5.10). Supone el 26% del área de los MGP presentes en la cromita inalterada, el 38% del área de los presentes en la cromita alterada, el 7% de los que están en las fracturas y el 32% de los que se encuentran en la matriz silicatada. La composición del isoferroplatino, calculada sobre la base de 4 *apfu*, en la cromita inalterada varía entre  $(\text{Pt}_{2.56}\text{Pd}_{0.05})_{2.60}(\text{Fe}_{1.09}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.01})_{1.40}$  y  $(\text{Pt}_{2.71}\text{Pd}_{0.05})_{2.76}(\text{Fe}_{1.06}\text{Ni}_{0.16}\text{Cu}_{0.01})_{1.24}$ , lo que supone un contenido de Ni+Cu inferior al 3.10% en peso, y un intervalo de variación de Pt+Pd entre 83.86% y 88.05% en peso. La composición de este mineral en la cromita alterada varía entre  $(\text{Pt}_{2.75}\text{Pd}_{0.04})_{2.79}(\text{Fe}_{1.07}\text{Ni}_{0.14})_{1.21}$  y  $(\text{Pt}_{2.77}\text{Pd}_{0.06})_{2.83}(\text{Fe}_{1.04}\text{Ni}_{0.12}\text{Cu}_{0.01})_{1.17}$ , lo que supone un contenido de Ni+Cu inferior al 1.37% en peso, y un intervalo de variación de Pt+Pd entre 87.83% y 88.79% en peso. Su composición en las fracturas varía entre  $(\text{Pt}_{2.52}\text{Pd}_{0.26})_{2.78}(\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.12})_{1.22}$  y  $(\text{Pt}_{2.78}\text{Pd}_{0.05})_{2.82}(\text{Fe}_{1.06}\text{Ni}_{0.09}\text{Cu}_{0.02})_{1.18}$ , lo que supone un contenido de Ni+Cu inferior al 1.04% en peso y un intervalo de variación de Pt+Pd entre 86.41% y 89.44% en peso. En la matriz silicatada la composición de este mineral varía entre  $(\text{Pt}_{2.51}\text{Pd}_{0.41})_{2.92}(\text{Fe}_{0.96}\text{Cu}_{0.89}\text{Ni}_{0.03})_{1.08}$  y  $(\text{Pt}_{2.61}\text{Pd}_{0.26})_{2.87}(\text{Fe}_{1.00}\text{Cu}_{0.89}\text{Ni}_{0.04})_{1.13}$ , lo que supone un contenido de Ni+Cu inferior al 3.78% en peso, y un intervalo de variación de Pt+Pd entre 88.04% y 89.43% en peso. Como se observa en la Figura 5.12 hay un aumento del contenido en Pd desde los granos incluidos en la cromita inalterada a aquellos localizados en la matriz silicatada (el Pd varía entre 0.53% y 7.37% en peso). La sustitución de Pt por otros EGP es más restringida, alcanzando hasta 2.42% en peso de Rh, 2.12% atómico de Ir, y menos del 0.19% y 1.12% en peso de Ru y Os respectivamente.

La *tulameenita* es la segunda aleación de Pt-Fe-(Ni-Cu) en orden de abundancia (~8% de todos los MGP identificados). El 55% de los granos de este mineral se encuentran en el Indicio 2, el 40% en el Indicio 4, y el 5% restante en el Indicio 1. Se localiza exclusivamente en la matriz silicatada, donde representa un 16% de los granos de MGP, y en las fracturas, donde representa un 6%. El área que representa en la matriz silicatada es un 8% y en las fracturas un 1%. La

tulameenita muestra mayores contenidos de Ni y Cu que el isoferroplatino (hasta un 13.28% en peso de Ni+Cu). En conjunto, los granos muestran relaciones (Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu) próximas a 1, con una estequiometría muy constante cercana a  $(\text{Pt},\text{Pd})_2\text{Fe}(\text{Cu}>\text{Ni})$ . La composición, calculada sobre la base de 4 *apfu*, varía entre  $(\text{Pt}_{1.89}\text{Pd}_{0.15})_{2.04}\text{Fe}_{0.88}(\text{Cu}_{0.67}\text{Ni}_{0.41})_{1.08}$  y  $(\text{Pt}_{1.92}\text{Pd}_{0.12})_{2.05}\text{Fe}_{0.95}(\text{Cu}_{0.54}\text{Ni}_{0.47})_{1.01}$ , esto supone un intervalo de variación de Pt+Pd de entre 61.40% y 76.37% en peso. El máximo de Pd alcanza hasta un 3.36% en peso, el de Rh hasta un 0.52% en peso y el Ir hasta un 0.18% en peso (Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Composición (en porcentaje atómico) de las aleaciones de Pt-Fe-Ni-Cu reconocidas en las cromitas de la Isla de Ouen. Los campos punteados en color gris claro indican las composiciones descritas para cada uno de los minerales descritos en cromitas de complejos ofiolíticos y de complejos de tipo Ural-Alaska. Los campos rayados indican las composiciones descritas de las diferentes aleaciones de Pt-Fe en sedimentos aluviales (Augé y Maurizot, 1998; Tolstkykh et al., 2004; Garuti et al., 2002). Círculo punteado 1: aleación de Pt-Fe con composición próxima a  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ , círculo punteado 2: aleación de Pt-Fe-Ni próxima a  $\text{Pt}_2\text{FeCu}$ ; círculo punteado 3: aleación de Pt-Cu-Fe. La flecha en la ventana del diagrama inferior indica el progresivo enriquecimiento en Pd de los granos localizados en la matriz silicatada respecto de aquellos incluidos en fracturas y cromita inalterada.

El *tetraferroplatino* es la tercera aleación de Pt-Fe-(Ni-Cu) en orden de abundancia (4% de todos los MGP). El 10% de los granos de este mineral se encuentran en el Indicio 1, el 20% en el Indicio 2 y el 70% en el Indicio 4. Representa el 4% de los granos presentes en la cromita inalterada, y un 6% de los que están en fracturas y un 2% de los que están en la matriz silicatada. Representa un 3% del área de los MGP en la cromita inalterada, un 1% de los que están en las fracturas y un 0.09% de los que están en la matriz (Figura 5.10). De entre los granos reconocidos, solamente uno de ellos se ha analizado cuantitativamente. Dicho grano tiene contenidos significativos de Ni y Cu, aunque menores que el ferroniquelplatino: Ni= 4.18% en peso y Cu=1.14% en peso, con una relación (Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu) cercana a 1. La composición de este grano, sobre la base de 2 *apfu*, es  $(Pt_{0.98}Pd_{0.01})_{0.99}(Fe_{0.79}Ni_{0.18}Cu_{0.05})_{1.01}$ .

#### 5.3.1.4. Aleaciones de Pt-Cu-Fe

Las aleaciones de Pt-Cu-Fe son las más abundantes de entre las aleaciones complejas que contienen Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Fe, Ni y Cu. El porcentaje de estas aleaciones alcanza aproximadamente el 6% de todos los MGP identificados. Representan el 16% de los MGP en la matriz silicatada y el 6% de los que están en las fracturas. Asimismo, Representan un 8% del área de los MGP en las fracturas y un 6% del área de los MGP en la matriz silicatada. Sólo dos de los granos identificados se pudieron analizar cuantitativamente. Los resultados analíticos (Figura 5.12) muestran sustitución de Pt (varía entre 56.02% y 68.67% en peso) por Cu (varía entre 21.24% y 27.07% en peso), con menores cantidades de Fe (varía entre 3.61% y 6.12% en peso). Las composiciones de ambos granos, calculadas sobre la base de 2 *apfu*, son  $(Pt_{0.62}Pd_{0.18})_{0.80}(Cu_{0.91}Fe_{0.24}Ni_{0.05})_{1.20}$  y  $(Pt_{0.85}Pd_{0.08})_{0.93}(Cu_{0.81}Fe_{0.16}Ni_{0.10})_{1.07}$ , respectivamente.

#### 5.3.1.5. Aleaciones de Pt-Pd-(Cu-Ru-Rh-Fe-Te)

En conjunto, estas aleaciones suponen <1% del total de los MGP identificados. Se localizan sólo en los indicios 1 y 2, y se encuentran exclusivamente en las zonas alteradas de la cromitita (Figura 5.10). Se diferencian tres grupos de aleaciones de Pt-Pd-(Cu-Ru-Rh-Fe-Te). El primer grupo (analizado cualitativamente) se caracteriza por el predominio de Pt y Pd sobre Cu, Rh y Fe. El segundo grupo (analizado también solo cualitativamente) posee como componente principal Rh. Las composiciones de las aleaciones del primer grupo se aproximan a Pt-Pd-Cu y Pt-Pd-Ru-Rh-Fe. Las especies del segundo grupo quedarían representadas por aleaciones de Rh-Fe y Ru-Rh. En el tercer grupo de aleaciones domina el Cu, y hay cantidades menores de Pt, Pd y Te (Cu hasta un 61.16% en peso, Pd hasta un 27.62% en peso, Pt hasta un 12.78% en peso y Te hasta un 31.59% en peso). La composición, calculada sobre la base de 4 *apfu*, se aproxima a la especie mineral  $PtCu_3$  definida por Cabri (1981), y varía entre  $(Pd_{0.93}Te_{0.33})Cu_{2.73}$  y  $(Pd_{0.82}Te_{0.12}Pt_{0.08})Cu_{3.03}$ .

#### 5.3.1.6. Aleaciones de Ir-Ru-Pt-Os-Rh-Fe

Todas estas aleaciones se encuentran en el Indicio 2, y se localizan en la matriz silicatada (Figura 5.10). Se distinguen dos tipos: aleaciones de Ru con contenidos significativos de Ir y Os, y minoritarios de Pt y Rh; y una aleación de Ir y Pt. Las aleaciones del primer grupo están representadas por dos granos de

Ru-Ir-Os y un grano de Ir-Os-Rh-Fe-Pt. Solamente la aleación de Ru-Ir-Os (incluida dentro de un cristal de ruteniopentlandita) se analizó de forma cuantitativa. La composición, (calculada sobre la base de 1 *apfu*) una vez realizadas las correcciones oportunas es  $\text{Ru}_{0.57}\text{Ir}_{0.25}\text{Os}_{0.11}\text{Pt}_{0.04}\text{Rh}_{0.01}$ .

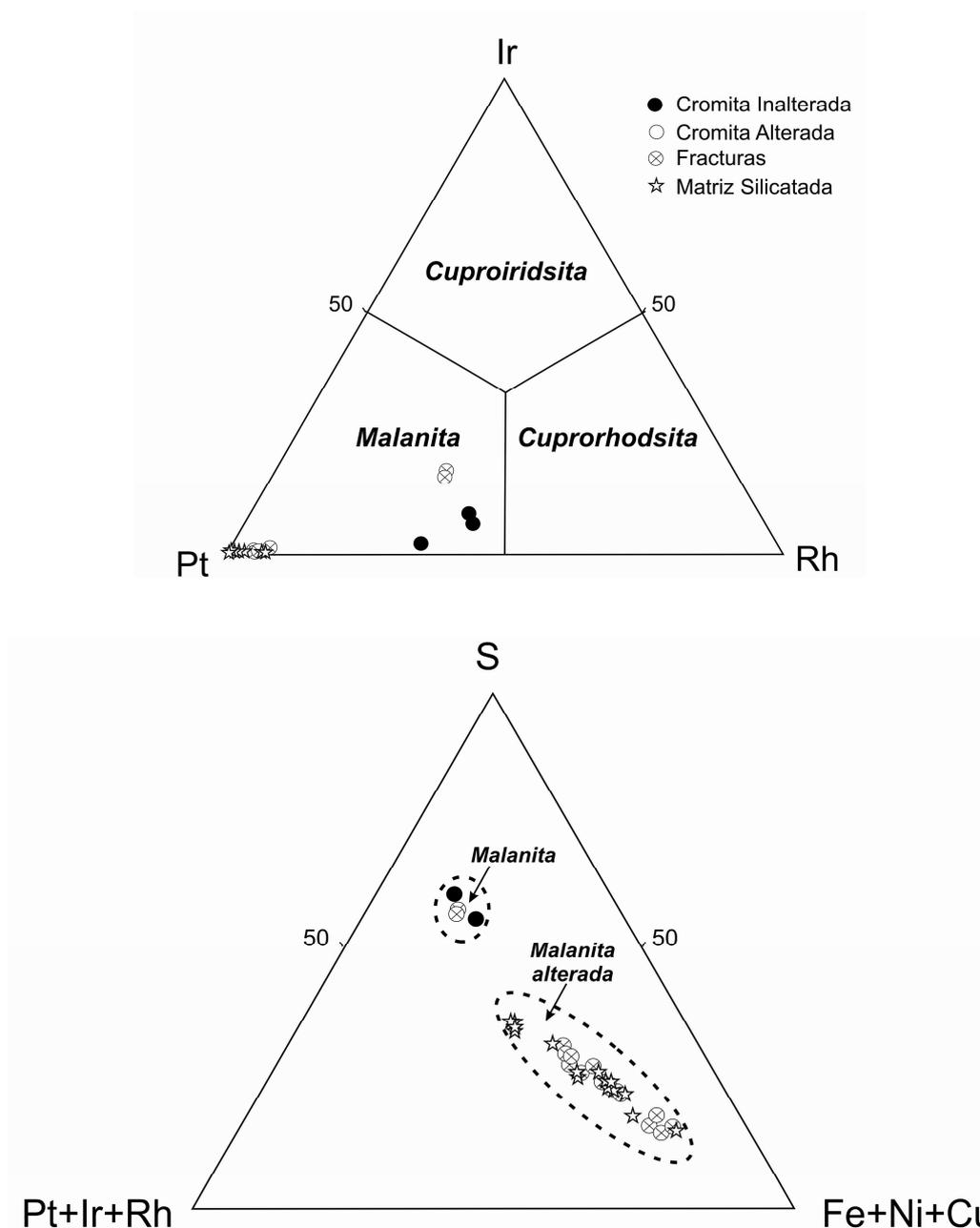
### 5.3.1.7. Sulfuros de Pt-Pd-Rh

Los sulfuros de Pt-Pd-Rh que se han reconocido son malanita ( $\text{CuPt}_2\text{S}_4$ ), cooperita (PtS) y un sulfuro de Rh, muy probablemente prassoita ( $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ ).

La *malanita* es el segundo sulfuro en orden de abundancia y el tercer MGP más frecuente (~12% de todos los MGP identificados). El 93% de los granos está en el Indicio 4, y el 7% restante en el Indicio 2. Representa el 18% de los MGP presentes en la matriz silicatada, el 12% de los que están en las fracturas y el 7% de los que están en la cromita inalterada. Igualmente representa el 39% del área de los MGP presentes en la matriz silicatada y en las fracturas, y un 20% del área de los que están en la cromita inalterada (Figura 5.10). La composición promedia de la malanita en la cromita inalterada, calculada sobre la base de 7 *apfu*, es  $(\text{Cu}_{0.82}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.12}\text{Fe}_{0.02})_{1.20}(\text{Pt}_{0.91}\text{Rh}_{0.71}\text{Ir}_{0.12}\text{Pd}_{0.09})_{1.82}\text{S}_{3.98}$ . El contenido de Cu varía entre 10.22% y 10.39% en peso, el de Ni entre 0.07% y 4.48% en peso, y el de Fe entre 1.08% y 1.55% en peso. Su composición en las fracturas, varía entre  $(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.09}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.04})_{1.11}(\text{Pt}_{1.00}\text{Rh}_{0.10}\text{Ir}_{0.31})_{1.91}\text{S}_{3.98}$  y  $(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.09}\text{Co}_{0.06}\text{Ni}_{0.04})_{1.11}(\text{Pt}_{0.96}\text{Rh}_{0.58}\text{Ir}_{0.32})_{1.87}\text{S}_{4.02}$ . El contenido de Cu varía entre 11.39% y 11.53% en peso, el de Ni entre 0.44% y 0.48% en peso, y el de Fe entre 1% y el 1.01% en peso. Dentro del conjunto de granos minerales contabilizados como malanita, se distingue un grupo con características ópticas y químicas ligeramente diferentes a la que presenta este mineral. Tales características sugieren que se trata de granos de malanita que han sido afectados por procesos de alteración. Denominaremos a esta malanita como "malanita alterada". Esta última muestra una pérdida de S compensada por un incremento en de metales base (Figura 5.13). Su composición en las fracturas, varía entre  $(\text{Ni}_{1.11}\text{Fe}_{1.06}\text{Cu}_{0.44}\text{Co}_{0.04})_{2.64}(\text{Pt}_{0.76}\text{Rh}_{0.41}\text{Pd}_{0.11}\text{Ir}_{0.02}\text{Ru}_{0.01})_{1.31}\text{S}_{3.05}$  y  $(\text{Ni}_{2.34}\text{Fe}_{0.76}\text{Cu}_{0.20}\text{Co}_{0.01})_{3.30}(\text{Pt}_{1.59}\text{Rh}_{0.01}\text{Pd}_{0.01})_{1.62}\text{S}_{2.07}$ . El contenido de Cu varía entre 1.75% y 5.08% en peso, el de Ni entre 5.03% y 24.86% en peso, y el de Fe entre 0.97% y 13.99% en peso. El S varía entre 6.23% y 21.27% en peso. En la matriz silicatada la composición varía entre  $(\text{Ni}_{0.69}\text{Fe}_{0.43}\text{Cu}_{3.81}\text{Co}_{0.02})_{4.95}(\text{Pt}_{0.83}\text{Os}_{0.13}\text{Rh}_{0.01})_{0.96}\text{S}_{1.09}$  y  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.80}\text{Cu}_{0.44}\text{Co}_{0.36})_{2.54}(\text{Pt}_{1.80}\text{Pd}_{0.39}\text{Rh}_{0.01})_{2.20}\text{S}_{2.26}$ . El contenido de Cu varía entre 2.01% y 46.69% en peso, el de Ni entre el 7.42% y 21.12% en peso, y el de Fe entre 2.01% y el 12.56% en peso. El S varía entre 6.76% y 12.11% en peso.

La *cooperita* es el tercer sulfuro en orden de abundancia (~4% de todos los MGP). Se encuentra exclusivamente en los indicios 4 (56%) y 2 (44%). Todos los granos están incluidos en la cromita inalterada donde representa el 20% de los granos de MGP. Su porcentaje de área en la cromita inalterada es de un 11%. La composición promedia, del único grano analizado, es  $(\text{Pt}_{0.95}\text{Pd}_{0.06}\text{Fe}_{0.13}\text{Rh}_{0.03}\text{Ni}_{0.03})_{1.20}\text{S}_{0.80}$ .

Se ha identificado un compuesto de Rh y S en la matriz silicatada del Indicio 4. Las proporciones de Rh y S obtenidas cualitativamente se aproximan a las de la *prassoita* ( $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ ).



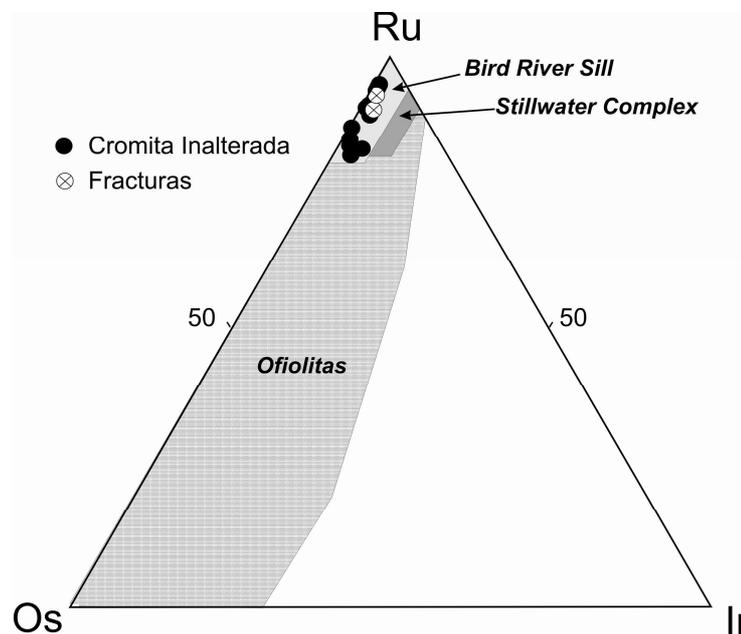
**Figura 5.13.** Composición (en porcentaje atómico) de las tioespinelas de la serie de solución sólida cuprorhodsita ( $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ )-cuproiridsita ( $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ )-malanita ( $\text{CuPt}_2\text{S}_4$ ). Los campos punteados delimitan las composiciones de los diferentes tipos de malanita reconocidos.

### 5.3.1.8. Sulfuros de Ru-Os-Ir

Los sulfuros de Ru-Os-Ir están representados por los minerales de la serie de solución sólida laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ) y por un sulfuro desconocido de Ir.

La laurita es el segundo MGP en orden de abundancia (~14% de los MGP). El 57% de los granos se localiza en el Indicio 4, el 23% en el Indicio 1 y el 20% en el Indicio 2. Representa el 20% de los MGP en la cromita inalterada, el 37% de los que están en la cromita alterada, y el 11% de los que están en las

fracturas y en la matriz silicatada, respectivamente. Representa el 44% del área de los MGP presentes en la cromita alterada, el 29% de los que están en la cromita inalterada, el 7% de los que están en las fracturas y el 3% de los que están en la matriz silicatada (Figura 5.10). La laurita de la Isla de Ouen muestra una sustitución de Os por Ru muy limitada (Os varía entre 0.93% y 15.70% en peso) similar a la que presenta la laurita incluida en cromitas del tipo estratiforme (Figura 5.14 y referencias en la leyenda de la misma). La composición oscila entre  $(\text{Ru}_{0.83}\text{Os}_{0.05}\text{Ir}_{0.03}\text{Rh}_{0.01})_{1.03}\text{S}_{1.97}$  y  $(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.04}\text{Os}_{0.01}\text{Ir}_{0.01})_{1.05}\text{S}_{1.95}$ . Los contenidos de Rh varían entre 0.71% y 1.77% en peso y los del Ir entre 0.8% y 3.02% en peso. El As no se ha detectado en la mayoría de los granos, y el Pt y el Pd se encuentran en bajas proporciones (menos del 0.40% y 2.79% en peso, respectivamente). Algunos cristales están ligeramente zonados y muestran enriquecimiento en Os hacia los bordes (Figuras 3.1F y 3.4). Sin embargo, no se han detectado diferencias significativas entre la laurita de los diferentes indicios y/o posición textural.



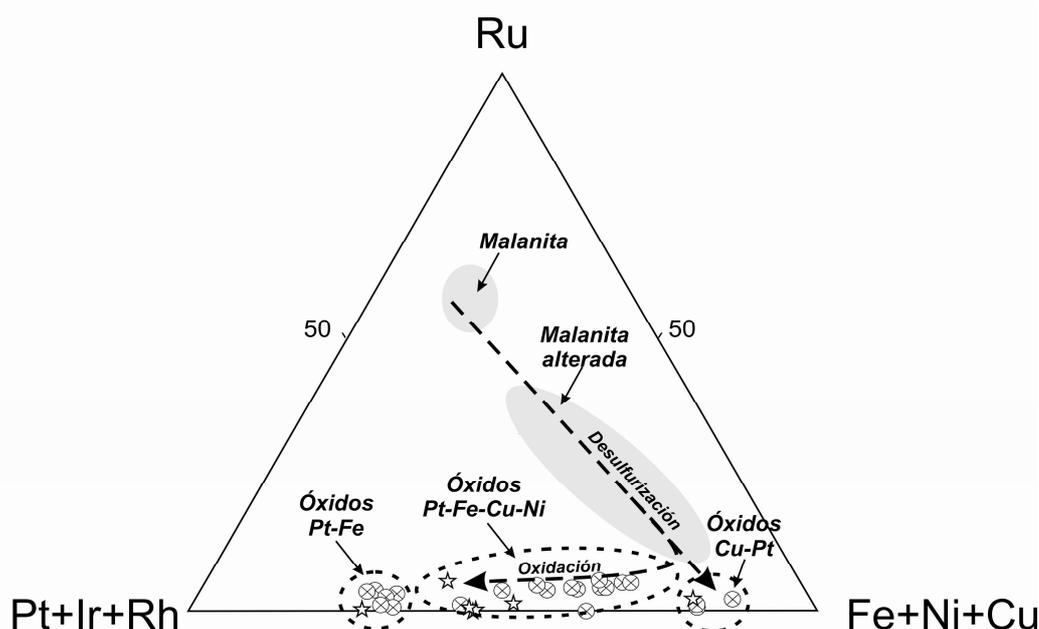
**Figura 5.14.** Composición química de la laurita de la Isla de Ouen (en porcentaje atómico). Se representan por comparación, la composición de la laurita de algunos complejos estratificados y de complejos ofiolíticos. Complejos estratificados: Stillwater complex (Talkington y Lipin, 1986); Bird River Sill complex (Ohnenstetter et al., 1986). Complejos ofiolíticos: Tièbaghi (Augé et al., 1998; Augé y Johan, 1988); Troodos, (Legendre y Augé, 1986; Augé y Johan, 1988; McElduff y Stumpfl, 1990); Vourinos (Garuti y Zaccarini, 1997); Shetland (Tarkian y Prichard, 1987); Thetford Mines (Corrivaux y Laflame, 1990); Josephine (Stockman y Hlava, 1984); Asteroussia (Legendre y Augé, 1986); Massif du Sud (Augé y Johan, 1988); Omán (Ahmed y Arai, 2003); Ray-Iz (Garuti et al., 1999a); Faja ofiolítica Mayarí-Baracoa (Gervilla et al., 2005).

Se ha identificado solamente un grano de *erlichmanita* en un cristal de piroxeno (parcialmente reemplazado por clorita) de la matriz intersticial del Indicio 4. Debido al reducido tamaño del grano, los análisis realizados fueron solo semicuantitativos.

Se han reconocido dos granos de un sulfuro de Ir. Uno se encuentra incluido en un cristal inalterado de cromita del Indicio 1 y el otro en una fractura en el Indicio 4. Los análisis semicuantitativos de ambos granos muestran unas proporciones de Ir y S similares a las que presenta la *kashinita* ( $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ).

## 5.3.1.9. Óxidos de Pt

Los óxidos de platino representan en torno al 14% de los MGP. La mayor parte de los granos identificados se localizan en el Indicio 4 (92%) y en menor medida en el Indicio 2 (8%). Representan el 28% de los MGP presentes en las fracturas y el 8% de los localizados en la matriz silicatada. Suponen un 36% del área de los MGP presentes en las fracturas y un 10% de los que están en la matriz silicatada (Figura 5.10). Todos los óxidos de Pt reconocidos contienen cantidades variables de Fe, Cu y Ni. Sobre la base de los contenidos de EGP y metales base se reconocen cuatro tipos de óxidos de Pt: óxidos de Pt-Fe, óxidos de Pt-Fe-Cu, óxidos de Cu-Pt y óxidos de Pt-Fe-Cu-Ni (Figura 5.15).



**Figura 5.15.** Composición (en porcentaje atómico) de los óxidos de Pt. Se han representado, por comparación, los campos composicionales correspondientes a los diferentes tipos de malanita reconocidos y, las posibles tendencias de variación química que cabría esperar durante los procesos de desulfurización y oxidación (ver apartado de discusión).

Los óxidos de Pt-Fe muestran un predominio de Pt (varia entre 83.41% y 87.54% en peso) sobre Fe (menos del 5.46% en peso) y Cu (menos del 5.29% en peso). Estos óxidos contienen bajas proporciones de Pd y Ni (menos del 4.46% y 3.46% en peso, respectivamente) y trazas de Rh y S (hasta un 0.61% y 0.76% en peso, respectivamente). La relación  $(Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu)$  se aproxima a 3, muy similar a la que muestra el isoferroplatino ( $Pt_3Fe$ ). Los óxidos de Pt-Fe-Cu son relativamente más pobres en Pt (74.19% en peso promedio) y más ricos en Fe (10.59% en peso promedio) y Cu (9.71 % en peso promedio) que los de Pt-Fe. Estos óxidos también contienen cantidades apreciables de Pd (3.15% en peso promedio) y Rh (0.52% en peso promedio) parecidas. El contenido en S es despreciable. La relación  $(Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu)$  es próxima a 1 y los contenidos de metales base de estos óxidos se asemejan a los que muestra la tulameenita ( $Pt_2FeCu$ ). Los óxidos de Cu-Pt muestran la mayor proporción de Cu (58.82% en peso promedio) y los menores contenidos de Pt (35.55% en peso promedio) de entre los óxidos analizados. Los otros elementos están en proporciones menores (Fe=0.56%, Pd=1.44%, Ni=1.88%, Rh=0.13% y S=0.51% en peso,

respectivamente). La relación  $(Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu)$  en estos óxidos se aproxima a 0.2. Los óxidos de *Pt-Fe-Cu-Ni* muestran contenidos de Pt que varían entre 41.85% y 84.12% en peso, de Fe entre 4.57% y 24.67% en peso, de Ni entre 1.45% y 23.93% en peso, y de Cu entre 0.33% y 38.78% en peso. Los contenidos de Pd y Rh son inferiores al 9.11% y 0.91% en peso respectivamente. El contenido de S alcanza hasta un 1.78% en peso. La relación  $(Pt+Pd)/(Fe+Ni+Cu)$  varía en estos óxidos varía entre 0.25 y 2.71.

#### 5.3.1.10. Sulfoarseniuros de Ir-Rh

Los sulfoarseniuros de Ir-Rh están representados por la irarsita (IrAsS) y la hollingworthita (RhAsS). El más abundante es la *irarsita* (~4% de todos los MGP) que se encuentra exclusivamente en el Indicio 1 donde representa cerca del 19% de los MGP presentes en la cromita alterada, y escasamente un 1% de los que están en las fracturas (Figura 5.10). La proporción de área de este mineral en cada una de las posiciones texturales en las que se encuentra, es inferior al 1%. El único grano analizado muestran contenidos de metales base elevados [Ni=5.74% en peso, Fe=4.86% en peso, y Co=3.34% en peso]. Su composición después de realizar las correcciones oportunas es  $(Ir_{0.39}Rh_{0.39}Ru_{0.04}Pt_{0.03})_{0.85}As_{0.81}S_{1.34}$ . La *hollingworthita* (determinada solo de manera semicuantitativa) es un mineral muy minoritario; de hecho sólo se han identificado dos granos localizados en fracturas del Indicio 2 y del Indicio 4. La proporción de área es también inferior al 1%.

#### 5.3.1.11. Telururo de Pd

Se ha identificado un telururo de Pd incluido en un cristal inalterado de cromita del Indicio 2. Los análisis de este grano, obtenidos con microsonda electrónica, están muy influenciados por la naturaleza y composición de la malanita adyacente. Una vez corregidos los efectos de fluorescencia, la composición del grano es,  $(Pd_{2.39}Te)$ , muy próxima a la composición ideal de la *vincentita*  $[(Pd,Pt)_{3-x}Te]$  definida por Cabri (2002).

#### 5.3.1.12. Antimoniuro de Pd

Se ha identificado un grano de un antimoniuro de Pd en una fractura de cromita del Indicio 1. Los análisis obtenidos con microsonda electrónica muestran contaminación de S, Ni y Fe debido a la pentlandita adyacente. Una vez corregidos los efectos de fluorescencia, la composición calculada sobre la base de 5 *apfu*, se aproxima a  $Pd_{4.08}Sb_{0.92}$ . Esta composición cercana a  $Pd_4Sb$  no está descrita en la literatura.

#### 5.3.1.13. Amalgama de Pd

Se ha identificado un grano con Pd y Hg, en una fractura de cromita del Indicio 1. Debido al reducido tamaño del grano solo obtuvieron análisis semicuantitativos. Las proporciones relativas de Pd y Hg sugieren que se trata de *potarita* (PdHg).

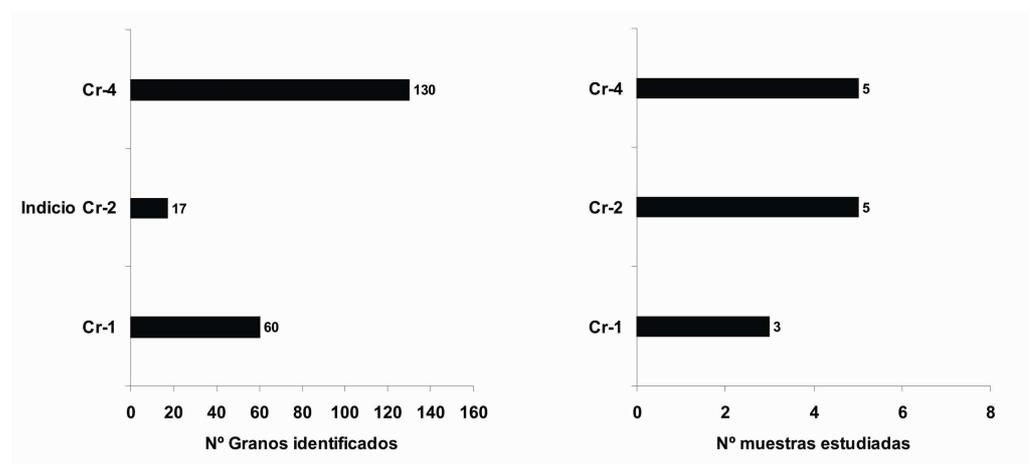
### 5.3.1.14. EGP nativos

Los EGP nativos (determinados cualitativamente) representan ~8% de los MGP. El más abundante es el Os, seguido del Pd, Ru y Pt (Figura 5.10). El Os se encuentra en las zonas alteradas del Indicio 1 (19% de los MGP presentes en la cromita alterada, 3% de los que están en las fracturas, y 1% de los que están en la matriz silicatada). El Pd se localiza en las zonas alteradas del Indicio 1 (6% de los MGP en la cromita alterada, 2% de los que están en la cromita inalterada y menos del 1% de los que están en la matriz silicatada). El Ru y el Pt están restringidos al Indicio 4. El Ru representa el 7% de los MGP en la cromita inalterada (1% del área de MGP en esta posición) y escasamente un 1% de los MGP presentes en la matriz silicatada (0.08% del área de MGP en esta posición). La mitad de los granos de Pt se localizan en fracturas (1% del área de MGP en esta posición) y la otra mitad en la matriz silicatada (1% del área de MGP en la posición). El área que representa con respecto al resto de MGP localizados en cada una de las posiciones texturales es inferior al 0.05%.

### 5.3.2. Minerales de metales base

#### 5.3.2.1. Distribución de los minerales de metales base

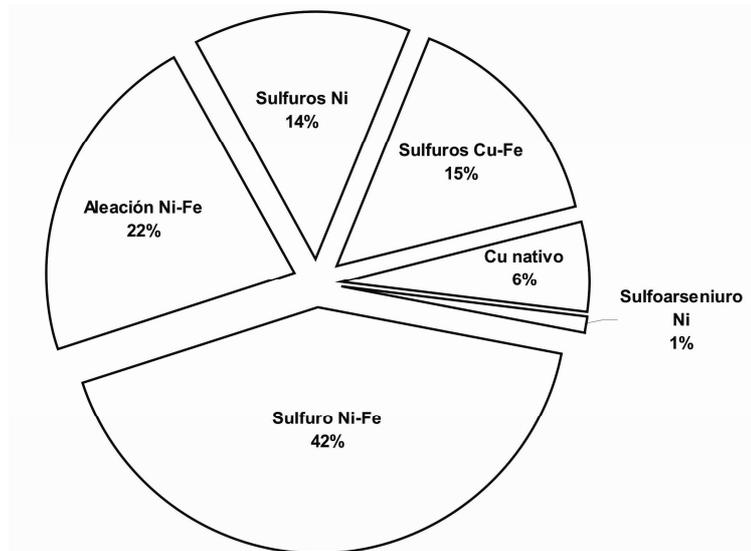
Todas las muestras estudiadas contienen MMB. Sin embargo, al igual que ocurre con los MGP, las proporciones entre los diferentes indicios y las diferentes muestras, varían notablemente. El indicio que contiene mayor número de inclusiones de MMB es el Indicio 4 (130 granos), en este caso seguido del Indicio 1 (60 granos) y del Indicio 2 (17 granos) (Figura 5.16). La muestras que contienen el mayor y el menor número de MMB pertenecen al Indicio 1 (50 granos y 1 grano respectivamente). No obstante, también se han reconocido muestras bastante ricas en MMB en el Indicio 4 (hasta 49 y 43 granos en dos de las muestras respectivamente).



**Figura 5.16.** Comparación entre el número de granos de MMB identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los indicios de cromita estudiados de la Isla de Ouen. Indicio 1: Cr-1, Indicio 2: Cr-2, Indicio 4: Cr-4.

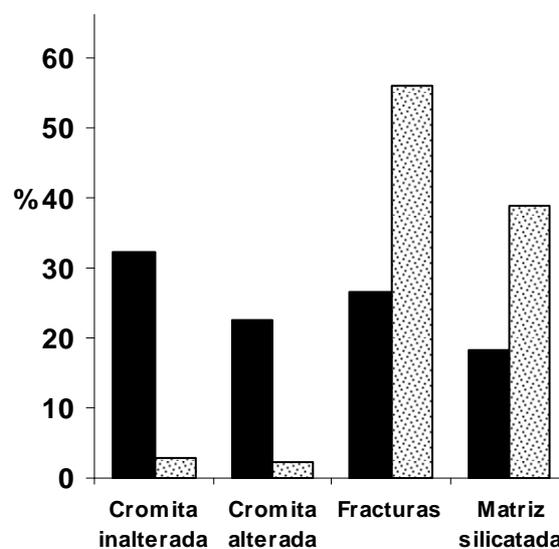
El 42% de los MMB reconocidos son granos de pentlandita, a estos le siguen en orden de abundancia la aleación de Ni-Fe awaruita (22%), los sulfuros de Cu-

Fe (calcopirita y bornita) (15%), los sulfuros de Ni (millerita y heazlewoodita) (14%), el Cu nativo (6%), y la gersdorfitita (1%) (Figura 5.17).



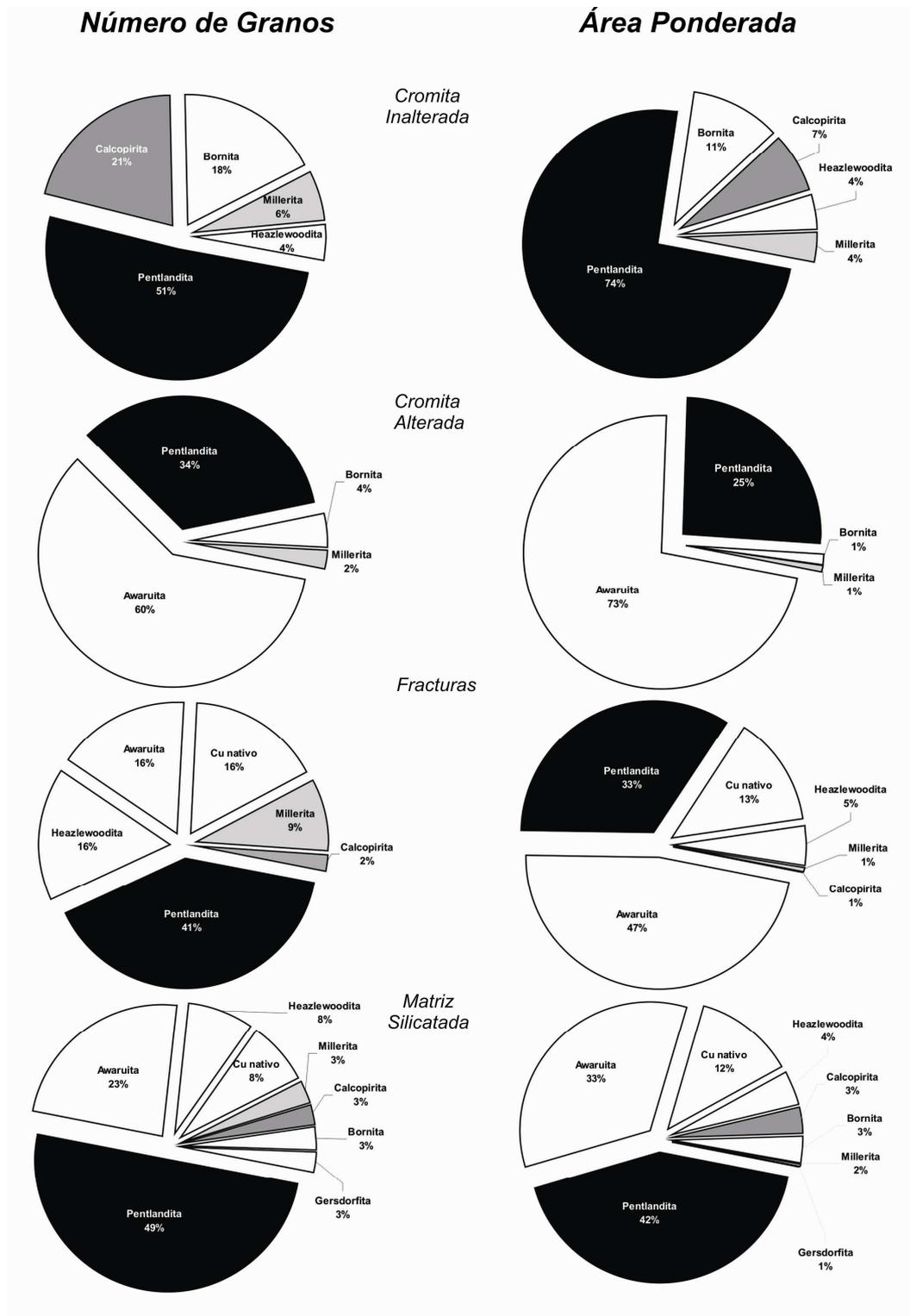
**Figura 5.17.** Proporciones de los diferentes grupos de MMB en las cromitas de la Isla de Ouen.

La mayor parte de los MMB se localizan en fracturas (27%), en la cromita alterada (23%) o en la matriz silicatada (18%). El 32% restante de los MMB se encuentran en la cromita inalterada. El área de los MMB en las fracturas supone el 56%, mientras que en la matriz silicatada supone un 39%, y en la cromita alterada un 2%. En la cromita inalterada el área de los MMB representa un 3% del área total de MMB. El área que representan los granos que están en las fracturas supera la suma del resto de área de MMB localizados en las otras posiciones texturales. Así mismo el área que representan los granos incluidos en los cristales de cromita es muy pequeña comparada con aquellos que se localizan en las fracturas y en la matriz silicatada (Figura 5.18).



**Figura 5.18.** Porcentajes de MMB identificados en las cromitas de la Isla de Ouen. *Negro*: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en cada una de las diferentes posiciones texturales (Figura 5.19).



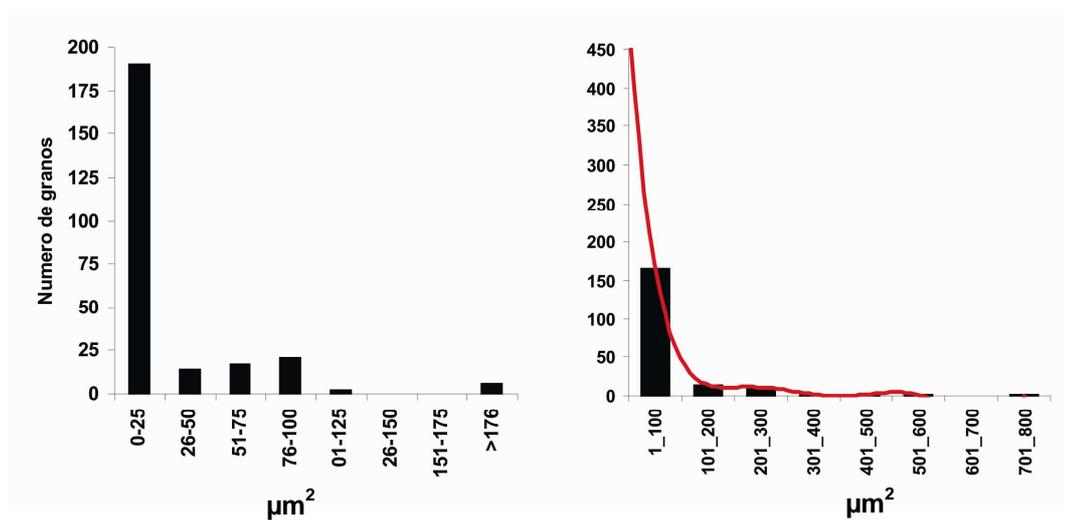
**Figura 5.19.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MMB identificados en cada una de las posiciones texturales en las cromitas de la Isla de Ouen.

5.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base

Los tamaños de grano de los MMB difieren sensiblemente de los que presentan los MGP. El rango de variación del tamaño de grano es mucho más amplio, y varía desde de 1  $\mu\text{m}^2$  hasta granos que superan 4000  $\mu\text{m}^2$ . La mayor parte de los granos reconocidos (~95%) se agrupan en el intervalo de tamaño inferior a 1000  $\mu\text{m}^2$ . El resto se distribuye en los intervalos entre 1001  $\mu\text{m}^2$  y 2000  $\mu\text{m}^2$  (~4%), y mayor de 4000  $\mu\text{m}^2$  (~0,5%) (Tabla 5.3, Figura. 5.20).

**Tabla 5.3.** Distribución de los tamaños de grano de los MMB en las cromititas de la Isla de Ouen.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta comita alterada	Frec. Absoluta fracturas	Frec. Absoluta fracturas	Total	Frec. Relativa
<1000	66	44	55	33	198	95.5
1001-2000			3	5	8	3.4
2001-3000						
3001-4000						
>4000			1		1	0.8



**Figura 5.20.** Distribución de los tamaños de granos de los MMB en las concentraciones de cromita de la Isla de Ouen.

Cuando se realiza un cambio de escala, dentro del intervalo de tamaños inferiores a 1000  $\mu\text{m}^2$ , se observa una distribución muy irregular. Dentro de este intervalo, la mayor parte de los granos se agrupan dentro del intervalo 1  $\mu\text{m}^2$  a 100  $\mu\text{m}^2$  (84%), y en menor medida, entre 101  $\mu\text{m}^2$  y 200  $\mu\text{m}^2$  (7%) y entre 201  $\mu\text{m}^2$  y 300  $\mu\text{m}^2$  (~6%). La distribución en el resto de intervalos es muy parecida, y es inferior al 1.5% (Figura 5.20).

Al igual que ocurre con los MGP, el tamaño medio de los granos de los MMB, aumenta desde la cromita fresca hasta la matriz silicatada (Tabla 5.4). El Coeficiente de Variación de Pearson indica que las distribuciones de los tamaños de grano son igualmente homogéneas, por lo que estas pueden compararse entre sí.

**Tabla 5.4.** Distribución de los tamaños medios de los MMB y valores de la desviación estándar y del Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de los tamaños en cada una de las posiciones texturales en las cromitas de la Isla de Ouen.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Fracturas	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	26.86	46.22	557.47	396.22
Desv. estándar	51.42	47.19	1143.23	507.10
Cv Pearson	1.91	1.02	2.05	1.28

### 5.3.2.3. Sulfuros de Ni-Fe

La *pentlandita*  $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$  representa cerca del 43% de todos los MMB. El 63% de los granos están en el Indicio 4, el 29% en el Indicio 1 y el 9% restante en el Indicio 2. Representa el 51% de los MMB presentes en la cromita inalterada, el 34% de los que están en la cromita alterada, un 41% de los que están en las fracturas y un 49% de los que están en la matriz silicatada (Figura 5.19). Asimismo, representa cerca del 74% del área de MMB en la cromita inalterada, el 42% del área de los MMB en la matriz silicatada, el 33% de los que están en las fracturas, y el 25% de los que están en la cromita alterada. Se distinguen dos tipos: pentlandita sin EGP y pentlandita con EGP. La pentlandita sin EGP es rica en Ni y su relación Ni/Fe varía entre 1.5 y 3.6. La pentlandita que contiene EGP es también rica en Ni, y en ella predomina el Rh [este último elemento alcanza valores de hasta un 8.63%; la fórmula estructural media es  $(\text{Ni}_{4.57}\text{Fe}_{3.67}\text{Co}_{0.14}\text{Rh}_{0.39}\text{Ru}_{0.17}\text{Pt}_{0.01}\text{Pd}_{0.01})_{8.82}\text{S}_{8.18}$ ], o bien el Ru [este último elemento llega a alcanzar un máximo de un 2.11%; la fórmula estructural media es  $(\text{Ni}_{4.09}\text{Fe}_{3.90}\text{Co}_{0.10}\text{Ru}_{0.16}\text{Rh}_{0.06}\text{Pt}_{0.01}\text{Os}_{0.01})_{8.84}\text{S}_{8.06}$ ].

### 5.3.2.4. Sulfuros de Ni

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Ni en las cromitas estudiadas: heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) y millerita ( $\text{NiS}$ ).

La *heazlewoodita* es el segundo SMB más frecuente y el tercer MMB en orden de abundancia (~8% de todos los MMB). Aproximadamente el 94% de los granos están en el Indicio 4 y el 6% restante en el Indicio 1. Asimismo, representa cerca del 4% de los granos que están en la cromita inalterada, en torno al 16% de los que se encuentran en las fracturas y cerca del 8% de los que se localizan en la matriz silicatada. Representa un 5% del área de los MMB en las fracturas y un 4% de los que están en la cromita inalterada y la matriz silicatada, respectivamente. La composición es muy homogénea, y se caracteriza por la presencia de Fe. Su fórmula estructural media es  $(\text{Ni}_{2.85}\text{Fe}_{0.06})_{2.91}\text{S}_{2.08}$ . No se han detectado EGP en cantidades significativas.

La *millerita* es un MMB muy minoritario (~5% de todos los MMB). El 80% de los granos se encuentran en el Indicio 4, el 20% restante están en el Indicio 2. Representa el 9% de los MMB presentes en las fracturas, el 6% de los que están en la cromita inalterada, el 3% de los que están la matriz silicatada y el 2% de los que están en la cromita alterada. Asimismo, representa un 4% del área de los MMB en la cromita inalterada, un 2% del área de los que están en la matriz silicatada y un 1% de los que están en la cromita alterada y las fracturas, respectivamente (Figura 5.19). La composición del único grano analizado presenta contenidos apreciables de Fe:  $(\text{Ni}_{1.01}\text{Fe}_{0.01})_{1.01}\text{S}_{0.99}$ .

### 5.3.2.5. Sulfuros de Cu-Fe

Se distinguen dos tipos de sulfuros de Cu-Fe en las cromititas estudiadas: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

La *calcopirita* supone en torno a un 8% de todos los MMB. Representa un 3% de los MMB presentes en la matriz silicatada, y un 2% de los que están en las fracturas y en la cromita inalterada, respectivamente. La calcopirita representa un 7% del área de los MMB incluidos en la cromita inalterada, un 3% de los que están MMB en la matriz silicatada y un 1% de los presentes en las fracturas (Figura 5.19). La fórmula estructural de la calcopirita analizada es  $\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{0.94}\text{S}_{2.04}$ .

La *bornita* se presenta en la misma proporción que la calcopirita. Representa un 18% de los MMB presentes en la cromita inalterada, un 4% de los que están en la cromita alterada, y un 3% de los que están en la matriz silicatada. Este sulfuro supone un 11% del área de los MMB incluidos en la cromita inalterada, un 3% de los que están en la matriz silicatada y un 1% de los que están en la cromita alterada (Figura 5.19). La fórmula media de los granos analizados es  $\text{Cu}_{5.10}(\text{Fe}_{0.82}\text{Ni}_{0.01})\text{S}_{4.07}$ .

### 5.3.2.6. Aleaciones de Ni-Fe

La aleación de Ni-Fe reconocida es la awaruita  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Es el segundo MMB más frecuente (~22% de todos los MMB). El 67% de los granos están en el Indicio 1, el 30% en el Indicio 4 y el 2% en el Indicio 2. La awaruita representa cerca del 60% de los granos presentes en la cromita alterada, en torno al 16% de los que están en las fracturas y aproximadamente el 23% de los que están en la matriz silicatada. Supone el 73% del área de MMB en la cromita alterada, mientras que en las fracturas y en la matriz silicatada representa un 47% y un 33%, respectivamente (Figura 5.19). Las mayores proporciones de este mineral coinciden con las abundancias relativas de pentlandita. La composición de la awaruita se caracteriza por las variaciones de la relación Ni:Fe. La awaruita localizada en la matriz silicatada es más rica en Ni (hasta un 76.44% en peso) que aquella que se encuentra en las fracturas (Ni <69.17% en peso). El S se encuentra de manera sistemática, en todos los granos analizados, en proporciones inferiores al 3.33% en peso.

### 5.3.2.7. Cu nativo

El Cu nativo supone ~6% de los MMB identificados. Se restringe al Indicio 4 y se localiza exclusivamente en las fracturas y en la matriz silicatada. En la primera posición textural representa cerca del 16% de los granos presentes, mientras que en la segunda su proporción alcanza aproximadamente el 8%. Representa el 13% del área de MMB en las fracturas y un 12% del área de MMB en la matriz silicatada (Figura 5.19). Los análisis cuantitativos de 5 granos de Cu nativo muestran contenidos de Cu de hasta un 97.15% atómico. La sustitución Cu por Ni y Fe es muy limitada (menos del 1.42% y del 1.74% en peso, respectivamente).

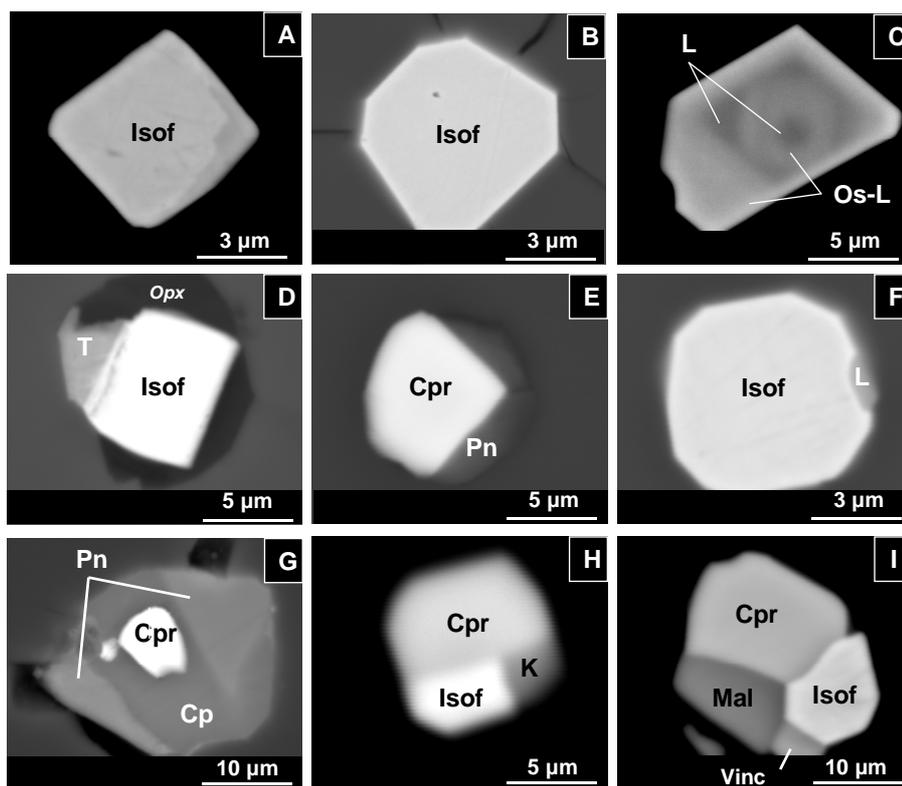
## 5.3.2.8. Sulfoarseniuro de Ni

Se ha identificado un grano de un sulfoarseniuro de Ni en la matriz silicatada del Indicio 1. Los análisis semicuantitativos indican una composición muy próxima a la de la gersdorfita (NiAsS).

## 5.4 ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS

## 5.4.1. Minerales del grupo del platino

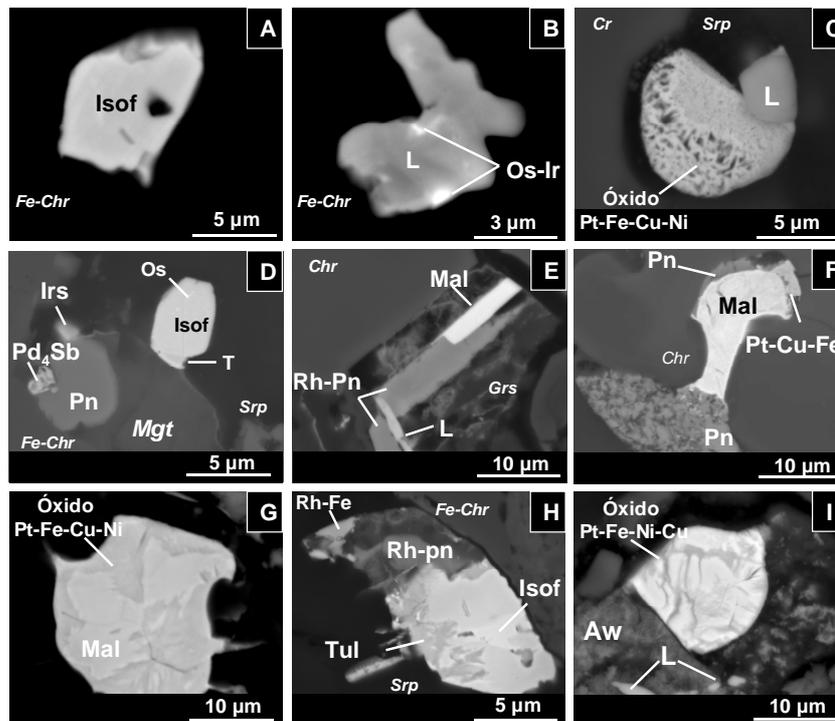
En la *cromita inalterada* los MGP muestran morfologías preferentemente euhedrales y en menor medida subhedrales. De entre los MGP incluidos en la cromita inalterada, solo el isoferroplatino y la laurita forman inclusiones monofásicas (Figuras 5.21A-C). Los granos bifásicos están formados exclusivamente por aleaciones (isoferroplatino + tetraferroplatino, Figuras 5.21D), sulfuros (cooperita ± heazlewoodita ± pentlandita, Figura 5.21E), o más frecuentemente por una aleación y un sulfuro (isoferroplatino ± laurita ± pentlandita, Figura 5.21F). En las inclusiones bifásicas formadas por MGP y SMB, el SMB siempre rodea al MGP (Figura 5.21E).



**Figura 5.21.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas dentro de los cristales inalterados de cromita. **A-B.** Cristales euhedrales de isoferroplatino (Isof). **C.** Cristal de laurita (L) zonado, con ligero enriquecimiento en Os (Os-L) hacia el borde. **D.** Grano bifásico compuesto por isoferroplatino y tetraferroplatino (T) asociado a una inclusión de ortopiroxeno (Opx). **E.** Inclusión compuesta de cooperita (Cpr) y pentlandita (Pn). **F.** Grano compuesto de isoferroplatino y laurita. **G.** Inclusión polifásica compuesta por cooperita subhedral incluida en calcopirita (Cp) y pentlandita. **H.** Inclusión trifásica compuesta por cooperita, isoferroplatino y kashinita (K). **I.** Inclusión polifásica formada por isoferroplatino, cooperita, malanita (Mal) y vincentita (Vinc).

Las inclusiones polifásicas en la cromita inalterada están compuestas por la asociación de isoferroplatino + cooperita a la cual se agregan otros MGP (malanita y/o erlichmanita, tetraferroplatino y/o kashinita y/o Pd-Pt-Te) o MMB (pentlandita y/o calcopirita) o piroxenos (Cr-dióxido o enstatita) (Figura 5.21G-I). Otros agregados polifásicos menos frecuentes, están compuestos por laurita + pentlandita + kashinita. La cooperita incluida en SMB es subhedral y tiene las caras de cristal parcialmente corroídas (Figura 5.21G). En la inclusión polifásica formada por isoferroplatino + cooperita + malanita + Pd-Pt-Te (Figura 5.21H), los contactos entre las diferentes fases son netos, llegando a formar puntos triples.

En los márgenes alterados de los cristales de cromita, los MGP muestran morfologías predominantemente anhedral con bordes de grano y caras cristalinas corroídas. De entre ellos sólo el isoferroplatino, la laurita y la irarsita forman granos monofásicos (Figura 5.22A). En ocasiones la laurita alberga en sus bordes inclusiones de aleaciones de Os-Ir (Figura 5.22B). La aleación de Ru-Rh reconocida, se encuentra formando una lámina en el borde de un cristal de pentlandita parcialmente reemplazado por awaruita. La potarita está asociada a un cristal poroso de awaruita.

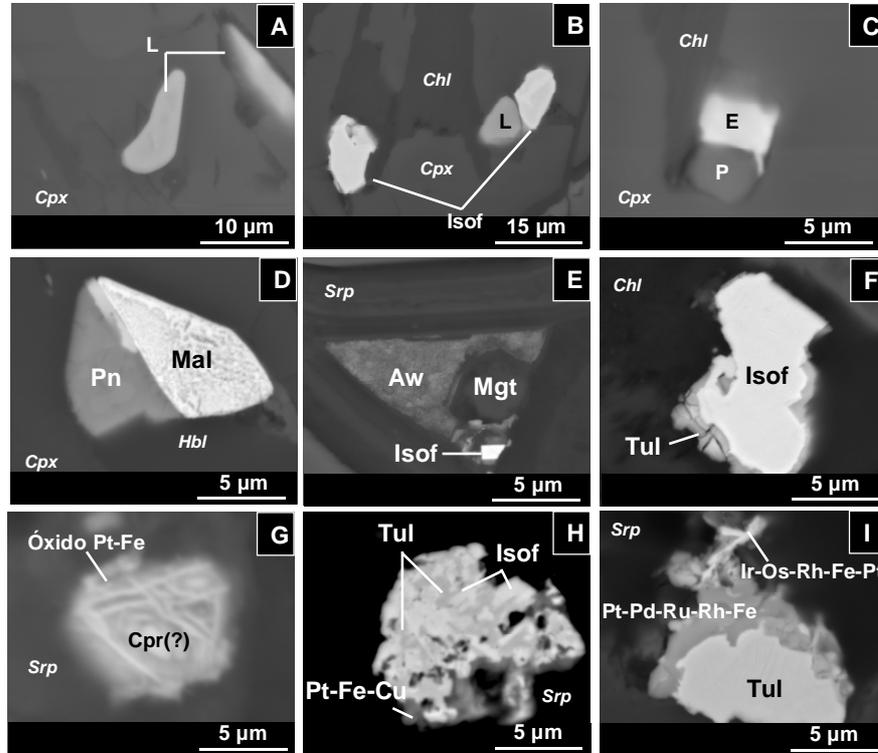


**Figura 5.22.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas en cristales alterados de cromita (A-B) y en fracturas (C-I). A. Isoferroplatino (isof) mostrando bordes corroídos. B. Laurita (L) anhedral mostrando bordes corroídos e inclusiones de aleaciones de Osmio nativo. C. Laurita subhedral parcialmente disuelta asociada a un óxido de Pt-Fe-Ni-Cu. D. Inclusión polifásica compuesta por isoferroplatino [que alberga Os nativo y tetraferroplatino (T)] y pentlandita (Pn) [con dos cristales de irarsita (Irs) y del antimonio de Pd ( $Pd_4Sb$ ) adheridos] reemplazada por magnetita (Mgt). E. Malanita (Mal) asociada a pentlandita rica en Rh (Rh-Pn) y laurita. F. Malanita rodeada por pentlandita y una aleación de Pt-Fe-Cu. G. Malanita parcialmente reemplazada por un óxido de Pt-Fe-Cu-Ni. H. Inclusión formada por isoferroplatino [parcialmente reemplazado por tulameenita (Tul)] y rodio pentlandita. (parcialmente reemplazada por una aleación de Rh-Fe). I. Asociación polifásica compuesta por un óxido de Pt-Fe-Ni-Cu, awaruita (Aw) y pequeñas inclusiones de cristales de laurita subredondeados. Chr: cromita. Fe-Chr: ferritcromita. Srp: serpentina. Grs: granate hidrogrosularia.

En las *fracturas* de los cristales de cromita los MGP muestran morfologías muy variables (Figura 5.22), aunque predominan los granos anhedrales. En esta posición textural el único MGP que forma inclusiones monofásicas es el isoferroplatino, el cual se presenta como cristales subhedrales o equidimensionales que muestran caras cristalinas parcialmente corroídas o redondeadas, que en ocasiones albergan pequeñas inclusiones de Os nativo. Los granos bifásicos están compuestos por malanita o laurita con pentlandita, heazlewoodita, awaruita u óxidos de Pt-Fe-Ni-Cu (Figura 5.22C). Las asociaciones polifásicas están constituidas por isoferroplatino + aleaciones de Os-Ir + tetraferroplatino + irarsita + Pd<sub>4</sub>Sb + pentlandita + magnetita (Fig. 5.22D), malanita + pentlandita rica en Rh + laurita (Figura 4.22E), o malanita + pentlandita ± Pt-Cu-Fe ± Pt-Pd-Cu ± Ir-Ru-Rh ± Cu nativo (Figura 5.22F). Otros granos compuestos están caracterizados por mostrar el reemplazamiento de unos minerales por otros. Así, se distinguen granos bifásicos en los que la tulameenita reemplaza al isoferroplatino, o los óxidos de Pt-Fe-Cu-Ni reemplazan a la tulameenita o la malanita (Figura 4.22G). En otros casos, el isoferroplatino y la pentlandita rica en rutenio son reemplazados a lo largo de bordes de grano por la tulameenita y por aleaciones de Rh-Fe (Figura 4.22H). En ocasiones, la tulameenita que reemplaza al isoferroplatino es reemplazada así mismo por orlas de Pt-Fe-Cu ± Pd-Cu-Te ± Cu nativo. Las aleaciones de Pt-Fe-Cu y Pt-Pd-Cu pueden encontrarse además de asociadas con isoferroplatino, con pentlandita (parcialmente reemplazada por awaruita o en contacto con Cu nativo). También se han reconocido asociaciones de laurita + pentlandita rica en Ru (esta última mostrando halos de aleaciones de Ir-Ru-Rh, pentlandita o heazlewoodita) y laurita + awaruita + óxidos de Pt-Fe-Ni-Cu (Figura 4.22I).

En la *matriz silicatada* intersticial entre los granos de cromita, los MGP se encuentran incluidos en silicatos primarios (piroxenos, olivino), o en silicatos secundarios (pargasita, granate tipo hidrogrosularia, hornblenda, clorita, serpentina y prehenita). La asociación de MGP incluidos en los silicatos primarios, es la misma que en los cristales inalterados de cromita. La laurita (Figura 5.23A), el isoferroplatino (Figura 5.23B) y las aleaciones de Cu-Pd-Te se encuentran formando granos monofásicos. Los agregados bifásicos están formados por isoferroplatino + laurita (Figura 5.23B), laurita + pentlandita, erlichmanita + prassoita (Figura 5.23C), o malanita + pentlandita (Figura 5.23D). Comúnmente, estos MGP se orientan siguiendo planos de exfoliación de los piroxenos (Figura 5.23A-C). Ocasionalmente, los piroxenos están alterados a anfíboles o clorita. En estos casos, los MGP caras cristalinas parcialmente corroídas (p. ej. Figuras 5.23B-D), y en ocasiones porosas (Figura 5.23D). Los MGP que se encuentran en contacto con o incluidos en los silicatos secundarios, son los mismos que se encuentran en la cromita alterada o reemplazando a otros MGP en las fracturas. El tetraferroplatino, los óxidos de Pt-Fe-Cu-Ni, la tulameenita y el Pd nativo forman granos monofásicos. Los agregados compuestos están formados por isoferroplatino o laurita más óxidos de Pt-Fe-Ni-Cu, malanita + heazlewoodita o isoferroplatino + awaruita (Figura 5.23E). El Ru nativo se encuentra en forma de finas láminas de exsolución en bordes de pentlandita asociada con calcopirita. También se observan granos compuestos que muestran reemplazamiento de unos minerales por otros. En los granos bifásicos, la pentlandita rica en Ru es reemplazada por heazlewoodita (en ocasiones reemplazada por awaruita), el isoferroplatino es reemplazado por la tulameenita (Figura 5.23F) y la cooperita (?) es reemplazada por óxidos de Pt-Fe (Figura 5.23G). En granos multifásicos la tulameenita que reemplaza al isoferroplatino muestra halos de óxidos de Pt-Fe-Ni-Cu y/o de aleaciones de Ir, Os, Rh y Pt (Figuras 5.23H-I) y/o pentlandita (parcialmente reemplazada por

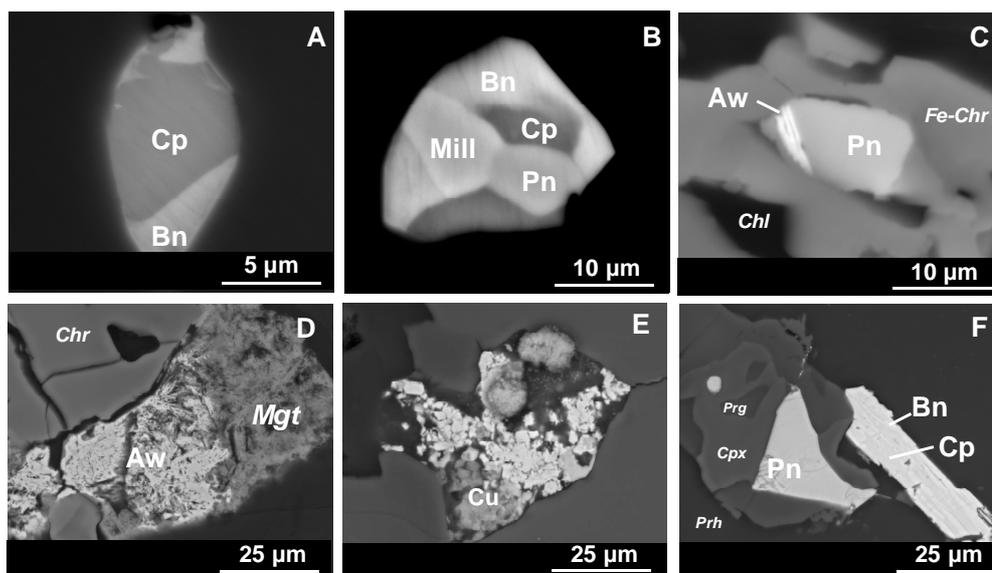
awaruita en ocasiones también asociada con Cu nativo). Estos MGP en contacto con o incluidos en silicatos secundarios, muestran texturas internas porosas y/o rugosas con bordes de grano de morfología irregular.



**Figura 5.23.** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales del grupo del platino y fases asociadas identificados en la matriz silicatada. **A.** Cristales anhedrales de laurita (L) orientados según los planos de exfoliación del piroxeno. **B.** Cristal de isoferroplatino (Isof) anhedral, y asociación bifásica de laurita e isoferroplatino (ambos también de morfología anhedral). **C.** Inclusión bifásica de erlichmanita (E) y prassoita (P). **D.** Asociación bifásica de "malanita alterada" (mal) y pentlandita (Pn). Nótese que ambos minerales muestran morfologías subhedrales, y el cristal de malanita desarrolla una textura interior porosa. **E.** Inclusión polifásica compuesta por isoferroplatino, awaruita (Aw) y magnetita (Mgt). **F.** Isoferroplatino parcialmente reemplazado por tulameenita (Tul). **G.** Óxido de Pt-Fe que reemplaza a un sulfuro de Pt, probablemente cooperita (Cpr). **H.** Inclusión polifásica formada por isoferroplatino reemplazado por tulameenita, y esta por Pt-Fe-Cu. **I.** Cristal de tulameenita reemplazado por aleaciones complejas de EGP. Cpx: clinopiroxeno. Chl: clorita. Hbl: hornblenda. Srp: serpiente.

#### 5.4.2. Minerales de metales base

Los MMB que forman inclusiones monofásicas en la *cromita inalterada*, son la pentlandita, la millerita, la heazlewoodita, la calcopirita y la bornita. Estos minerales muestran morfologías predominantemente euhedrales. Los granos bifásicos están compuestos por cristales euhedrales y/o subhedrales de pentlandita asociada con piroxenos, heazlewoodita, bornita o calcopirita. Otras asociaciones bifásicas están constituidas por bornita con millerita o calcopirita (Figura 5.24A), o millerita con heazlewoodita. Las inclusiones polifásicas están formadas por pentlandita ± heazlewoodita ± bornita ± calcopirita. En algunos granos compuestos, tanto bifásicos como polifásicos, la pentlandita y los sulfuros de Ni se encuentran comúnmente englobados por sulfuros de Cu (Figura 5.24B).



**Figura 5.24.** Imágenes de electrones retrodispersados de los minerales de metales base. **A-B.** Minerales incluidos en cromita inalterada. **C.** Minerales incluidos en cromita alterada. **D-E.** Minerales en fracturas. **F.** Minerales en matriz silicatada. **A.** Inclusión bifásica de calcopirita (cp) y bornita (bn). **B.** Inclusión polifásica compuesta por calcopirita, bornita, millerita (mill) y pentlandita (Pn). **C.** Pentlandita parcialmente reemplazada por awaruita. **D.** Awaruita reemplazada por magnetita (Mgt). **E.** Cristal anhedral de Cu. **F.** Cristal subhedral de pentlandita e intercrecimiento de bornita y calcopirita. *Chr.* cromita. *Fe-hCr.* ferritcromita. *Chl.* clorita. *Cpx.* Clinopiroxeno. *Prg.* pargasita. *Prh.* prehenita.

En la cromita alterada, el único MMB que se presenta de forma aislada es un grano subhedral de gersdorfito. Las asociaciones bifásicas están formadas por pentlandita subhedral parcialmente reemplazada por awaruita (Figura 5.24C).

En las fracturas de cromita, el único MMB que se encuentra en forma de granos aislados es el Cu nativo. Este se presenta como cristales irregulares. Los granos bifásicos están formados por pentlandita reemplazada por awaruita, pentlandita + Cu nativo o awaruita reemplazada por magnetita (Figura 5.24D). Las inclusiones polifásicas están formadas por pentlandita + heazlewoodita + Cu nativo.

En los silicatos primarios de la matriz intersticial sólo se encuentran asociaciones bifásicas de pentlandita + calcopirita o calcopirita + bornita. Estos desarrollan formas euhedrales o subhedrales con bordes de grano parcialmente corroídos. Los MMB que se encuentran en contacto con silicatos secundarios muestran texturas porosas y/o rugosas con bordes de grano de morfología irregular (Figura 5.24F). En este caso, el mineral aislado más frecuente es el Cu nativo. Los granos compuestos están formados por pentlandita + Cu nativo o por pentlandita parcialmente reemplazada por awaruita.

## 5.5 DISCUSIÓN

### 5.5.1. *Origen de las cromititas y del enriquecimiento en elementos del grupo del platino*

La gran abundancia y variedad de MGP en las cromititas de la Isla de Ouen sugieren que tales mineralizaciones debieron cristalizar a partir de un fundido/fluido muy enriquecido en EGP. Pero la cuestión es: ¿Cómo se puede formar este tipo de fundido/fluido tan enriquecido en EGP?

Las observaciones texturales de Nicolás y Prinzhofer (1983), y los datos mineralógicos y geoquímicos de Marchesi et al. (2008) coinciden acerca de que la secuencia de dunita-wehrlita que aflora en el área de Montagnes des Suources (en el Sur del Massif du Sud) tiene un origen a partir del reemplazamiento de rocas preexistentes. Tal y como se describió en los apartados anteriores, esta unidad de dunita-wehrlita sería equivalente a la que aflora en la isla de Ouen. Según estos investigadores, la migración mediante flujo poroso de fundidos saturados en olivino en el manto superior litosférico pudo provocar la disolución de piroxenos y la cristalización de olivino, dando lugar a la formación de dunitas (Kelemen, 1990; Kelemen et al., 1995; 1997; Suhr et al., 2003; Marchesi et al., 2008). La formación de la wehrlita, por su parte, tiene su origen en la posterior disolución selectiva del olivino y en la cristalización de piroxeno y, en menor medida, ortopiroxeno y plagioclasa, cuando fundidos de tipo boninitico migran a través de la zona de transición de la Moho (Marchesi et al., 2008). Marchesi et al. (2008) han demostrado, además, que los gabros que forman parte de la secuencia cortical que aflora en el área de Montagnes des Suources, tienen características mineralógicas y químicas típicas de cumulos formados a partir de la precipitación de fundidos de tipo boninitico más evolucionados, en niveles más someros de la corteza.

Las reacciones de disolución del olivino y la consiguiente precipitación del piroxeno tienen lugar como consecuencia de un descenso de la temperatura y la masa del fundido (Kelemen 1990; Kelemen et al., 1995). Así la formación de wehrlitas implicaría la reducción drástica del volumen del fluido(s) percolantes. De acuerdo con McKenzie (1989) las pequeñas fracciones del fundido resultante de este proceso pueden llegar a enriquecerse de manera muy significativa en componentes volátiles y/o elementos incompatibles. Así sería esperable que las pequeñas fracciones de fundido resultante llegaran a enriquecerse en S, y elementos calcófilos como los EGP (Gervilla et al., 2002). La cristalización progresiva del piroxeno da lugar a que las pequeñas fracciones de fundido resultante también se enriquezcan relativamente en agua, hasta incluso llegar a la sobresaturación de la misma en el fundido. La sobresaturación en agua puede facilitar la desmezcla, por un lado de una fracción de fundido silicatado, y por el otro de una fase acuosa que concentra a los elementos volátiles (Matveev y Ballhaus, 2002). La segregación de la fase acuosa facilita, además la nucleación y concentración de los cristales de cromita. En este escenario, la concentración de los EGP tiene lugar en forma de partículas submicroscópicas de estos elementos en estado metálico que se adhieren a los bordes de los granos de los cristales de cromita (Matveev y Ballhaus, 2002; Ballhaus et al., 2006). Este proceso de desmezcla puede también favorecer la saturación en azufre y la segregación subsecuente de pequeñas gotas de un líquido fundido sulfurado inmiscible rico en EGP y MB, a partir del cual se forman los sulfuros de EGP y/o MB. La coalescencia de pequeños grupos de cromita (o cristales), con pequeños

MGP adheridos, da lugar a la formación de los cristales de cromita de mayor tamaño que albergan a las inclusiones de MGP y SMB. Este mecanismo que puede tener lugar durante la formación de las cromititas ofiolíticas del tipo podiforme (véase discusión Capítulo 3), podría también aplicarse en el caso de las cromititas de la Isla de Ouen. El hecho de que se encuentren pequeños pods de cromitita en el Indicio 4 sugiere que, aunque el contraste térmico debido al menor volumen de los fundidos debería impedir la generación de sistemas de convección, este mecanismo podría darse también a menor escala en conductos de muy pequeño tamaño. El flujo turbulento en este caso podría verse facilitado, más que por el contraste térmico, por la velocidad y diferencias de presión durante la inyección de los fundidos en los conductos. En este sentido, el predominio de texturas diseminadas del tipo schlieren en los indicios de cromita de la Isla de Ouen, sugiere que debido al reducido volumen de los fundidos generados el intercambio de calor con el encajante fue más rápido. Los pequeños volúmenes de fundido serían mucho más susceptibles de ser enfriados más rápidamente, lo que conllevaría un aumento sustancial de la viscosidad de los mismos. En estas condiciones, los núcleos de cromita tendrían una mayor dificultad para migrar impidiendo su coalescencia para dar lugar a texturas masivas, quedando solamente las texturas diseminadas que se observan siguiendo un mecanismo similar al descrito experimentalmente por Ballhaus (1998). El elevado número de cromo (#Cr ~0.8) de la cromita que forma estas mineralizaciones (Figura 5.4) sugiere que los fundidos parentales son de naturaleza boninitica similar a los descritos por Marchesi et al. (2008). Asimismo la diferente distribución, y composición de los MGP y los SMB en cada uno de los tres indicios de cromita estudiarían señalarían los diferentes grados de diferenciación/evolución de las pequeñas fracciones de fundido silicatado emplazados a la misma/diferentes profundidades a lo largo de la secuencia cortical. Asimismo el exceso de componentes volátiles liberados después de la formación de la cromita podría aportar el agua y los volátiles necesarios para que se desarrollase estadio tardimagmático, hidrotermal de alta temperatura posterior a la cristalización de la cromita (ver más adelante).

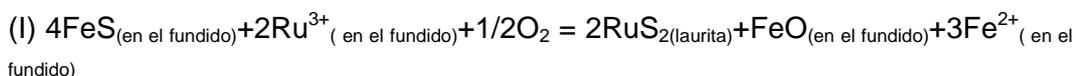
### **5.5.2. *Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada y en silicatos magmáticos intergranulares: origen y condiciones de las asociaciones primarias***

Los granos monofásicos o compuestos de cristales euhedrales y subhedrales de isoferroplatino, tetraferroplatino, laurita-erlichmanita, malanita, cooperita, kashinita, prassoita y el telururo de Pd-Pt, incluidos en cromita inalterada o silicatos primarios, se consideran inclusiones primarias o magmáticas. Las morfologías euhedrales (Figuras 5.21A-C), sugieren la cristalización libre a partir de fundidos y/o fluidos, y el posterior atrapamiento en estado sólido durante el crecimiento de la cromita (Stockman y Hlava, 1984; Augé, 1985; Gervilla et al., 2005). Por el contrario, las morfologías subhedrales en algunas de las inclusiones compuestas (Figura 5.21E), sugieren su atrapamiento por la cromita en estado líquido o semilíquido (Torres-Ruíz et al., 1996; Melcher et al., 1997). La presencia de fluidos portadores de EGP, durante la formación de las cromitas de la Isla de Ouen puede, además, explicar el origen de muchas de las inclusiones polifásicas identificadas. Los contactos entre las diferentes fases, a veces subredondeados (Figuras 5.21E-F), rectilíneos o, en ocasiones, formando puntos triples (Figura 5.20I) indica procesos de reequilibrio durante el enfriamiento de la cromita. En cambio, los contactos irregulares, evidenciando efectos de corrosión, que se observan en algunas otras inclusiones compuestas

(Figura 5.21G) sugieren desequilibrio entre las diferentes fases y/o la disolución de unas fases en otras, o en fundidos/fluidos.

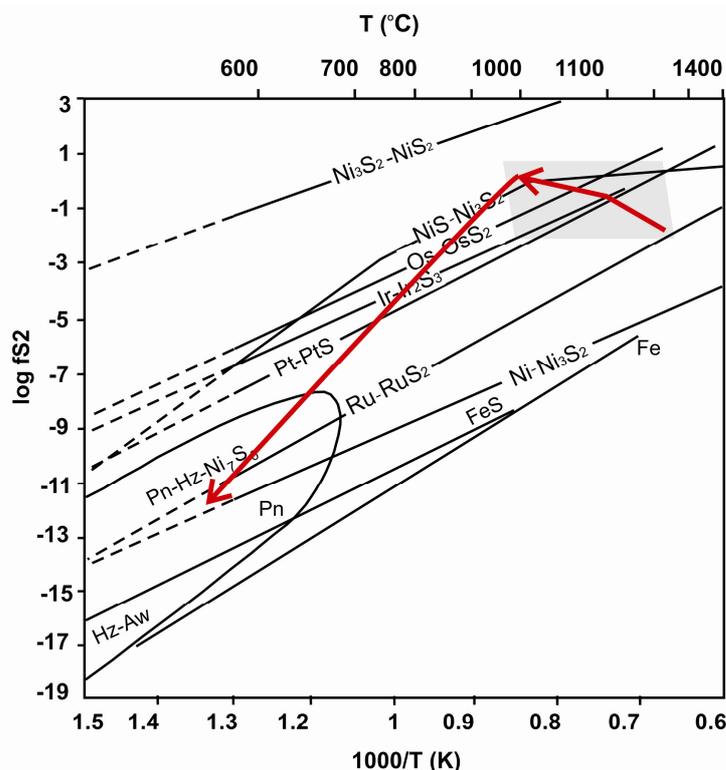
La asociación de MGP en la cromita inalterada está dominada, tanto en número de granos como en proporción de áreas, por isoferroplatino, laurita y cooperita (Figura 5.10). En algunas de las inclusiones compuestas se observa que las aleaciones cristalizaron antes que los sulfuros, sin embargo el patrón más frecuente es el contrario. Así por ejemplo, en muchas de las inclusiones bifásicas el isoferroplatino sobrecrece a la laurita (Figura 5.21F), sugiriendo el origen más tardío de esta aleación. La composición extremadamente pobre en Os de la laurita de la Isla de Ouen (Figura 5.14) indica una temperatura de cristalización de la misma próxima a las condiciones experimentales determinadas por (Brenan y Andrews, 2001; Andrews y Brenan, 2002; Bockrath et al., 2004): 1250 °C y una fugacidad de azufre en torno a  $-2 \log fS_2$  (Figura 5.25).

La ausencia de aleaciones de Os-Ir primarias sugiere que la naturaleza empobrecida en Os de la laurita pudo estar controlada más que por las  $fS_2$  por la relación Os:Ir:Ru en el sistema (Maier et al., 1999). El origen de la escasez de aleaciones de Os-Ir pudo tener su origen en el propio proceso de formación de la laurita. En el Capítulo 3 se discutió que la laurita puede formarse a partir de la reacción de Ru metálico (presente en forma de aleaciones de Ru-Os-Ir insolubilizadas en las proximidades de los cristales de cromita) con S presente en el fundido. Este mecanismo de formación de la laurita puede explicarse mediante la reacción propuesta por Bockrath et al. (2004):



La formación de laurita mediante este proceso implica que pequeñas cantidades de Os e Ir puedan quedar incorporadas en la propia laurita (Grieco et al., 2006), y en el caso de Ouen, también en las aleaciones de Pt-Fe asociadas a ella. Dos casos que muestran como el Os (y en menor medida el Ir) pueden llegar a quedar en solución en la laurita y en aleaciones de Pt-Fe son los que se ilustran en las Figuras 5.22B y 5.22D en los que la laurita presenta inclusiones de aleaciones y el isoferroplatino contiene inclusiones de osmio nativo, respectivamente. La extracción del Os (e Ir) del fundido durante este proceso empobrece al fundido en Os, evitando la formación sustancial de minerales de Os primarios tales como las aleaciones de Os-Ir o la erlichmanita.

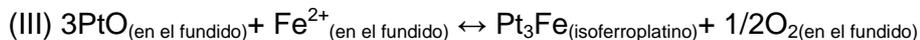
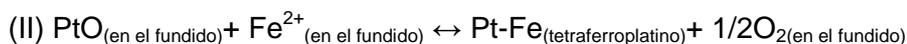
Los resultados experimentales de Amossé et al. (1990) demuestran que las aleaciones de Pt-Fe son estables bajo las condiciones de  $fO_2$  en las que se forma la cromita. Esto está de acuerdo con lo que se observa en el diagrama T- $fS_2$  de la Figura 5.25, ya que en las condiciones estimadas para la formación de la laurita de Ouen (~1250 °C y  $-2 \log fS_2$ ), la única fase estable de platino es una aleación. Como se ha comentado anteriormente, el isoferroplatino frecuentemente se encuentra asociado con la laurita. Si para una temperatura dada, la fugacidad de azufre se fija en  $-2 \log fS_2$  (condiciones estimadas para la cristalización de la laurita) el límite térmico de estabilidad de la aleación se establece en torno a 1000 °C (Barin 1995).



**Figura 5.25.** Curvas de equilibrio para sulfuros y metales de Ru, Ir, Os y Ni, en función de la fugacidad de azufre ( $f_{S_2}$ ) y de la temperatura ( $T$ ). Modificado de Stockman y Hlava (1984); Melcher et al. (1997); Garuti et al. (1999); Gutiérrez-Narbona et al. (2003). El campo gris indica la región de estabilidad de las fases magmáticas. Las flechas indican la trayectoria de enfriamiento subsólidos de las asociaciones de MGP-MMB.

En el Capítulo 3 se discutió que los EGP se encuentran disueltos en los fundidos silicatados en forma de especies oxidadas, llegando a ser insolubilizados de los mismos, en forma de aleaciones de muy pequeño tamaño, como consecuencia de descensos de la  $fO_2$ . Como se ha venido discutiendo en capítulos precedentes, tales descensos de la  $fO_2$  en el fundido pueden tener lugar en las proximidades de la cromita cuando esta última está creciendo. En este escenario, el Pt disuelto en el fundido como especie oxidada en la forma PtO (Mungall, 2005) puede llegar a ser insolubilizado del mismo y combinarse con  $Fe^{2+}$  formando aleaciones de Pt-Fe. La formación de estas últimas aleaciones se ve además favorecida por el incremento de la actividad del Fe hacia la aleación, respecto de la especie oxidada, como consecuencia del descenso de la  $fO_2$  en el fundido (Roeder y Jamieson, 1992). Estas aleaciones de tamaño nanométrico (Tredoux et al., 1995) serían los precursores o cristales gérmenes, que facilitarían la cristalización posterior de cristales de isoferroplatino, y en menor medida tetraferroplatino, de mayor tamaño que se reconocen en las cromititas estudiadas. Ya que en el rango de temperaturas en el cual cristalizan estos minerales ( $\sim 1000$  °C) pueden coexistir cuatro tipos distintos de aleaciones de Pt-Fe [ $\gamma(Fe,Pt)$ , PtFe (tetraferroplatino),  $Pt_3Fe$  (isoferroplatino) y  $\gamma(Pt,Fe)$ ] (Majzllan et al., 2002) la formación de una u otra aleación dependerá, exclusivamente, de la relación Fe:Pt inicial en el fundido.

Así, con elevadas relaciones Fe:Pt en el fundido predominará la formación de tetraferroplatino (reacción II) y con bajas relaciones de Fe:Pt la de isoferroplatino (reacción III):



La escasez tetraferroplatino en las cromititas de la Isla de Ouen, sugiere una relación Fe:Pt muy baja debido al fuerte fraccionamiento del  $\text{Fe}^{2+}$  hacia el olivino (Amossé et al., 1990). En cambio, la formación de isoferroplatino, muy comúnmente asociado con la laurita, sugiere que en el entorno de la cromita, el  $\text{Fe}^{2+}$  liberado durante la formación de la laurita (reacción I), podría aumentar lo suficiente la relación Fe:Pt en el fundido, llegando a estabilizar el Pt disuelto con el  $\text{Fe}^{2+}$  liberado en forma de isoferroplatino. Así el hecho de que el isoferroplatino asociado con la laurita comúnmente sobrecrezca a esta última, sugeriría además que las superficies de los cristales de laurita (previamente formados) podrían servir como zonas que facilitarían la nucleación de las aleaciones de tamaño coloidal precursoras de los cristales de isoferroplatino de mayor tamaño. En este sentido la formación de granos monofásicos de isoferroplatino sugiere que, localmente la relación Fe:Pt en el fundido llegó a ser puntualmente lo suficientemente apropiada para alcanzar la saturación del Pt disuelto en el mismo.

De acuerdo con los trabajos experimentales de Makovicky y Karup-Møller (2000) las asociaciones compuestas por isoferroplatino ± cooperita ± kashinita ± malanita ± erlichmanita ± SMB podrían llegar a cristalizar en equilibrio con un líquido sulfurado rico en Fe en un rango de temperaturas que oscila entre 1100 y 1000 °C. Esta afirmación sugiere por tanto que, durante la etapa magmática, a alta temperatura, pudieron llegar a segregarse pequeños volúmenes de fundidos sulfurados inmiscibles ricos en EGP y/o metales base. En las cromititas de la Isla de Ouen, la presencia de un líquido sulfurado inmiscible rico en EGP y/o metales base queda además probado por la abundancia de minerales de Pt y Pd, y de SMB. Las relaciones texturales que muestran los MGP y los SMB (en las cuales los SMB sobrecrecen a los MGP; Figuras 5.21E y 5.21G) sugieren que los MGP una vez cristalizados pudieron servir como núcleos para la separación posterior de gotas de un líquido sulfurado rico en metales base, y a partir de estas los SMB. Mas aún, los contactos difusos que muestran algunos cristales de cooperita incluidos en calcopirita sugieren una disolución incipiente del MGP en el líquido sulfurado inmiscible rico en metales base (Gutiérrez-Narbona et al., 2003). La notable abundancia de pentlandita rica en Ni junto a heazlewoodita, millerita y sulfuros de Cu (calcopirita y bornita) es además compatible con la formación de una *mss* a altas temperaturas (~1100 °C y -0.5 log  $f\text{S}_2$ ). Esta *mss* evolucionaría en condiciones subsólidas hacia composiciones más ricas en Ni debido a la partición preferencial del  $\text{Fe}^{2+}$  hacia la cromita (Naldrett y Lehman, 1988; Naldrett et al., 1989). Se observan evidencias del intercambio de Fe entre la cromita y las inclusiones de MMB en las Figuras 5.24A y 5.24B. En ambas figuras se puede observar que los sulfuros más pobres en Fe se localizan justo en el contacto con la cromita encajante, sugiriendo la pérdida de Fe y el enriquecimiento en Ni (en el caso de sulfuros que contienen este elemento, p.ej pentlandita). El hecho de que en las cromititas estudiadas, exista un predominio de las proporciones de la pentlandita con respecto a los otros sulfuros de Ni, sugiere que la tasa de reequilibrio subsólidas con la cromita fue muy baja.

La presencia de inclusiones de Pd y Ru, en el centro o en los márgenes de cristales de pentlandita o sulfuros de Cu-Fe primarios, indica que tales EGP, inicialmente disueltos en tales sulfuros (Makovicky et al., 1986), fueron liberados y/o exsueletos a baja temperatura durante el reequilibrio subsólidos. Esto apoyaría de nuevo la idea de la formación de las paragénesis de MGP y MMB partir de un líquido(s) sulfurado rico en EGP y/o metales base, durante las etapas magmáticas más tardías.

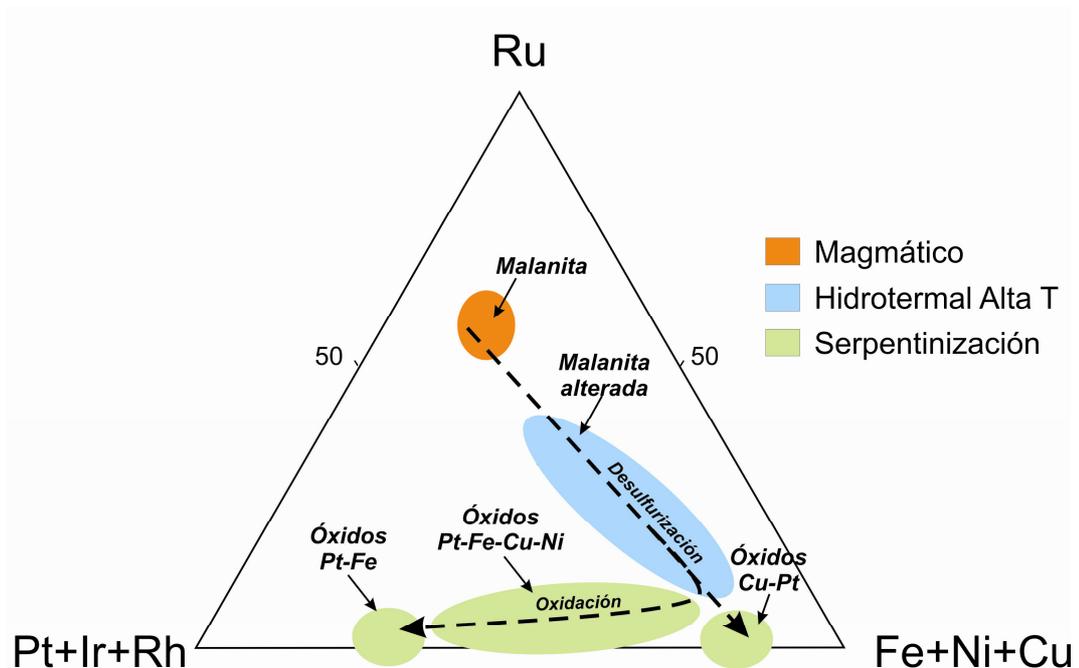
Las características de la asociaciones de MGP y SMB incluidas en piroxenos (Cr-diópsido y enstatita) y olivino intersticiales, son similares a las de aquellas incluidas en la cromita inalterada. Algunas de estas inclusiones están parcialmente incluidas por la cromita y/o los silicatos (piroxeno y/o olivino) de la matriz intersticial. Este tipo de relaciones texturales sugiere una cristalización coetánea de todas estas fases y un origen indudablemente magmático de las inclusiones metálicas (Prichard y Lord, 1994; Moreno et al., 1999). La orientación de muchas de las inclusiones metálicas según los planos de exfoliación de los piroxenos sugiere cierta relación entre la cristalización del silicato y de los MGP-MMB. Las morfologías euhedrales, en la mayoría de los casos, sugieren de nuevo, cristalización libre previa al atrapamiento por el mineral encajante (Talkington et al., 1984; Augé, 1985). Esta asociación de las inclusiones metálicas con las superficies de crecimiento de los silicatos, se podría interpretar como resultado de la adhesión de los cristales de MGP y MMB formados directamente del fundido más que como producto de una exsolución del mismo (Ballhaus y Stumpfl, 1986).

Todos datos expuestos sugieren que las inclusiones de MGP y MMB en cromita fresca y en silicatos primarios se formaron en el intervalo térmico entre ~1250-1050 °C, muy posiblemente a partir de dos mecanismos mineralogénicos diferentes: 1) precipitación directa a partir de un fundido silicatado, 2) cristalización a partir de cantidades muy pequeñas de líquidos sulfurados inmiscibles ricos en EGP y metales base.

### ***5.5.3. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita alterada, fracturas y en silicatos secundarios intergranulares: formación de asociaciones secundarias durante la alteración hidrotermal de alta temperatura***

En las cromititas de la Isla de Ouen la mayoría de las inclusiones metálicas que se reconocen están localizadas en las fracturas y la matriz silicatada intersticial (Figura 5.5). La mayor abundancia de granos de MGP está acompañada por un aumento general del tamaño promedio de los mismos (mayor proporción de área; Figura 5.9; Tabla 5.2) y de la variedad de las fases minerales que se reconocen (Figura 5.10). En cambio, aunque las proporciones de área de MMB (y el tamaño de los granos) aumentan en las fracturas y en la matriz silicatada, la proporción de granos es prácticamente la misma (Figura 5.18). Estas distribuciones de los distintos minerales metálicos sugieren un proceso de neoformación y/o recrecimiento de los MGP y los MMB. La mayor proporción de área de los minerales y el mayor tamaño promedio de los mismos en estas posiciones texturales (Tabla 5.4) sugiere una mayor disponibilidad de componentes durante el proceso postmagmático, lo que permitió, además de formar mayor número de inclusiones, que estas alcanzaran un tamaño mucho mayor.

Las relaciones texturales sugieren que después de la cristalización de los piroxenos ( $>1050^{\circ}\text{C}$ ), tuvo lugar la cristalización de los anfíboles (primero pargasita y, posteriormente, hornblenda). La presencia de estos silicatos hidratados de alta temperatura pone de manifiesto el papel de un fluido hidrotermal de alta temperatura posterior a la cristalización de la cromita y los silicatos primarios anhidros (Ballhaus y Stumpfl 1986; Prichard y Lord 1994). Así, el hecho de que la “malanita alterada” asociada a la pargasita y/o la hornblenda que reemplazan a los piroxenos muestre una pérdida de azufre y texturas internas porosas (Figuras 5.13 y 5.23D), sugiere la desestabilización de dicho MGP debido a un cambio en el estado de oxidación y sulfidación (véase discusión del Capítulo 4). En el caso de las cromititas de la Isla de Ouen, tal cambio en las condiciones redox pudo tener su origen en el consumo del  $\text{H}_2\text{S}$  (inicialmente presente en el fundido hidrosilicatado a partir del cual se formaron los diferentes tipos de sulfuros de EGP y/o metales base descritos). El fluido residual hidrotermal de alta temperatura generado, con muy baja  $f\text{S}_2$ , pudo interactuar con los sulfuros previamente formados (magmáticos e hidrotermales de alta temperatura), desulfurizándolos mediante una “auto-alteración hidrotermal” de alta temperatura, siguiendo un proceso similar al que tiene lugar a baja temperatura durante las etapas iniciales, y en condiciones reductoras, de la serpentinización de fondo oceánico (véase discusión Capítulo 4). Así, por ejemplo, en la malanita, la pérdida de S está acompañada también por una disminución de los contenidos de EGP, en parte compensada por la incorporación de MB (Figuras 5.13, 5.15 y 5.26). En cambio, en la pentlandita que contienen EGP, la desulfurización da como resultado, además de la pérdida de azufre, la de metales base, lo cual resulta, por ejemplo, en la formación de orlas o halos de aleaciones de Rh-Fe y/o Ru-Rh (Figura 5.22H).



**Figura 5.26.** Estadios de formación de la malanita alterada durante la alteración hidrotermal de alta temperatura, y de formación de óxidos de EGP durante la serpentinización.

Los MMB en contacto o incluidos en serpentina y clorita que reemplazan a los silicatos primarios anhidros (olivino y piroxenos) y/o silicatos hidratados de alta temperatura (hornblenda) son básicamente sulfuros de Ni pobres en S (p. ej. heazlewoodita) y/o pentlandita reemplazados parcialmente por awaruita (a su vez también en parte reemplazada por magnetita). Este tipo de asociaciones de MMB que indican condiciones muy bajas de  $fS_2$  y  $fO_2$  en el medio, se forman durante los estadios iniciales de la serpentización (véase discusión del Capítulo 4). Sin embargo, la buena preservación de los silicatos primarios intergranulares sugiere un grado de serpentización muy leve de la matriz silicatada. En este sentido, la formación de estas asociaciones de MMB y de serpentina y clorita estarían asociadas a la intervención de fluidos externos derivados de la serpentización de las rocas máficas y ultramáficas que encajan a las mineralizaciones de cromita.

Ya que la formación de granate tipo hidrogrosularia asociado a la ferritcromitización tiene lugar a temperaturas inferiores a los 250 °C y requiere de un aumento sustancial de la  $fO_2$  en sistema (Proenza et al., 1999c). El desarrollo casi exclusivo de ferritcromita y de granate tipo hidrogrosularia en el indicio 1 sugiere que las condiciones físico-químicas de la alteración fueron distintas y muy variables entre los diferentes indicios estudiados. Una posible fuente de fluidos oxidantes podría estar asociada a la zona de malange próxima al Indicio 1 (Figura 5.2). Los fluidos liberados durante la formación de esta última coetáneamente al emplazamiento de la ofiolita pudieron migrar hasta alcanzar la posición de las mineralizaciones estudiadas, alterándolas.

Esta heterogeneidad del proceso de alteración asociada a la intervención de fluidos derivados de la serpentización se registró también a nivel individual en las diferentes especies minerales. Así, por ejemplo, en el caso del isoferroplatino, en las condiciones de baja  $fO_2$  y  $fS_2$  inducidas por los fluidos derivados de la serpentización (y en las que son estables las asociaciones de pentlandita  $\pm$  awaruita  $\pm$  magnetita  $\pm$  heazlewoodita) esta aleación permanece estable y no muestra ninguna evidencia de alteración (Figura 5.23E). Por el contrario, en las condiciones de  $fO_2$  en las que se forma la clorita el isoferroplatino se desestabiliza, comenzando por una disolución parcial de los granos acompañada por un intercambio de Pd por Pt (Figuras 5.12, 5.22A y 5.22B). A mayores  $fO_2$ , cuando la cromita se altera a ferritcromita, el isoferroplatino es reemplazado por otra aleación de Pt-Fe-(Ni-Cu) más estable, la tulameenita. El mayor contenido de Cu en esta última aleación unido al aumento de la proporción de Cu nativo en la matriz silicatada (Figura 5.19) sugiere que los fluidos oxidantes externos pudieron incorporar este elemento al sistema. Así mismo la formación de fases tales como la potarita (PdHg), la irarsita (IrAsS) y/o el antimonio de Pd (Pd<sub>4</sub>Sb) sugiere que los fluidos alterantes además de aportar Cu, pudieron añadir otros elementos como Hg, As y Sb los cuales fijaron EGP removilizados durante la alteración (p. ej. Pd e Ir) (Thalhammer et al., 1990; Yang y Seccombe, 1993). La insolubilización de todos estos elementos podría haber tenido lugar en respuesta a cambios locales de la  $fO_2$  cuando comenzó la formación de la clorita. Este mecanismo podría ser también el responsable de la formación de los halos u orlas de aleaciones complejas de Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os y/o Fe, Ni, Cu, que reemplazan o sobrecrecen los granos de tulameenita (Figura 5.23H-I).

En el indicio de cromita 4 (y en menor medida en el Indicio 2) hay una notable abundancia de óxidos de Pt. Estos óxidos se encuentran en su mayoría reemplazando sulfuros y/o aleaciones. La preservación de algunos de los núcleos (relictos) de los MGP primarios (Figuras 5.22G y 5.23G) indica que los óxidos se formaron a partir de MGP preexistentes. Las evidencias texturales y químicas muestran que los óxidos de Pt-Fe-Cu-Ni provienen de la oxidación de malanitas inalteradas o previamente desulfurizadas (Figuras 5.15, 5.22G y 5.26). Por su parte, los óxidos de Pt-Fe derivan de la oxidación de aleaciones de Pt-Fe o cooperita (Figura 5.15, 5.22G y 5.26).

Como se discutió en el Capítulo 4, la formación de los óxidos de EGP puede acontecer durante la serpentinización de fondo oceánico. En el caso de los óxidos derivados de aleaciones, el proceso de oxidación es relativamente sencillo ya que la mayor parte de las aleaciones de Pt reconocidas en estas mineralizaciones contienen o están combinadas con metales base (los cuales se oxidan para formar el óxido de EGP; véase discusión Capítulo 4). En cambio para la formación de los óxidos a partir de sulfuros de EGP es necesaria la formación de una aleación precursora. Si admitimos la interpretación dada en el Capítulo 4 la preservación de la laurita en contacto con un óxidos de EGP (Figuras 5.22C y 5.22I) se asociaría a que durante la etapa reductora, la laurita no llegó a desulfurizarse del todo, mientras que el MGP asociado a ella (muy probablemente malanita) pudo ser más inestable debido a su mayor contenido de metales base. En esta situación, la mayor disponibilidad de Fe en la aleación facilitaría el proceso de oxidación para llegar a formar el óxido de EGP. La estrecha asociación de los óxidos de Pt con serpentina y clorita sugiere que dichos óxidos de EGP se formaron en las condiciones de  $fO_2$  predominantes durante la serpentinización más tardía (véase Capítulo 4). Esto sugiere que la formación de óxidos de EGP previamente descritos en otras mineralizaciones de cromita de Nueva Caledonia, podría no restringirse solamente a procesos de laterización como sugirieron previamente Augé y Legendre (1994) y, Augé y Maurizot (1998).

Todos los argumentos expuestos señalan que la “auto-alteración hidrotermal” de alta temperatura pudo ser complementada y/o ser seguida, a menor temperatura, por la intervención de fluidos derivados de la serpentinización. Sin embargo, a pesar del detallado estudio estadístico de la distribución de las diferentes inclusiones metálicas y de sus asociaciones, en cada una de las posiciones texturales. Los datos disponibles no permiten diferenciar de una manera clara la interacción (y eventual mezcla) al mismo tiempo de los diferentes fluidos causantes de la alteración. No obstante, la gran abundancia de diferentes fases minerales, sus morfologías variadas, composiciones y sus distribuciones irregulares entre las diferentes zonas de alteración apoya una interpretación en la cual el proceso de alteración fue heterogéneo y variado entre los diferentes indicios estudiados.





## Capítulo 6

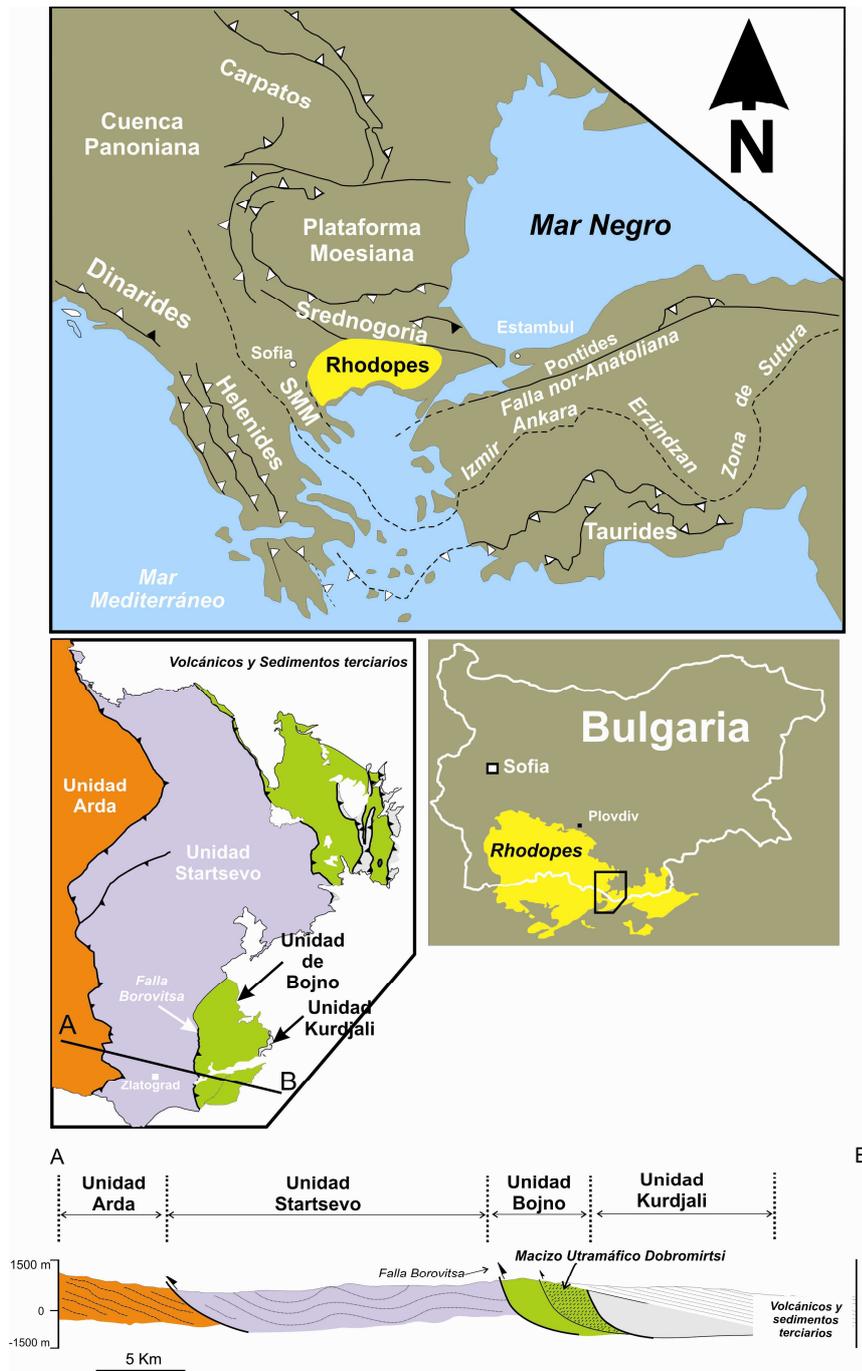
# Metamorfismo

### 6.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 6.1.1. *El Macizo Rhodope*

El Macizo Rhodope es un amplio macizo cristalino que se extiende por el sureste de Bulgaria y el Norte de Grecia. Está compuesto, en su mayor parte, por rocas graníticas y metamórficas. El macizo es parte de un Orógeno acrecional formado entre la zona Srednogoria (suprayacente sobre el basamento continental europeo) y el actual mar Egeo (Figura 6.1). Desde el punto de vista estructural, el Macizo Rhodope es un domo conformado por dos complejos tectonoestratigráficos: el Complejo *Gneiss-Migmatítico* y el *Complejo Variegated* (Marchev et al., 2005). Ambos se diferencian por su grado de metamorfismo y, localmente, por la presencia de fallas de bajo ángulo. El *Complejo Gneiss-Migmatítico* constituye la unidad tectonoestratigráfica inferior del núcleo central del macizo y está formado, en su mayor parte, por ortogneisses (que muestran evidencias de fusión incipiente), paragneisses, mármoles y cuerpos dispersos de anfibolitas en las partes más altas de la secuencia. A partir de estudios de geocronología con métodos de U-Pb y Rb-Sr en zircones procedentes de los metagranitos del complejo, se han determinado edades Hercínicas (335 a 330 Ma) e incluso más antiguas (3230 a 1600 y 2500 a 660 Ma), lo que sugiere que dicho complejo deriva de un basamento continental de edad pre-varisca o varisca. El *Complejo Variegated* se caracteriza por la presencia de gneisses,

anfíbolitas y abundantes mármoles. Este complejo constituye la unidad superior del macizo y está separada del núcleo central, y por tanto del Complejo *Gneiss-Migmatítico*, por la zona de cizalla de Startsevo. Los estudios geocronológicos realizados sobre zircones zonados incluidos en gabros de este complejo, muestran núcleos de edad Neoproterozoica (570 Ma) y bordes de edad Varisca (300 a 350 Ma), lo que pone de manifiesto que tanto el origen de las rocas, como la edad del metamorfismo que les afectó (en facies de anfíbolitas), son de edad prealpina.



**Figura 6.1.** Localización del Macizo Rhodepe en el entorno perimediterráneo y en el Sur de Bulgaria. Principales unidades litotectónicas y corte estructural mostrando la disposición de las mismas y del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi. Modificado de Marchev et al. (2005).

Durante la orogenia alpina, el Macizo Rhodope fue afectado por una complicada evolución tectono-metamórfica, con periodos de acreción (subducción y metamorfismo asociado durante el Jurásico en los Rhodopes Centrales, y durante el Cretácico inferior y Paleoceno inferior en los Rhodopes Orientales) y extensión durante el Cretácico superior y el Eoceno inferior. Los eventos de extensión tardíos dieron lugar al emplazamiento, a través de fallas, de cuerpos de origen granítico y en otros complejos metamórficos del núcleo del macizo, a la formación de cuencas intramontañosas rellenadas posteriormente por sedimentos continentales.

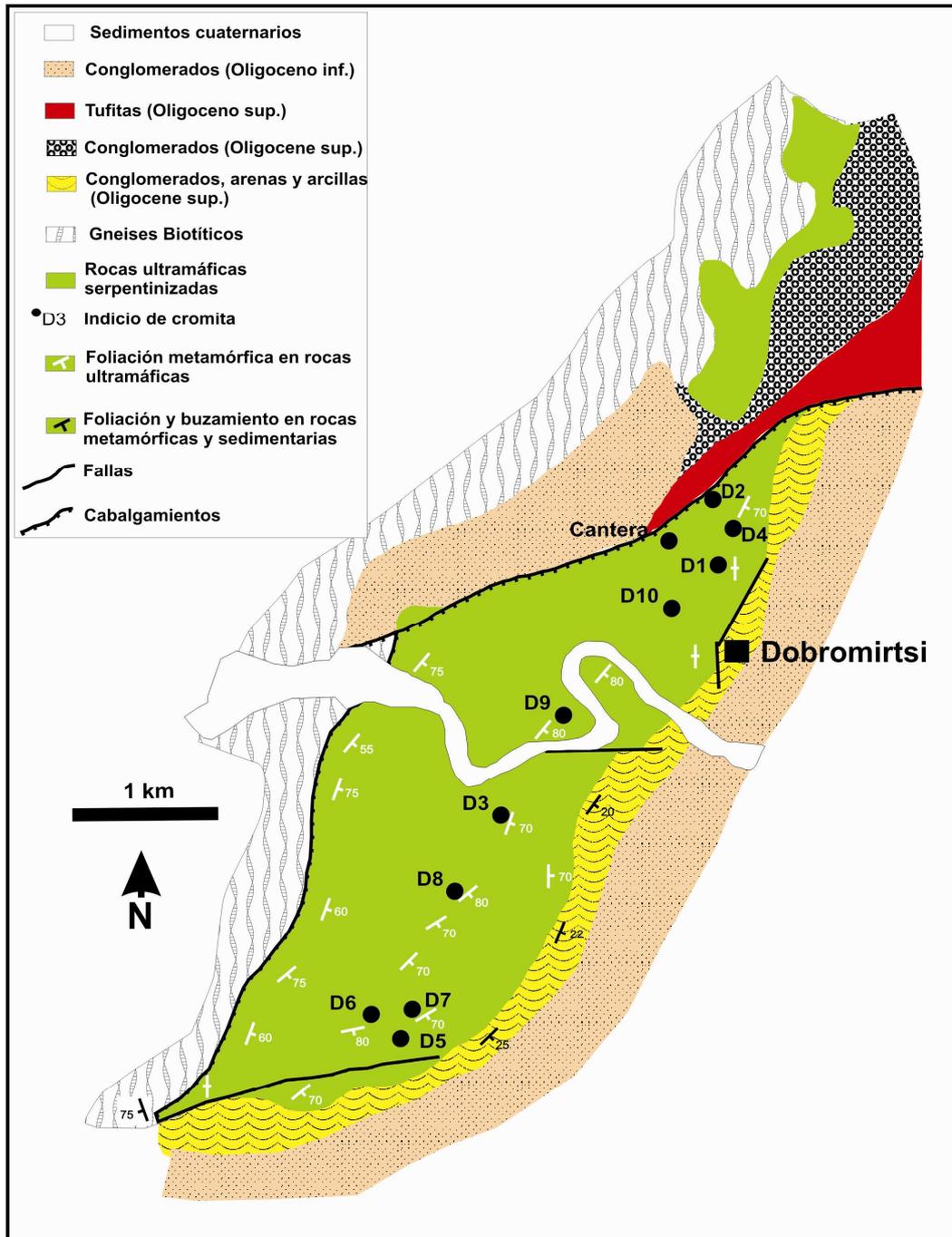
De acuerdo con Zhelyaskova–Panayotova y Economou (1994), tanto en las partes Central como Oriental del Macizo, se reconocen diversas unidades metaofiolíticas. Las secuencias ultramáficas de estas asociaciones ofiolíticas están compuestas, principalmente, según estos autores, por peridotitas muy deformadas (harzburgitas y dunitas con menores cantidades de lherzolitas), y rocas de la secuencia acumulada, incluyendo dunitas, piroxenitas y metagabros. También describen la presencia de rodingitas. La mayor parte de estos cuerpos ultramáficos son de mediana entidad y afloran en la parte oriental del macizo. De entre ellos, el Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi, el objetivo del presente estudio, es el que presenta un afloramiento más extenso. Este macizo pertenece a la unidad litotectónica de Bojno, separada de la unidad subyacente, por la zona de falla de Borovitsa (Figura 6.1; Ovtcharova et al., 2001; Marchev et al., 2005). La unidad de Bojno está constituida por mármoles gneisses biotíticos, gneissoesquistos, granitos porfíricos (emplazados a través de zonas de fallas extensionales, como la zona de falla de Borovitsa), metabasitas y rocas ultramáficas serpentinizadas. Esta unidad está limitada a techo por la zona de cizalla Kurdjali. Actualmente, la edad del cuerpo ultramáfico permanece indeterminada, aunque los trabajos generales sobre el Macizo Rhodope le asignan una edad paleozoica o incluso más antigua. No obstante, estudios recientes consideran que estas rocas podrían ser de edad Mesozoica (Ivanov, 1989; Ricou et al., 1989).

### **6.1.2. El Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi**

El Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi es un cuerpo de pequeño tamaño (abarca aproximadamente unos 11 Km<sup>2</sup>) delimitado por fallas y ligeramente alargado en dirección suroeste-noroeste. En su parte occidental cabalga rocas metamórficas (gneisses biotíticos con cuerpos de anfibolitas) y en la parte Sur y oriental, está cubierto por sedimentos continentales que contienen rocas volcánicas de edad Oligoceno inferior (Figura 6.2). El contacto Norte del macizo es una falla normal que lo separa de las rocas metamórficas subyacentes. Las rocas que contiene el macizo, y que conforman la secuencia ultramáfica son, básicamente, peridotitas: harzburgitas muy serpentinizadas que contienen ortopiroxeno en cantidades variables y que desarrollan fábrica de tectonitas, y abundantes dunitas. Ambos tipos de rocas son cortadas por piroxenitas de pocos centímetros de potencia, que en algunos casos están muy deformadas y llegan a desarrollar pliegues isoclinales. En el macizo se pueden reconocer también, pequeños cuerpos de gabros y rodingitas, así como diques de pegmatitas dispersos en la parte alta de la secuencia (Zhelyaskova–Panayotova y Economou-Eliopoulos, 1994).

Desde el punto de vista estructural, en el macizo de Dobromirtsi se pueden reconocer dos tipos de foliaciones diferentes: 1) una foliación definida por la

elongación de los cristales de piroxeno y espinela en la roca porfiroclástica, muy probablemente de origen mantélico y, 2) una foliación de carácter milonítico, posterior. La foliación mantélica tiende a ser transpuesta u obliterada por la milonítica, por lo cual, es muy complicado observarla en el campo. La orientación de la foliación milonítica varía entre N 0-60° E, y buza entre 55 y 80° hacia el Este. En las zonas de borde del cuerpo, esta se desvía, llegando a ser paralela a las fallas que delimitan el cuerpo, y buzando verticalmente en los contactos occidentales del cuerpo.



**Figura 6.2.** Mapa geológico simplificado del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsí (modificado de Payakov et al., 1961 y Tarkian et al., 1991).

## 6.2. MINERALIZACIONES DE CROMITA

### 6.2.1. Rocas Encajantes

El patrón común de las rocas en las que encajan las mineralizaciones de cromita es el elevado grado de alteración. El proceso más generalizado que se reconoce es la serpentización, no obstante, como se ha descrito anteriormente, también se reconocen otros efectos de índole metamórfica como la talquización, cloritización y carbonatización.

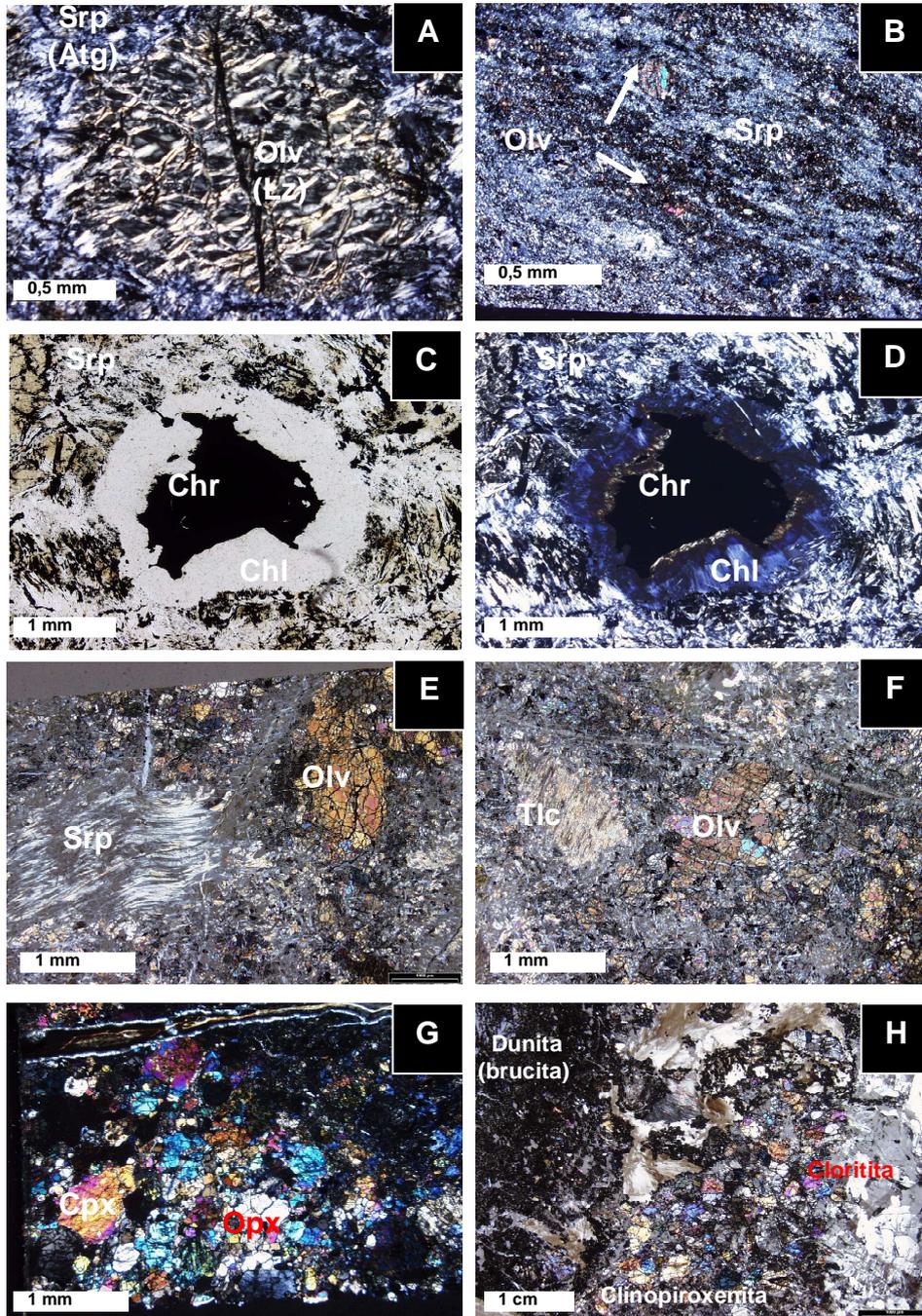
En las dunitas, cuando se preserva la textural original, se constata que estas originalmente estaban formadas casi exclusivamente por olivino y cromita. Los cristales de olivino están reemplazados por lizardita, dando como resultado estructuras malladas. La lizardita a su vez está parcialmente reemplazada por antigorita (Figura 6.3A). Por su parte, los cristales de cromita muestran coronas de clorita que la reemplazan. El tono azulado anómalo que muestra esta clorita, con nícoles cruzados, en el microscopio de luz transmitida, sugiere que se trata de una clorita magnésica rica en Cr. La deformación milonítica en estas rocas se traduce en la orientación de los antiguos cristales de olivino (que incluso llegan a desarrollar sombras de presión) dentro de una matriz de grano fino constituida por antigorita y clorita. En las dunitas cortadas por las capas de piroxenitas, el olivino está reemplazado por antigorita la cual está acompañada por brucita y carbonatos.

Al igual que las dunitas, la harzburgitas están también alteradas, aunque en estas rocas los minerales primarios se preservan mejor. Tanto el olivino como los piroxenos están reemplazados por lizardita (y/o antigorita) y, en el caso de los últimos, también por talco (Figuras 6.3E y 6.3F). Ambos minerales muestran evidencias de deformación tales como fracturas perpendiculares a la longitud máxima de los cristales o pliegues kink (esto último solamente en los piroxenos).

Las piroxenitas no muestran una alteración tan intensa como las dunitas y harzburgitas. En su mayoría se trata de clinopiroxenitas con un contenido en clinopiroxeno superior al 85% (en menor proporción también se reconoce ortopiroxeno). En el borde del macizo, en las proximidades de fallas, estas clinopiroxenitas están, por un lado en contacto con la dunita (serpentinizada), y por el otro con capas muy finas de clorita (clorititas) (Figura 6.3H).

### 6.2.2 Cromititas

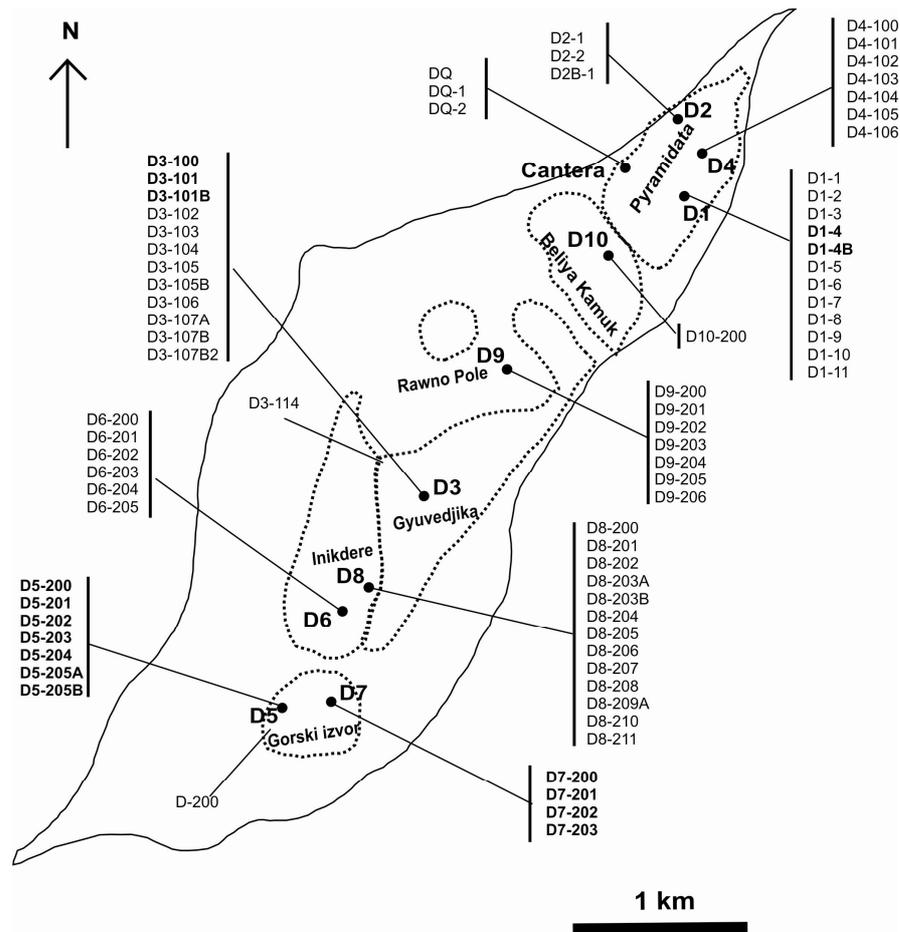
Las cromititas presentes en el Macizo Ultramáfico de Dobromirski se encuentran localizadas a lo largo de un horizonte de composición esencialmente dunítica. Las cromititas se presentan en forma de cuerpos de morfología lenticular (pods, de decenas de metros de longitud y menos de 3 m de potencia), y capas (de unos pocos metros de longitud y menos de medio metro de potencia), concordantes y en algunos casos subconcordantes, con la foliación milonítica del macizo. Localmente, al igual que las dunitas encajantes, las cromititas están también cortadas por piroxenitas.



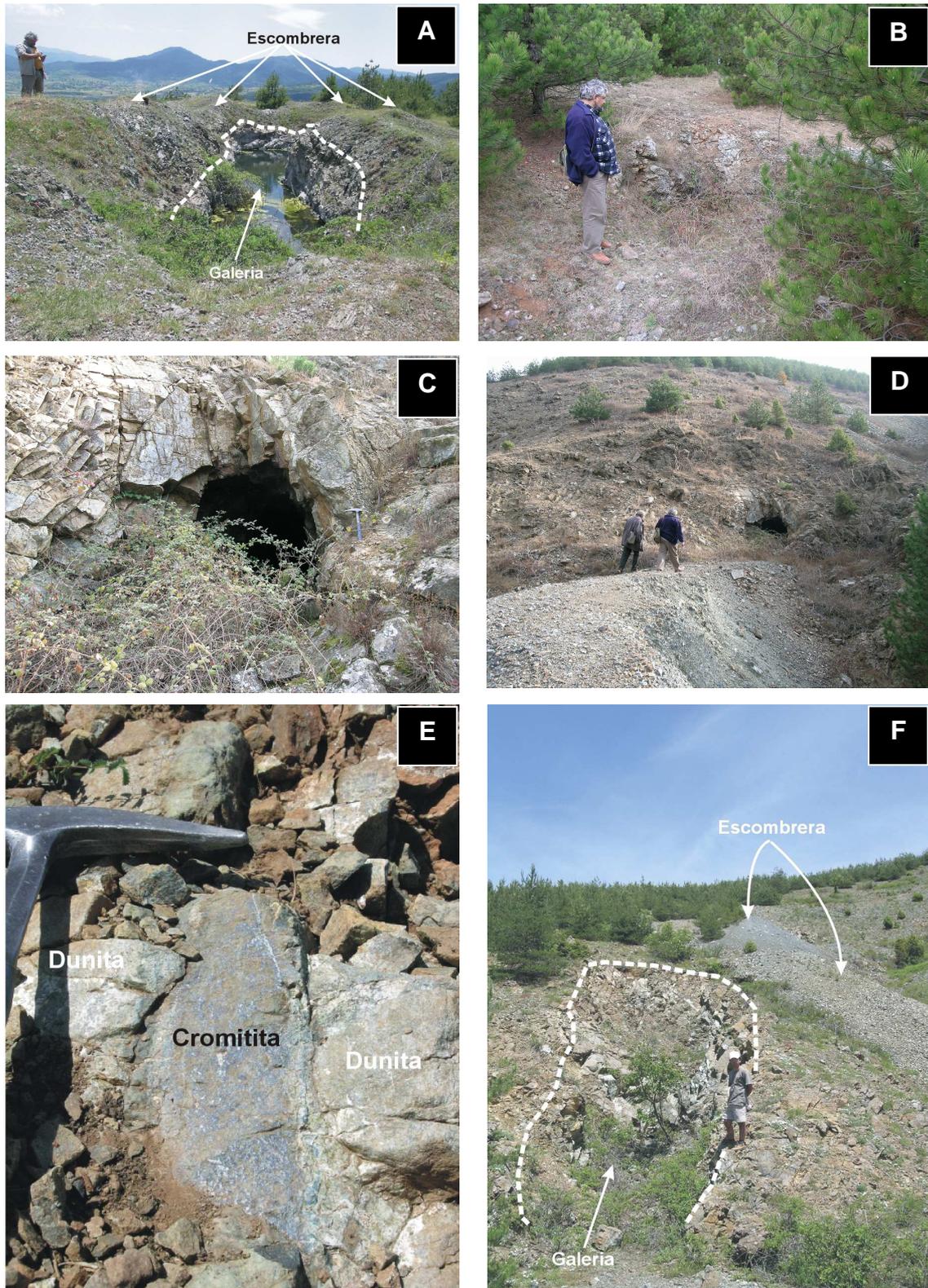
**Figura 6.3.** Microfotografías obtenidas con microscopio de luz transmitida de dunitas, harzburgitas y piroxenitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski. **A.** Relicto de olivino (Olv) reemplazado por serpentina [lizardita (Lz) con textura mallada reemplazada a su vez por antigorita (Atg)]. **B.** Dunita con textura milonítica, mostrando cristales de olivino original orientados. **C.** Cristal de cromita (Chr) reemplazado por clorita (Chl) en matriz de serpentina (antigorita). **D.** Misma imagen con nicóles cruzados. **E.** Harzburgita serpentinizada, mostrando un cristal de ortopiroxeno (que desarrolla pliegues kink) y de olivino ambos reemplazados por antigorita. **F.** Harzburgita serpentinizada mostrando un cristal de olivino parcialmente alterado y ortopiroxeno (opx) parcialmente reemplazado por talco (Tlc). **G.** Textura holocrystalina y equigranular en clinopiroxenita. **H.** Dunita cortada por clinopiroxenita y clorita.

Gran número de los cuerpos de cromitita presentes en el Macizo Ultramáfico de Dobromirski fueron intensamente explotados durante la Segunda Guerra Mundial. Sin embargo a pesar de ello no existen datos precisos acerca de la historia minera del área y del tonelaje de mena de cromita extraído. Los primeros datos de carácter científico sobre de las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski fueron publicados por Payakov et al. (1961) y, más recientemente por Zhelyaskova-Panayotova et al. (2000). Estos últimos investigadores describieron la existencia de al menos 200 indicios de cromita podiforme de pequeño tamaño en el macizo.

Debido a la intensa labor minera desarrollada, en la actualidad se preservan pocos restos "in situ" de las mineralizaciones de cromita. Solamente en algunos pocos casos, se puede acceder a la mineralización original, la cual ha quedado preservada, en la mayoría de los casos, en las rocas de caja de los antiguos cuerpos mineralizados. El resto de las cromititas, se encuentran en escombreras y zonas de apilamiento mineral, anexas a galerías y pozos de laboreo minero. En el presente trabajo se han estudiado 10 indicios de cromita, distribuidos a lo largo del macizo (Figuras 6.2 y 6.4). La mayoría de ellos se conservan en muy mal estado, y las antiguas labores mineras se encuentran perdidas, hundidas e incluso inundadas de agua (Figura 6.5A).



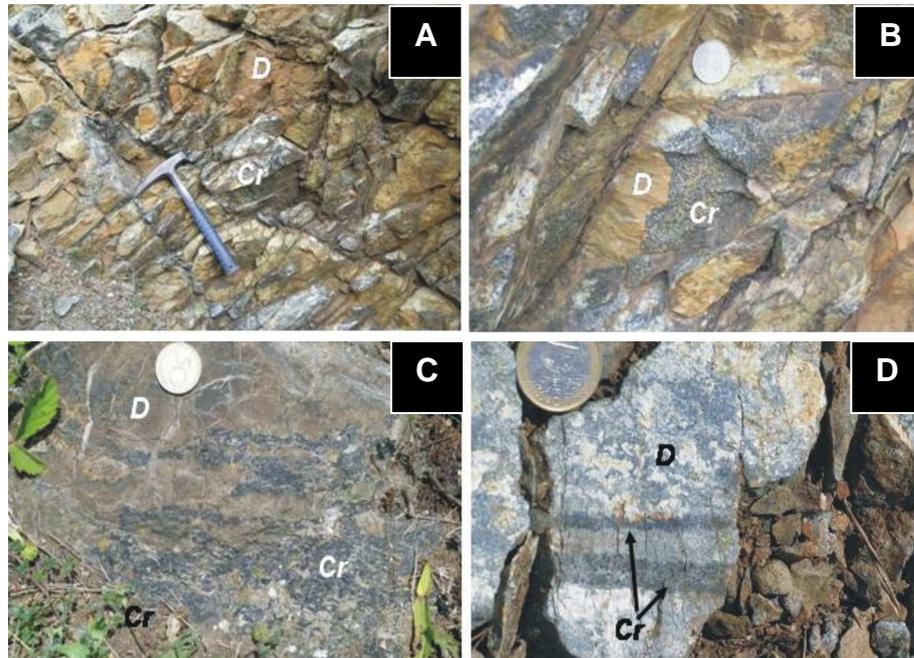
**Figura 6.4.** Esquema del Macizo Ultramáfico de Dobromirski mostrando la localización de los indicios de cromita estudiados (círculos negros), y las muestras recogidas en cada uno de ellos (letras en negrita indican muestras tomadas "in situ"). Las líneas punteadas representan los límites de los diferentes distritos mineros descritos por Payakov et al. (1961).



**Figura 6.5.** Imágenes de algunos de los indicios estudiados. **A.** Indicio D1. **B.** Indicio D2. **C y D.** Indicio D4. **E.** Indicio D5. **F.** Indicio D8.

### 6.2.2.1. Petrografía

Las cromititas que se preservan “in situ” muestran un patrón de variación de texturas muy característico, con cromititas masivas en el centro, y cromititas semimasivas y diseminadas, hacia la periferia de los cuerpos, justo en el contacto con la dunita encajante. Dentro del nivel de dunitas existen, además, pequeñas mineralizaciones de cromita localizadas en las proximidades y entre los diferentes cuerpos de cromititas. Estas se presentan en forma de diseminaciones, capas o venas (normalmente inferiores a 5 cm de espesor) que, en algunos casos muestran un patrón de variación de texturas similar al de los cuerpos de mayor tamaño, con texturas masivas en el centro de la capas y diseminadas hacia el contacto con la roca de caja (Figuras 6.6A-D).

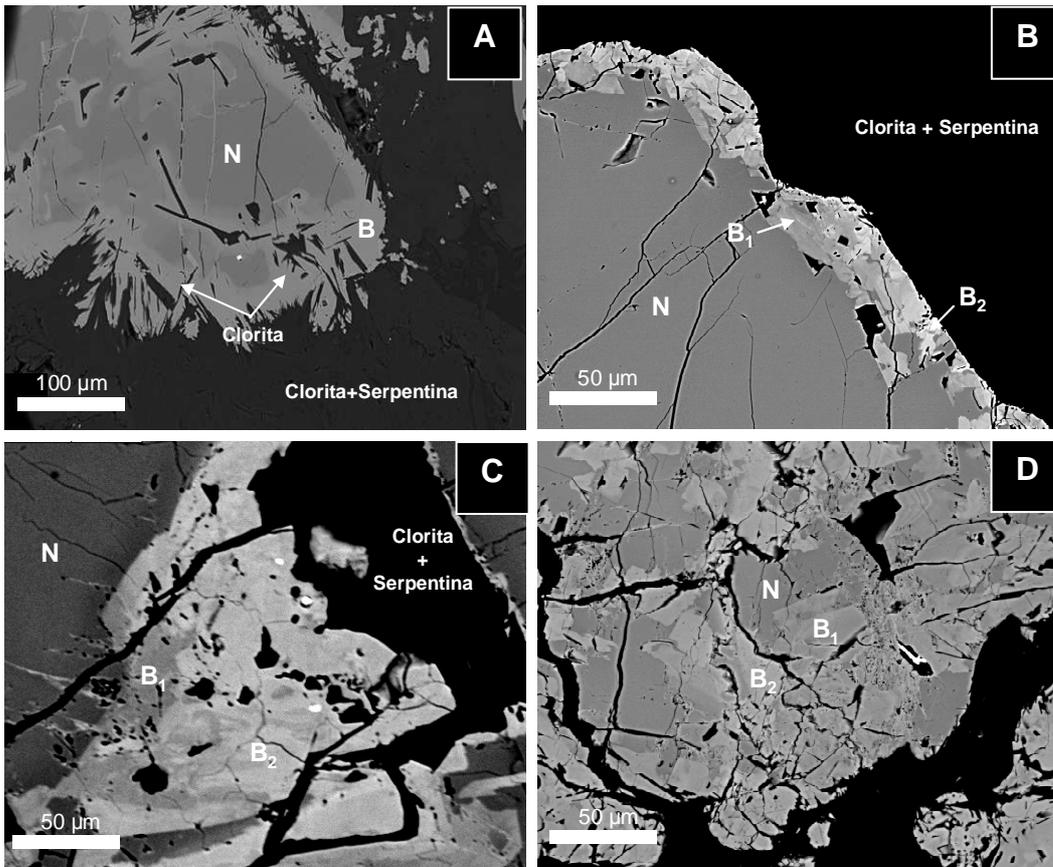


**Figura 6.6.** Imágenes de diferentes texturas de las cromititas. **A.** Filoncillo de cromitita masiva en la dunita encajante del Indicio D3. **B.** Zona de cromitita semimasiva del Indicio D3. **C.** Cromita diseminada en el borde del cuerpo de cromita del Indicio D1. **D.** Filoncillos de cromitita diseminada del Indicio D7.

Las cromititas masivas (>80% en volumen de cromita) están formadas por agregados de cromita de grano grueso (hasta 1.5 cm de diámetro). Las cromititas semimasivas y diseminadas (30-80% volumen de cromita) están formadas por cristales de cromita de menor tamaño (inferior a 1 cm de diámetro). En este último caso, los granos de cromita, ocasionalmente están orientados y gradan hacia texturas más masivas, aumentando el contenido de cromita.

La alteración varía entre los diferentes cuerpos y dentro de un mismo cuerpo mineral. El grado de alteración depende de la relación cromita/silicato y, en menor medida del tamaño del cuerpo de cromita. Así por ejemplo, las cromititas masivas que forman los cuerpos de mayor tamaño (D3, D4 y D8) están menos alteradas que las cromitas diseminadas y semimasivas de los cuerpos de mediano y pequeño tamaño (D1, D2, D5, D6, D7 y D9). Como consecuencia, se observa que, el grado de alteración, por lo general, es mayor hacia las zonas externas de los cuerpos.

A escala microscópica, se observa que, los cristales de cromita están fracturados y muchos de ellos desarrollan zonaciones. El patrón de zonación más común es el concéntrico, avanzando desde las zonas de borde y fracturas abiertas de los granos hacia el centro de los mismos (Figura 6.7A). Las cromitas de los indicios D1 y D9 desarrollan bordes de alteración caracterizados por dos zonas ópticamente diferentes (Figuras 6.7B-C). No obstante, se reconocen también cristales con zonaciones irregulares con parches de zonas alteradas y parches de zonas inalteradas (Figura 6.7D). Los núcleos de los cristales de cromita tienen formas redondeadas y el contacto con los bordes de alteración es muy neto. En ocasiones, en las zonas más externas de los bordes de alteración desarrollan texturas porosas y contienen gran cantidad de silicatos secundarios tales como serpentina y clorita (Figuras. 6.7C-D).



**Figura 6.7** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski. **A.** Cristal de cromita del Indicio D2 concéntricamente zonado, con una zona central oscura (núcleo, N) y una zona de alteración más externa y de tonalidad más clara (borde, B). Nótese que las inclusiones de clorita se asocian a esta última zona de alteración. **B.** Cristal de cromita zonado del Indicio D1 mostrando un margen de alteración formado por dos zonas ópticamente diferenciadas (B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>). **C.** Ejemplo similar al anterior, mostrando el núcleo inalterado (N) y los dos bordes de alteración B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>. Los puntos más brillantes son inclusiones de sulfuros de metales base (pentlandita). **D.** Zonación irregular en un cristal de cromita del Indicio D1.

La matriz intergranular de las cromititas está formada por lizardita parcialmente reemplaza por antigorita, junto con clorita, talco y carbonatos. La clorita forma agregados con serpentina o (en las cromititas diseminadas) aureolas en torno a los cristales de cromita. En las cromititas diseminadas, los piroxenos además de estar reemplazados parcialmente por serpentina, lo están

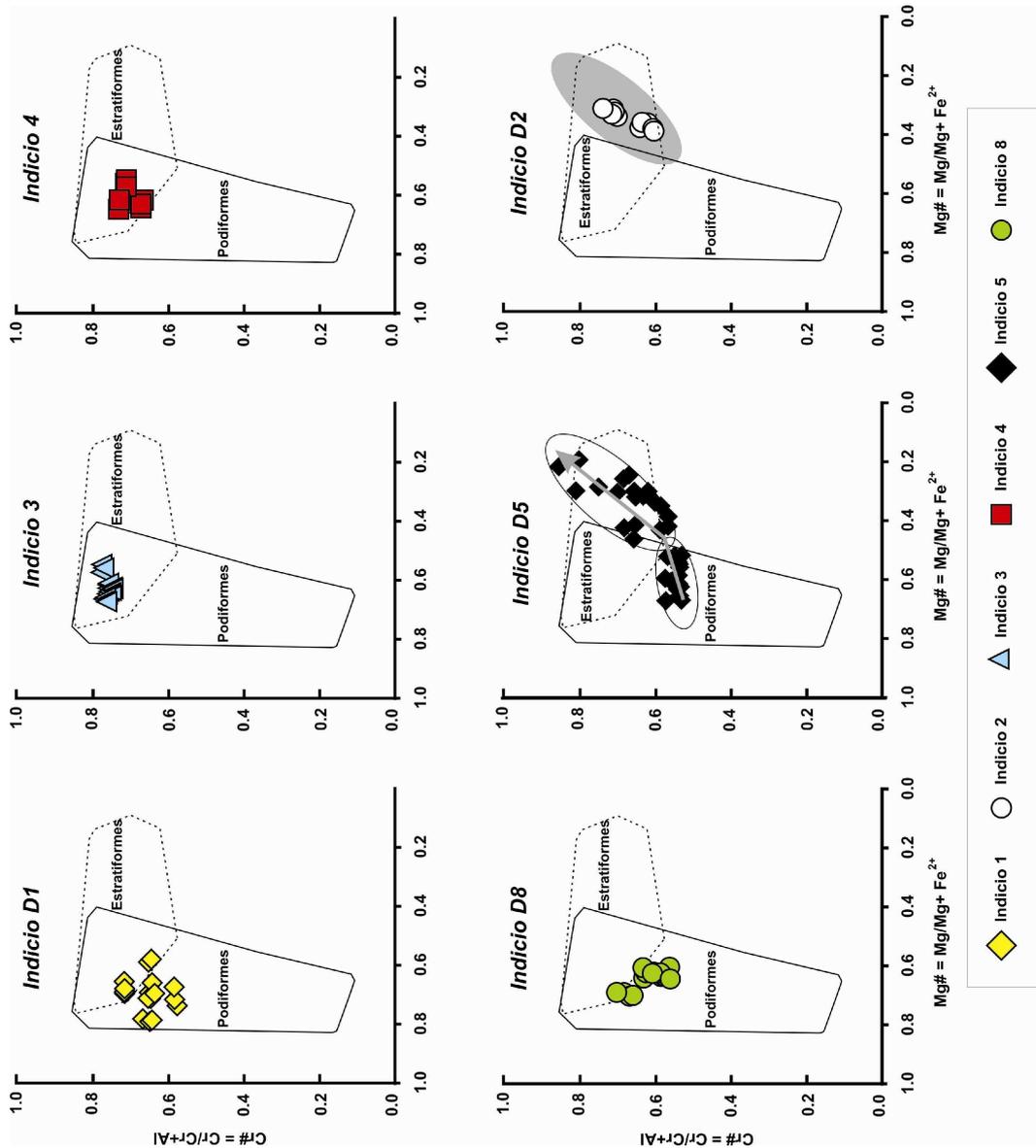
también por talco. Los carbonatos se encuentran en forma de venas muy finas (inferiores a 1 cm de potencia) que cortan tanto a los cristales de cromita como a la matriz intersticial serpentizada entre granos de cromita. Así mismo, en la matriz silicatada también se reconocen cantidades pequeñas de magnetita y brucita.

#### 6.2.2.2. Composición química de la cromita

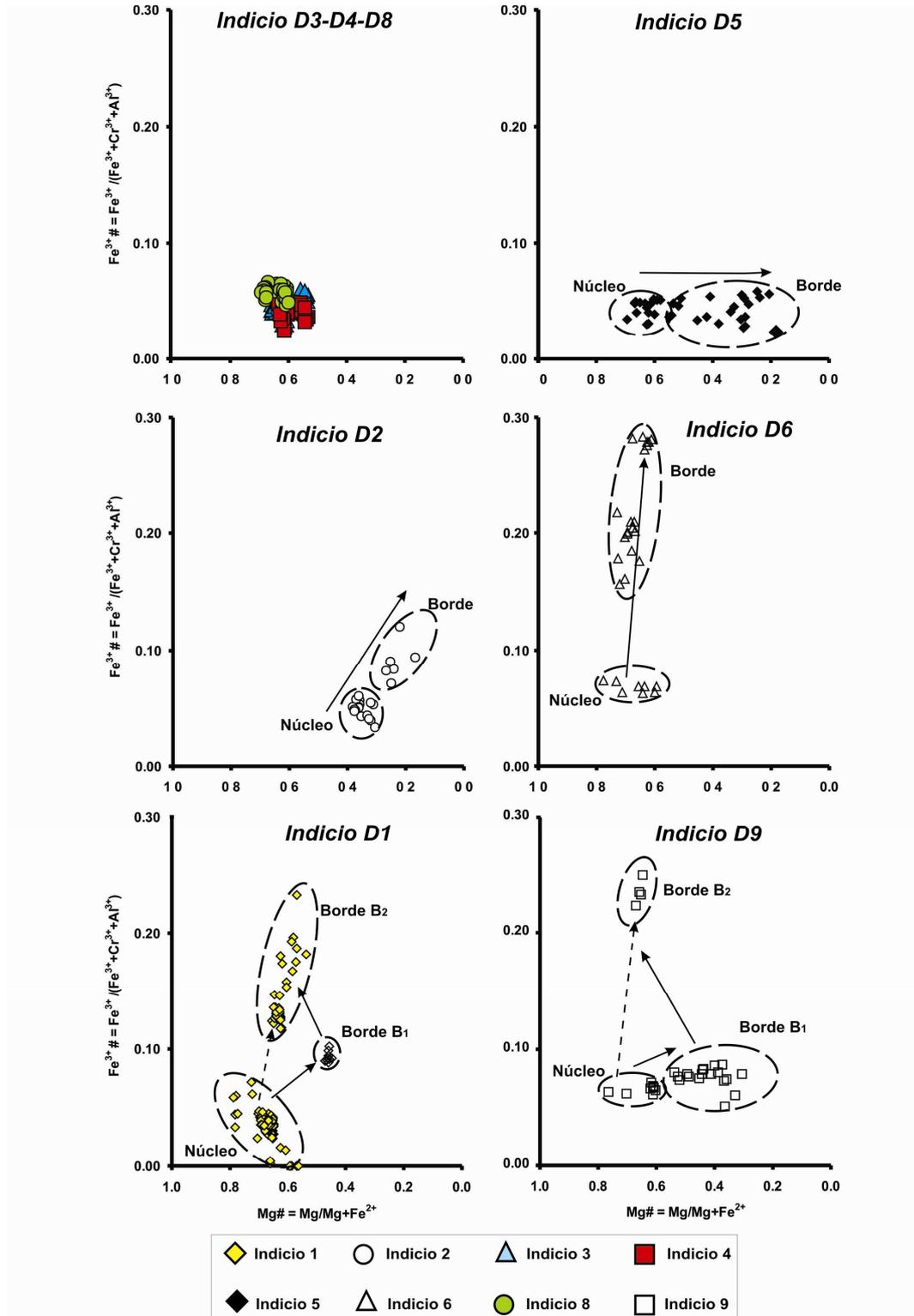
Aunque la mayoría de los cristales de cromita están zonados, y muestran variaciones de la composición desde los núcleos a los bordes de grano, las que forman las cromititas masivas de los indicios D3, D4 y D8 no muestran ninguna variación en la composición a lo largo de los granos. La composición química de estas últimas cromitas, está limitada, en cuanto a los elementos mayores, por valores del #Cr entre 0.53 y 0.77 (esto supone una variación del contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de entre 33.15% y 57.61 % en peso, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de entre 10.49% y 12.56% en peso) y del #Mg entre 0.53 y 0.69. En la gráfica #Cr frente a #Mg, estas composiciones quedan representadas en el campo de las cromitas podiformes (ofiolíticas) (Figura 6.8). Mientras el #Mg prácticamente no varía entre los tres cuerpos de cromita, el #Cr aumenta desde los indicios D8 y D4 hasta el D3.

En las cromitas de los Indicios D1 y D5, se preservan composiciones similares las de las cromitas inalteradas de los Indicios D8, D4 y D3 (Figura 6.8). Los núcleos de las cromitas del Indicio D1 muestran rangos de variación de #Cr (entre 0.57 y 0.71) relativamente amplios, y representan los mayores valores de #Mg (hasta 0.78), de entre todas las cromitas estudiadas. Por el contrario, las cromitas que forman el Indicio D5 tienen #Mg similar al de las cromititas inalteradas de los Indicios D3, D4 y D8 (entre 0.51 y 0.67), pero el menor #Cr (entre 0.53 y 0.57). Estas últimas cromititas muestran variaciones importantes de la composición desde los núcleos hacia los bordes de grano (Figura 6.7). Tales variaciones están caracterizadas por un fuerte incremento de los contenidos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y FeO (el #Cr varía entre 0.53 y 0.85, y el #Mg entre 0.85 y 0.18) sin variación alguna del contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 6.8, 6.9 y 6.10). Los núcleos de las cromitas que forman las cromititas del Indicio D2 muestran una composición muy heterogénea, caracterizada por presentar importantes variaciones tanto del #Cr como del #Mg (entre 0.60 y 0.74, y entre 0.31 y 0.38, respectivamente). Estas composiciones son similares a las de los bordes de alteración de las cromitas del Indicio D5.

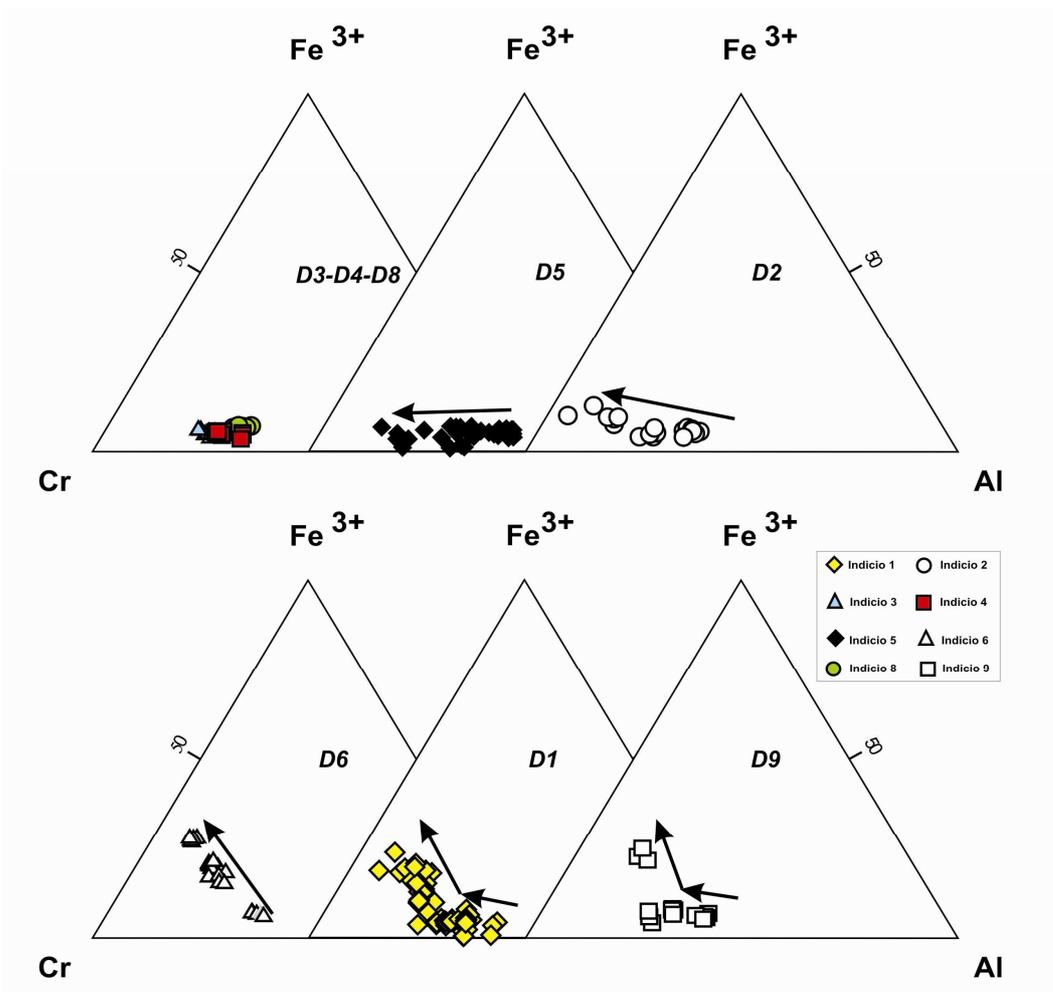
Las cromitas que forman las cromititas semimasivas y diseminadas de los Indicios D1, D2, D6 y D9 muestran variaciones de composición, desde los núcleos a los bordes de grano, caracterizadas por fuertes variaciones del  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 6.9). En esta figura se observa la ausencia de enriquecimiento en  $\text{Fe}^{3+}$ , desde los núcleos hacia los bordes de grano, en las cromitas de los Indicios D3, D4, D8 y D5, así como la clara tendencia al aumento de este ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en los otros cuerpos de cromitita estudiados. En las cromitas del Indicio D2, el enriquecimiento en  $\text{Fe}^{3+}$  hacia los bordes de grano (el  $\text{Fe}^{3+}$  varía entre 0.03 y 0.12) está acompañado por un suave incremento del contenido de FeO (el #Mg varía entre 0.38 y 0.17) (Figura 6.8) y un fuerte enriquecimiento en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (el #Cr varía entre 0.81 y 0.94) (Figura 6.8). En las cromitas del Indicio D6, el enriquecimiento en  $\text{Fe}^{3+}$  hacia los bordes de los granos (el  $\text{Fe}^{3+}$  varía entre 0.06 y 0.28) tiene lugar sin variación significativa de los contenidos de FeO o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero sí asociado a una fuerte pérdida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figuras 6.9 y 6.10).



**Figura 6.8.** Composición de las cromitas inalteradas (menos del 5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en diagramas  $\#Cr$  ( $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$ ) frente a  $\#Mg$  ( $\#Mg = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ). Se representan también, por comparación, los campos composicionales de las cromitas de los yacimientos de cromita podiformes y estratiformes de Irvine (1967). Las flechas indican la variación de la composición de la cromita, desde los núcleos a los bordes de grano, en el Indicio D5. El campo gris representado en el diagrama del Indicio D2 corresponde a la composición de los bordes de grano del Indicio D5.



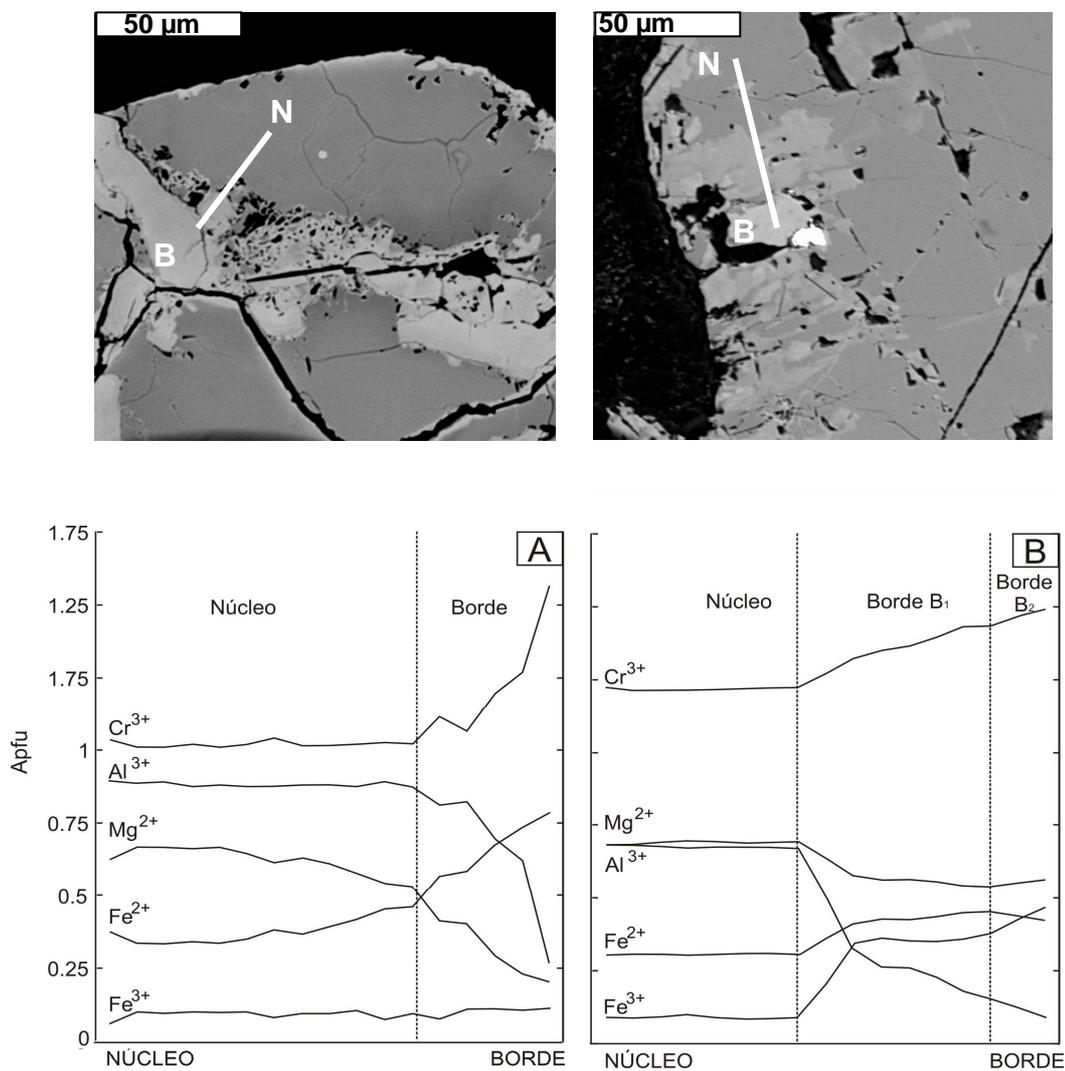
**Figura 6.9.** Principales variaciones composicionales del  $\#Fe^{3+}$  [ $\#Fe^{3+} = Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Cr^{3+} + Al^{3+})$ ] y  $\#Mg$  [ $\#Mg = Mg / (Mg + Fe^{2+})$ ] en las cromitas de los indicios estudiados. Las flechas con líneas discontinuas sugieren que, localmente, los bordes tipo B<sub>2</sub> pueden desarrollarse a partir de núcleos inalterados.



**Figura 6.10.** Variaciones de las composiciones químicas de las cromitas estudiadas en términos de sus contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Indicio D1: rombos amarillos, Indicio D2: círculos blancos, Indicio D3: triángulos azules, Indicio D4: cuadrados rojos, Indicio D5: rombos negros, Indicio D6: triángulos blancos, Indicio D8: círculos verdes, Indicio D9: cuadrados blancos.

La cromita que forman los cuerpos D1 y D9 muestran patrones de alteración mucho más complejos que los de las cromitas del resto de indicios estudiados. Los bordes de alteración están compuestos, en gran número de ocasiones, por dos zonas de alteración diferentes (bordes  $B_1$  y  $B_2$ ), los cuales rodean de manera irregular las zonas centrales (núcleos inalterados o muy ligeramente alterados) de los cristales (Figuras 6.7B-C; 6.9 y 6.10). La composición de los núcleos de cromita en el Indicio D1 queda representada en el diagrama gráfico  $\#Fe^{3+}$  frente a  $\#Mg$  (Figura 6.9) a lo largo de un campo elongado, el cual sugiere una tendencia de variación composicional caracterizada por un ligero incremento del contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el  $\#Fe^{3+}$  varía entre 0 y 0.08) y un empobrecimiento significativo en  $\text{FeO}$  (el  $\#Mg$  varía entre 0.56 y 0.79). El borde  $B_1$  se forma alrededor de los núcleos y se diferencia de éstos por presentar un suave incremento en el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el  $\#Fe^{3+}$  varía entre 0.09 y 0.10), y un importante incremento del contenido de  $\text{FeO}$  (el  $\#Mg$  varía entre 0.47 y 0.45) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (el  $\#Cr$  aumenta desde 0.71 hasta 0.77) (Figuras 6.9 y 6.10). El borde  $B_2$  (no siempre presente) se forma entorno al borde  $B_1$  (la tendencia de variación de la composición se representa por una flecha con línea continua en la Figura 6.9) u, ocasionalmente, entorno a los núcleos de los granos (esta tendencia de variación de la composición se representa por una flecha con línea discontinua

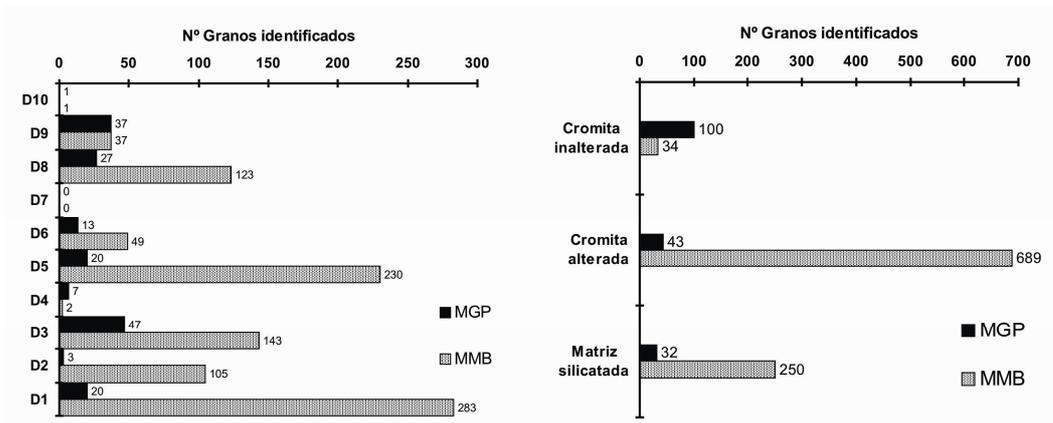
en la Figura 6.9). La formación de este último borde de alteración implica un fuerte incremento en el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el  $\#\text{Fe}^{3+}$  alcanza un valor de 0.23) emparejado por una disminución en el contenido de  $\text{FeO}$  (el  $\#\text{Mg}$  varía entre 0.78 y 0.46) y una disminución muy significativa del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (el  $\#\text{Cr}$  varía entre 0.64 y 0.91). Las tendencias de variación de la composición, en las diferentes zonas de alteración de las cromitas del Indicio D9 son las mismas que las que se observan en el Indicio D1, exceptuando el hecho de que la composición de los núcleos de estas últimas cromitas es mucho más homogénea. Los mayores contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en estas cromitas son comparables a las zonas mas enriquecidas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del campo definido para los núcleos de las cromitas del Indicio D1 (Figura. 6.10). Algunos de las tendencias de variaciones composicionales se ilustran en la Figuras 6.10 y 6.11.



**Figura 6.11.** Variaciones en los contenidos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [representados en átomos por fórmula unidad (apfu)] del centro al borde de granos de cromita seleccionados. **A.** Cristal de cromita del Indicio D5, mostrando la tendencia de enriquecimiento en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , así como la pérdida de  $\text{Mg}$  y  $\text{Al}^{3+}$  de centro a borde del grano. **B.** Cristal de cromita del Indicio D1, mostrando un núcleo inalterado, y un margen alterado compuesto por dos zonas o bordes de alteración diferentes. El borde  $\text{B}_1$  se caracteriza por presentar un incremento en los contenidos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  con pérdida de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . El borde  $\text{B}_2$  se caracteriza por presentar un incremento en  $\text{Fe}^{3+}$  acompañado por una disminución del  $\text{Fe}^{2+}$  y con disminuciones de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ .

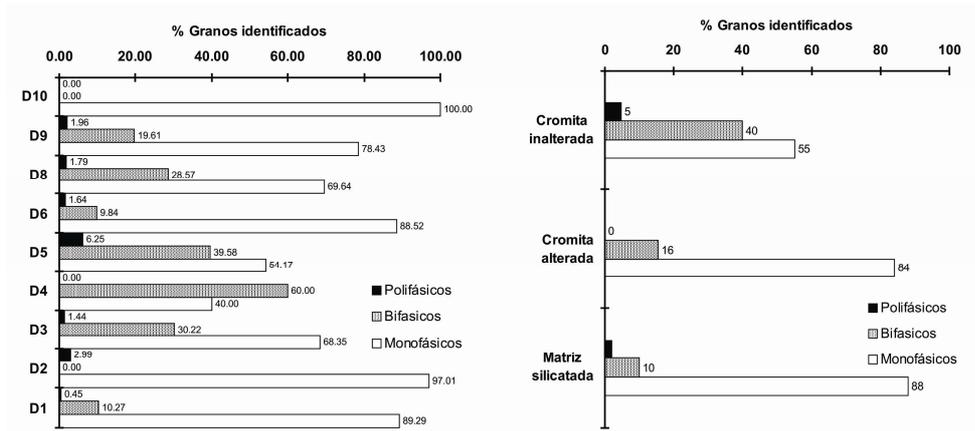
### 6.3 INCLUSIONES METÁLICAS EN LAS CROMITITAS

Se han identificado un total de 1148 granos individuales de inclusiones metálicas en las cromititas de los diez indicios y minas estudiadas: 175 MGP y 973 MMB. La distribución de estas inclusiones es heterogénea (Figura 6.12). Los indicios que contienen mayor número de inclusiones son el D1 (303 granos: 283 MMB y 20 MGP) y el D5 (250 granos: 230 MMB y 20 MGP), seguidos por el Indicio D3 (190 granos: 143 MMB y 47 MGP), el D8 (150 granos: 123 MMB y 27 MGP), el D2 (108 granos: 105 MMB y 3 MGP), el D9, (74 granos: 37 PGM y 37 MMB) el D6 (62 granos: 49 MMB y 13 MGP) y el D4 (9 granos: 7 MGP y 2 MMB). El indicio que contiene el menor número de inclusiones es el Indicio D10 (3 granos: 1 MGP y 1 MMB), mientras que en el Indicio D7 no se ha reconocido ninguna inclusión metálica (Figura 6.12). Estas inclusiones metálicas se localizan en tres posiciones texturales: 1) en la cromita inalterada, 2) en los bordes alterados de la cromita, 3) en la matriz silicatada. Sin embargo, las proporciones de las inclusiones metálicas entre las diferentes posiciones varían: 732 granos están en la cromita alterada (689 MMB y 43 MGP), 282 en la matriz silicatada (250 MMB y 32 MGP) y 134 en la cromita inalterada (100 MGP y 34 MGP) (Figura 6.12).



**Figura 6.12.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas en cada uno de los indicios de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski. D1: Indicio 1, D2: Indicio 2, D3: Indicio 3, D4: Indicio 4, D5: Indicio 5, D6: Indicio 6, D7: Indicio 7, D8: Indicio 8, D9: Indicio 9, D10: Indicio 10.

Las inclusiones se encuentran en forma de granos monofásicos o formando agregados compuestos de varios granos individuales de MGP, MMB, o MGP con MMB y/o silicatos. La distribución entre los diferentes indicios y posiciones texturales es también diferente. La mayoría de las inclusiones se encuentran formando granos monofásicos (Figura 6.13). Sólo en el caso del Indicio D4, la proporción de agregados compuestos supera a la de granos monofásicos (60% y 40% respectivamente) (Figura 6.13). La diferencia de la proporción de granos aislados en la matriz silicatada y la cromita alterada es muy amplia (88% y 84% respectivamente), comparativamente con la que se encuentra en la cromita inalterada (55%) (Figura 6.13). Así mismo, considerando solo los agregados compuestos, en todas las posiciones texturales, la mayoría son bifásicos.

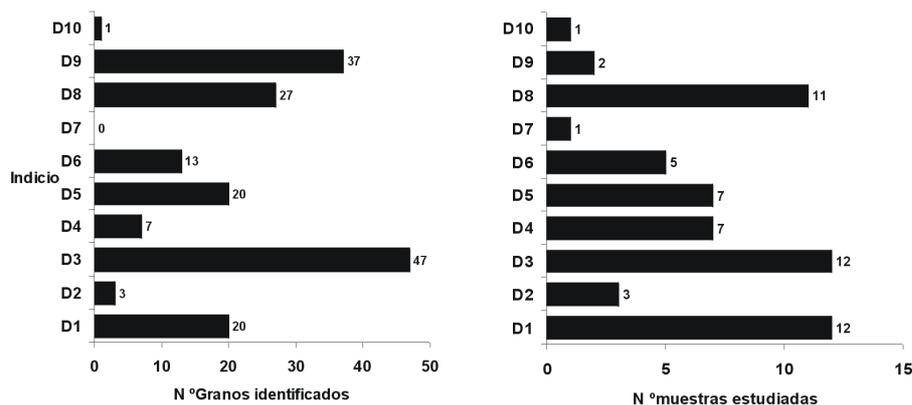


**Figura 6.13.** Histogramas mostrando la distribución de las inclusiones metálicas monofásicas, bifásicas y polifásicas en cada uno de los indicios de cromita estudiados y en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi. D1: Indicio 1, D2: Indicio 2, D3: Indicio 3, D4: Indicio 4, D5: Indicio 5, D6: Indicio 6, D7: Indicio 7, D8: Indicio 8, D9: Indicio 9, D10: Indicio 10.

### 6.3.1. *Minerales del grupo del platino*

#### 6.3.1.1. *Distribución de los minerales del grupo del platino*

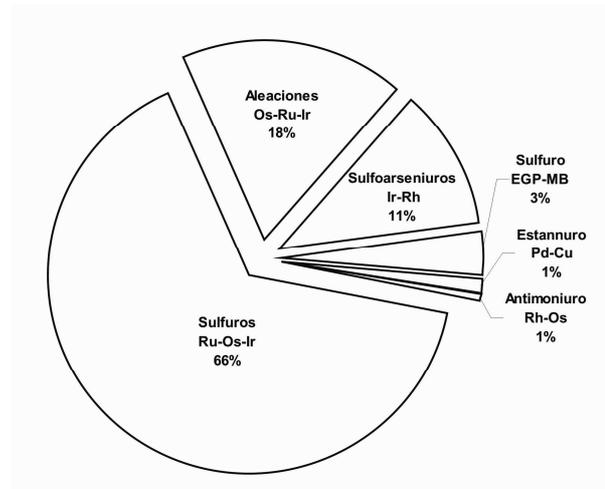
Los MGP se distribuyen muy heterogéneamente (Figura 6.14). Sólo se han reconocido en 35 de las 64 muestras estudiadas. El indicio que contiene el mayor número de MGP, es el D3 (47 granos en 12 muestras), aunque las muestras más ricas en MGP son las dos procedentes del D9 (37 granos). Los indicios más pobres son el D10 (se ha reconocido un solo grano) y el D7, donde no se identificó ningún MGP.



**Figura 6.14.** Comparación entre el número de granos de MGP identificados y el número de muestras estudiadas en cada uno de los indicios de cromita. D1: Indicio 1, D2: Indicio 2, D3: Indicio 3, D4: Indicio 4, D5: Indicio 5, D6: Indicio 6, D7: Indicio 7, D8: Indicio 8, D9: Indicio 9, D10: Indicio 10.

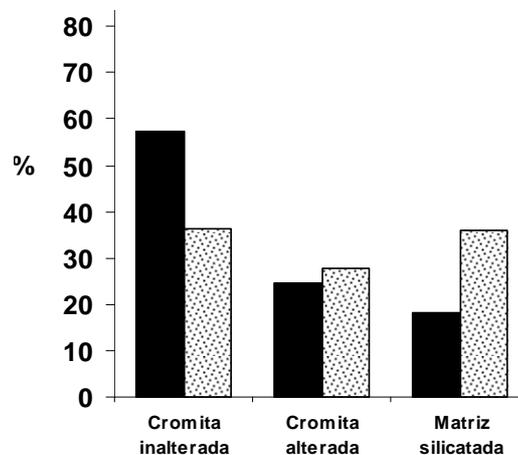
La asociación de minerales del grupo del platino está dominada por minerales de Ru-Os-Ir. Estos son en su mayoría sulfuros de Ru-Os-Ir (66%) y aleaciones de Os-Ru-Ir (18%), sulfoarseniuros de Ir-Rh (11%), lo cuales están

seguidos en orden de abundancia por sulfuros de EGP y MB (3%), un estannuro de Pd y Cu (1%), y un antimoniuro que contiene Rh y Os (1%) (Figura 6.15).



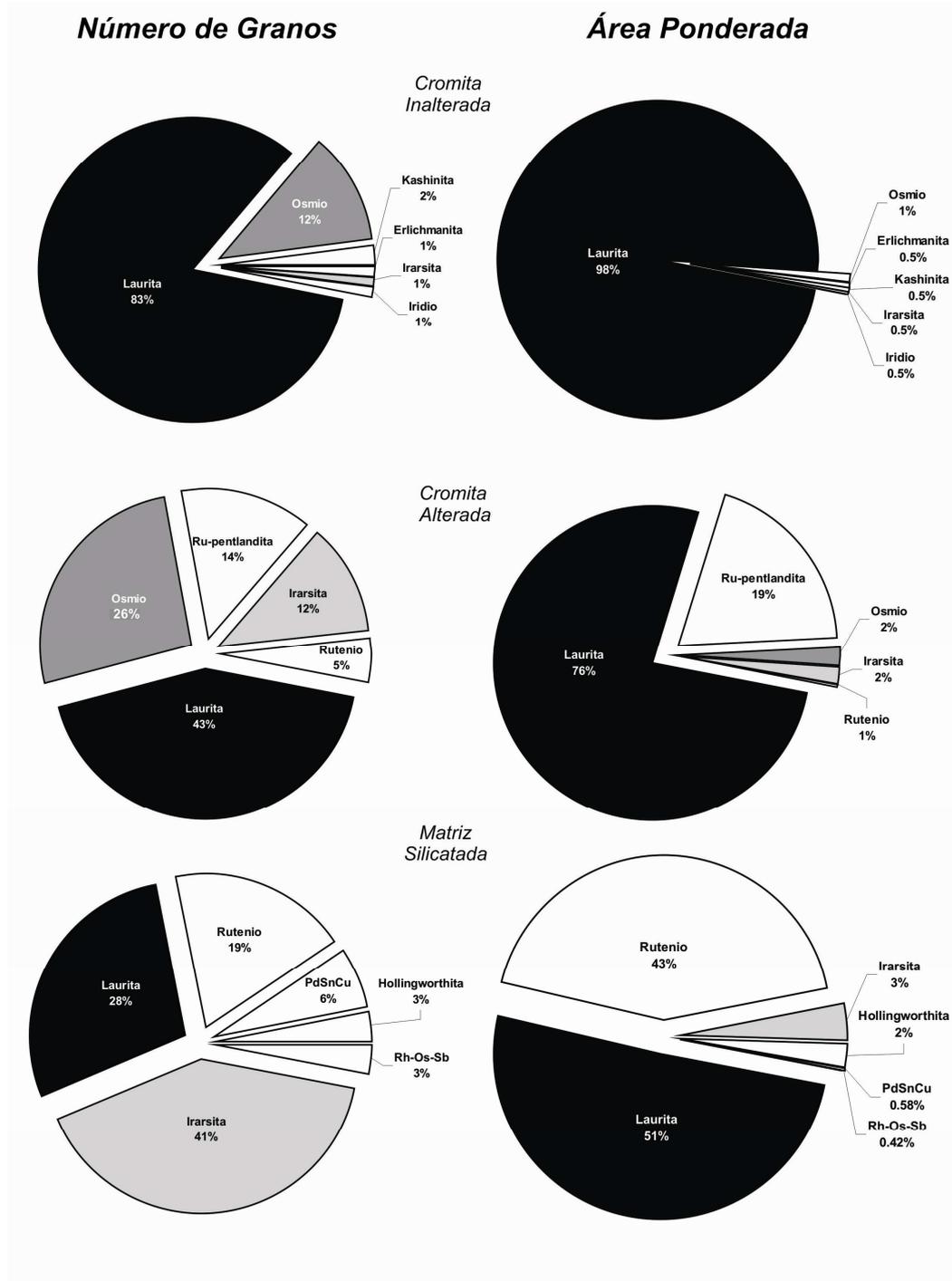
**Figura 6.15.** Proporciones de los diferentes grupos de MGP en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi.

El 57% de los MGP se encuentran en la cromita inalterada, el 25% se localizan en la cromita alterada, y el 18% restante lo hacen en la matriz silicatada (Figura 6.16). El porcentaje de área de MGP en la cromita inalterada y en la matriz silicatada es el mismo (36%), mientras que en la cromita alterada desciende hasta un 28%. Si sólo se consideran las proporciones obtenidas a partir del número de granos, se observa una disminución de los contenidos de MGP desde la cromita fresca a la cromita alterada y a la matriz silicatada. Por el contrario, si se consideran las proporciones obtenidas a partir del área ponderada, se observa que el menor contenido de MGP está en la cromita alterada, mientras que en la cromita inalterada y en la matriz silicatada la riqueza de MGP es prácticamente la misma. Esto sugiere, por un lado, que el número de granos en la matriz silicatada se compensa por el mayor tamaño de los mismos y, por otro, que el tamaño de los granos en la cromita inalterada tiende a ser muy pequeño.



**Figura 6.16.** Porcentajes de MGP identificados en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi. *Negro*: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

El desfase entre las proporciones relativas obtenidas con uno y otro parámetro se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada especie mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 6.17). Esta gráfica muestra el predominio absoluto de la laurita en la cromita inalterada y, en menor medida, en las otras dos posiciones texturales.



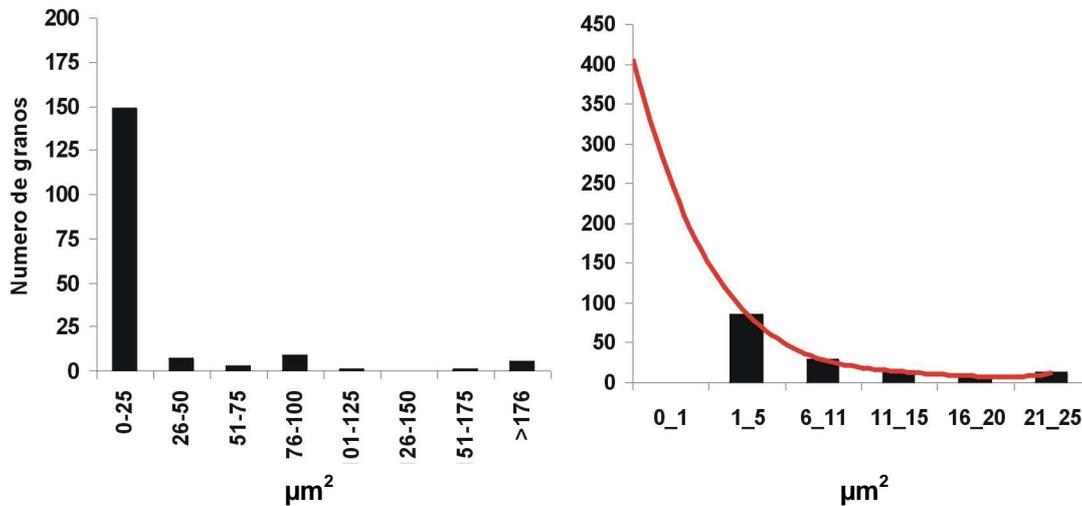
**Figura 6.17.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MGP en cada una de las posiciones texturales en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsí.

6.3.1.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales del grupo del platino

La distribución de los tamaños de grano de los MGP es muy heterogénea. Si se consideran las áreas absolutas agrupadas en intervalos de clase de igual recorrido, se observa que aproximadamente el 85 % de los MGP identificados se agrupan en el intervalo que va desde 1  $\mu\text{m}^2$  hasta 25  $\mu\text{m}^2$  (Tabla 6.1; Figura 6.18). En menor proporción los tamaños de los granos se agrupan en los intervalos que van desde 76  $\mu\text{m}^2$  hasta 100  $\mu\text{m}^2$ , y desde 26  $\mu\text{m}^2$  hasta 50  $\mu\text{m}^2$  (Tabla 6.1; Figura 6.18).

**Tabla 6.1.** Distribución de los tamaños de los MGP en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta matriz silicatada	Frec. Absoluta	Frec. Relativa
1-25	90	36	23	149	85.14
26-50	2	4	1	7	4.00
51-75	1	2		3	1.71
76-100	3	1	5	9	5.14
101-125		1		1	0.57
126-150				0	0.00
151-175		1		1	0.57
>176			5	5	2.86



**Figura 6.18.** Distribución de los tamaños de grano de los MGP en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi.

Si se realiza un cambio de escala en el intervalo de tamaños de grano inferior a los 25  $\mu\text{m}^2$ , se observa una tendencia de disminución de la frecuencia conforme aumenta el tamaño de grano. Esta distribución de los tamaños de grano define una curva polinomial decreciente (Figura 6.18). La extrapolación de esta curva a valores inferiores a 1  $\mu\text{m}^2$  predice, de nuevo, que deben de existir gran cantidad de granos no identificados cuyo tamaño es inferior a 1  $\mu\text{m}^2$ . Como se observa en la Tabla 6.2 hay un aumento progresivo del tamaño de los granos desde la cromita inalterada hasta la matriz silicatada. Los valores del Coeficiente

de Variación de Pearson nos indican que la distribución de los tamaños de grano en las tres posiciones texturales es igualmente homogénea, y por tanto pueden ser comparadas unas con otras.

**Tabla 6.2.** Distribución de los tamaños medios de los MGP y valores de la desviación estándar y del Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de los tamaños en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	24.42	37.10	126.89
Desv. estándar	28.10	42.59	174.59
Cv Pearson	1.15	1.15	1.38

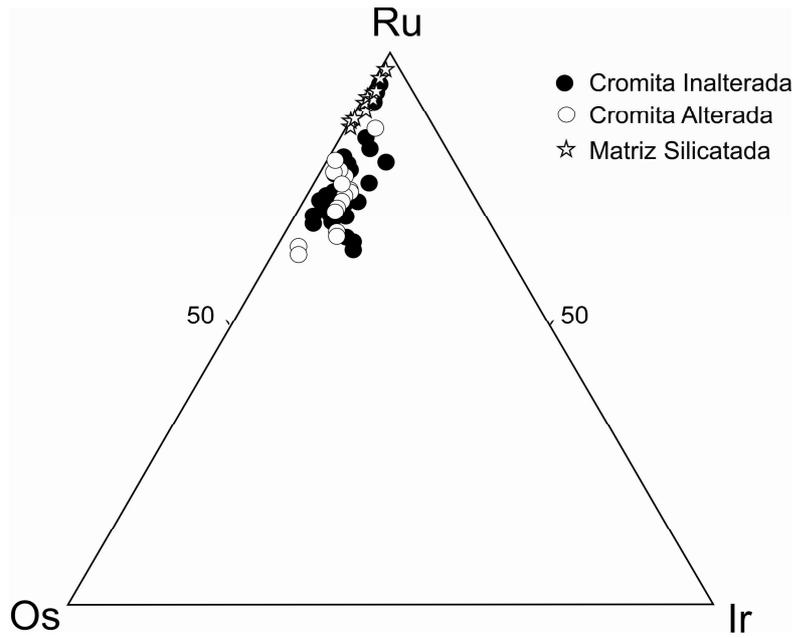
### 6.3.1.3. Sulfuros de Ru-Os-Ir

Los sulfuros de Ru-Os-Ir están representados por los minerales de la serie de solución sólida laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ) y por un sulfuro de Ir.

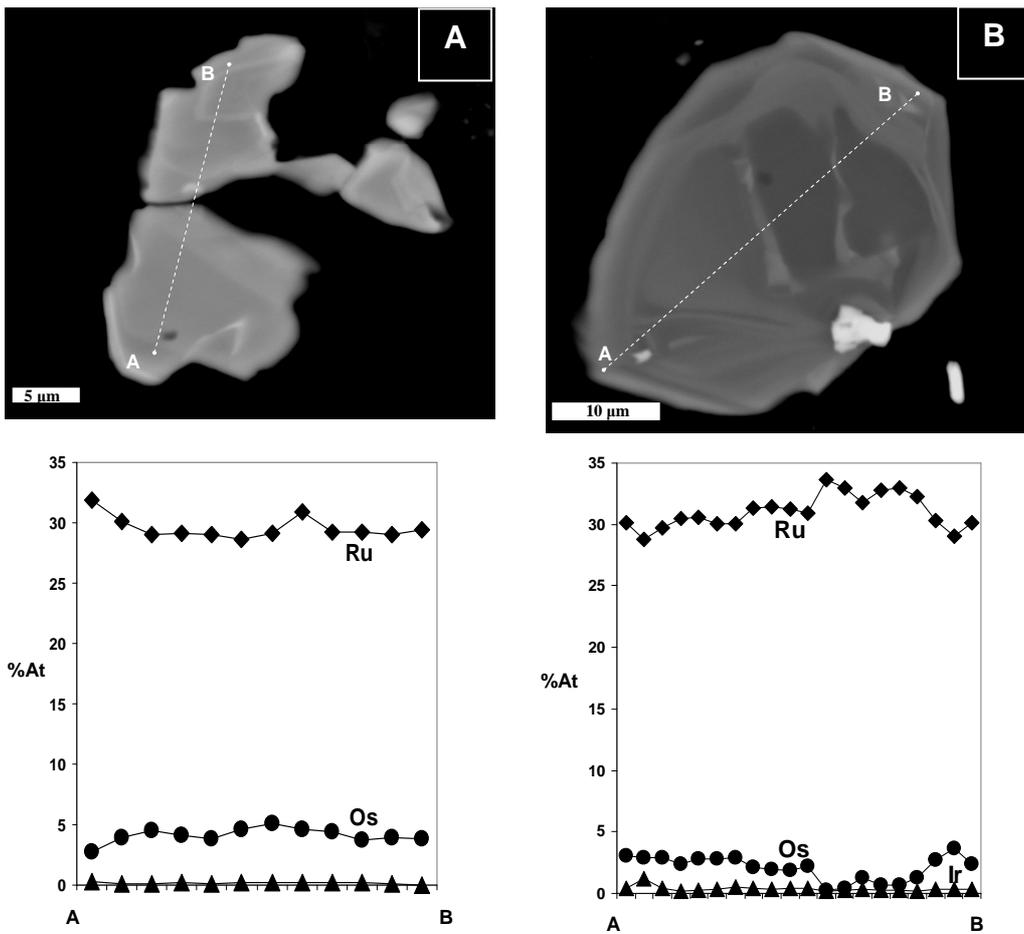
La laurita es el MGP más frecuente (~63% de todos los MGP identificados) y el que supone la mayor proporción de área de MGP (~75% del área total de los MGP en las cromitas). Representa el 83% de los MGP en la cromita inalterada, el 43% de los que están en la cromita alterada y el 28% de los que están en la matriz silicatada. Asimismo, representa el 98% del área de los MGP en la cromita inalterada, el 76% de los que se encuentran en la cromita alterada y el 51% de los que están en la matriz silicatada (Figura 6.17).

La composición de la laurita, en *apfu*, en la cromita inalterada varía entre  $(\text{Ru}_{0.69}\text{Os}_{0.27}\text{Ir}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Rh}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}$  y  $(\text{Ru}_{0.96}\text{Os}_{0.05}\text{Ir}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.01})_{1.06}(\text{S}_{1.90}\text{As}_{0.04})_{1.94}$ . La relación Ru/(Ru+Os) varía entre 0.72 y 0.95. El contenido de Ir es inferior al 11% en peso y el de Rh al 0.72% en peso. El As se ha detectado en cantidades significativas (hasta un 1.67% en peso). El Pt se encuentra en bajas proporciones (menos del 0.19% en peso). Algunos de los granos reconocidos en esta posición muestran variación composicional del núcleo al borde del grano (véase Capítulo 3). La laurita incluida en la cromita alterada muestra cierto grado de desulfurización; su composición oscila entre  $(\text{Ru}_{0.62}\text{Os}_{0.31}\text{Fe}_{0.12}\text{Ir}_{0.03}\text{Rh}_{0.01})_{1.10}\text{S}_{1.90}$  y  $(\text{Ru}_{0.85}\text{Os}_{0.19}\text{Fe}_{0.02}\text{Ir}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{1.08}\text{S}_{1.92}$ . El contenido de Ir alcanza hasta un 7.76% en peso y el de Rh es inferior al 1% en peso. El As también se detecta en los análisis (hasta un 0.29% en peso). La composición de la laurita presente en la matriz silicatada oscila entre  $(\text{Ru}_{0.88}\text{Os}_{0.13}\text{Ir}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{1.02}(\text{S}_{1.97}\text{As}_{0.01})_{1.98}$  y  $(\text{Ru}_{0.99}\text{Os}_{0.02}\text{Ir}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}$ . El contenido de Ir es notablemente inferior (menos de un 1.72% en peso) y el de Rh no supera el 0.29% en peso. El As también se detecta (menos de un 0.59% en peso) y el Pt está en muy bajas proporciones (menos del 0.03% en peso).

Además de los granos zonados incluidos en la cromita inalterada, se han reconocido otros dos granos zonados en la matriz silicatada. Ambos granos muestran un patrón de zonación muy complejo con una variación muy irregular de los contenidos tanto de Ru como de Os y, en menor medida Ir. Sólo en uno de los granos se obtuvieron análisis cuantitativos de calidad (Figura 6.20).



**Figura 6.19.** Composición (en porcentaje atómico) de los sulfuros de la serie laurita ( $\text{RuS}_2$ )-erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ) presentes en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski.



**Figura 6.20.** Perfiles composicionales de los cristales de laurita zonados incluidos en la matriz silicatada, mostrando las variaciones (en porcentaje atómico) de Ru, Os e Ir a lo largo de los granos.

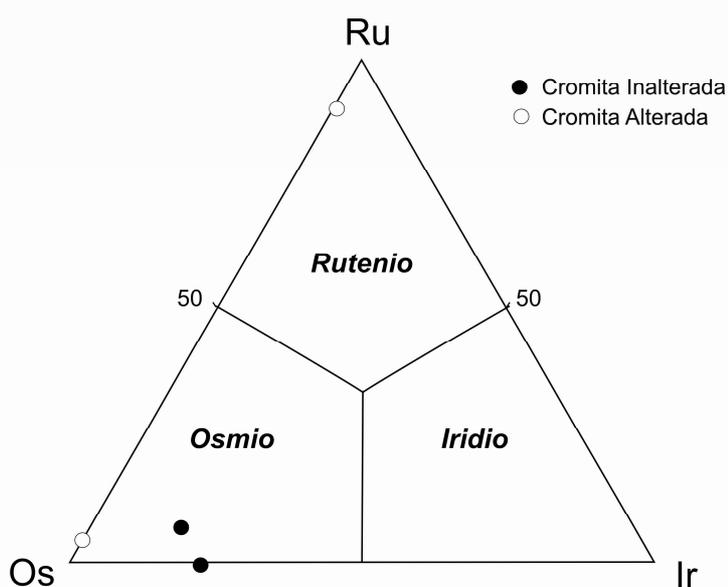
La *erlichmanita* es un MGP minoritario que solo se encuentra en la cromita inalterada donde representa un 1% de los granos y un 0.5% del área. La *erlichmanita* se analizó solo de forma semicuantitativa.

Se ha identificado un sulfuro de Ir (supone un 1% de los granos de los MGP en las cromitas). Este mineral se localiza exclusivamente en la cromita inalterada (2% de los MGP y 0.5% del área total de los MGP en la posición textural) (Figura 6.17). Debido al reducido tamaño de este grano solo se pudo analizar de manera cualitativa. Las proporciones de Ir y S se aproximan a las de la *kashinita* ( $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ).

#### 6.3.1.4. Aleaciones de Ru-Os-Ir

Se diferencian tres tipos de aleaciones de Ru-Os-Ir: 1) el osmio, con menores cantidades de Ir y Os, y 2) el rutenio, con cantidades menores de Os e Ir, y 3) el iridio, este último analizado solo de manera cualitativa.

El *osmio* es el segundo MGP en orden de abundancia después de la laurita (13% de los MGP identificados). Supone aproximadamente el 12% de los MGP incluidos en la cromita inalterada y el 26% de los que se encuentran en la cromita alterada. Asimismo, representa el 1% del área de los MGP incluidos en la cromita inalterada y 2% de los que se encuentran en la cromita alterada. Sólo se han analizado cuantitativamente dos de los granos reconocidos. En la cromita inalterada la composición del cristal de osmio asociado a un grano de laurita es  $\text{Os}_{0.77}\text{Ir}_{0.10}\text{Ru}_{0.07}$ . El otro cristal de osmio analizado tiene un tamaño muy reducido y los análisis muestran contaminación por los efectos de fluorescencia de otra laurita adyacente. La composición estimada para esta aleación, una vez corregidos tales efectos es  $\text{Os}_{0.77}\text{Ir}_{0.23}$ . En la cromita alterada se ha analizado solo un grano asociado a un cristal de rutenio pentlandita. Este también muestra contaminación. La composición estimada, una vez corregidos tal contaminación es  $\text{Os}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}$ .



**Figura 6.21.** Composición (en porcentaje atómico) de las aleaciones de Ru-Os-Ir presentes en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirts.

El *rutenio* (5% de los granos y 16% del área de los MGP), se encuentra exclusivamente en la cromita alterada (donde representa un 5% de los granos y un 1% del área de los MGP) y en la matriz silicatada (donde representa un 19% de los granos y un 43% del área de los MGP). Debido al reducido tamaño de los granos solo se ha podido analizar uno de ellos. Los análisis de este grano están influenciados por la composición de la laurita adyacente. La composición del grano una vez realizadas las correcciones oportunas es  $\text{Ru}_{0.90}\text{Os}_{0.09}\text{Ir}_{0.01}$  (Figura 6.21).

### 6.3.1.5. Sulfoarseniuros de Ir-Rh

Los sulfoarseniuros de Ir-Rh reconocidos son la *irarsita* ( $\text{IrAsS}$ ) y la *hollingworthita* ( $\text{RhAsS}$ ). La *irarsita* es el más abundante, representando un 41% de los MGP en la matriz silicatada, un 12% de los que están en la cromita alterada y un 1% de los que están en la cromita inalterada. Representa un 3% del área de los MGP localizados en la matriz silicatada, un 2% de los que están en la cromita alterada y un 0.5% de los que están en la cromita inalterada. La *hollingworthita* se localiza exclusivamente en la matriz silicatada donde representa un 3% de los granos y un 2% del área de los MGP.

La composición de estos sulfoarseniuros (en *apfu*) en la cromita alterada varía entre  $(\text{Ir}_{0.62}\text{Ru}_{0.16}\text{Ni}_{0.14}\text{Fe}_{0.09}\text{Rh}_{0.05})_{1.09}\text{As}_{0.71}\text{S}_{1.20}$  y  $(\text{Ir}_{0.73}\text{Rh}_{0.09}\text{Fe}_{0.08}\text{Ru}_{0.07}\text{Ni}_{0.04})_{1.03}\text{As}_{0.95}\text{S}_{1.02}$ . El contenido en Ru varía entre el 2.77% y el 6.27% en peso, el de Os es inferior al 1.49% en peso, y el de Pd es inferior al 0.07% en peso (Figura 6.20). La composición en la matriz silicatada oscila entre la *hollingworthita* rica en Ir  $[(\text{Rh}_{0.62}\text{Ir}_{0.30}\text{Fe}_{0.05}\text{Ru}_{0.02}\text{Pt}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{1.02}\text{As}_{0.95}\text{S}_{1.02}]$  y la *irarsita* pobre en Rh  $[(\text{Ir}_{0.84}\text{Rh}_{0.06}\text{Ru}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.02})_{1.02}\text{As}_{0.85}\text{S}_{1.13}]$ . El contenido en Ru es inferior al 1.65% en peso, el de Os no supera el 0.96% en peso y el de Pd alcanza un escaso 0.31% en peso (Figura 6.22).

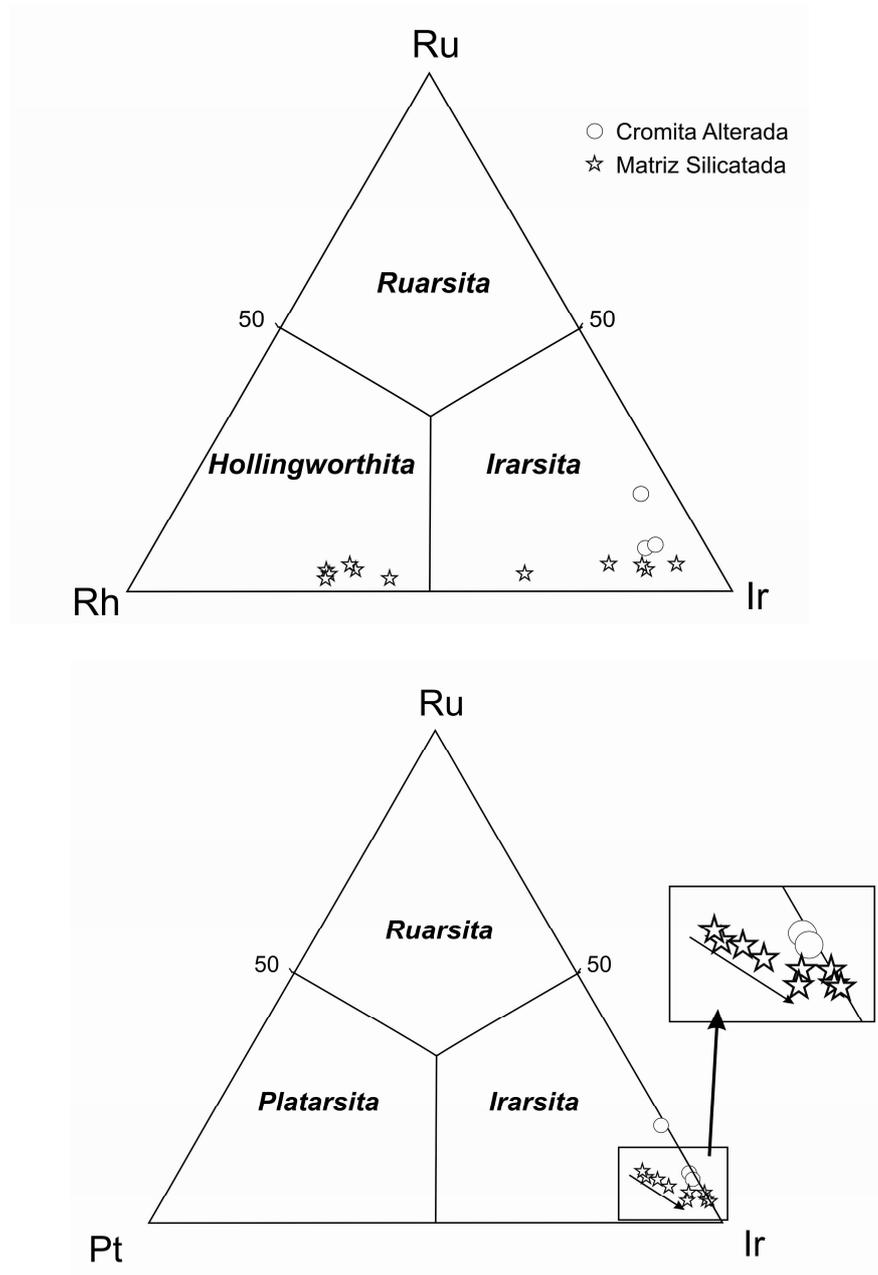
Dos de los granos reconocidos en la matriz silicatada están zonados. Uno de ellos muestra una estructura interna con parches ricos en Ir  $[(\text{Ir}_{0.75}\text{Rh}_{0.17}\text{Fe}_{0.05}\text{Ru}_{0.04})_{1.02}\text{As}_{0.93}\text{S}_{1.05}]$  y parches ricos en Rh  $[(\text{Rh}_{0.62}\text{Ir}_{0.30}\text{Fe}_{0.05}\text{Ru}_{0.02}\text{Pt}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{1.02}\text{As}_{0.95}\text{S}_{1.02}]$ . El otro grano zonado está formado por un cristal de *irarsita* con una orla de *hollingworthita* que hacia el borde muestra un empobrecimiento en S, Ru y Pt, y un incremento de Fe y Ni (Figura 6.20). La composición del núcleo de este grano es  $[(\text{Rh}_{0.53}\text{Ir}_{0.30}\text{Ni}_{0.37}\text{Fe}_{0.05}\text{Ru}_{0.04}\text{Pt}_{0.03})_{1.33}\text{As}_{0.97}\text{S}_{0.70}]$ , y la del borde es  $[(\text{Rh}_{0.59}\text{Ir}_{0.28}\text{Ni}_{0.47}\text{Fe}_{0.06}\text{Ru}_{0.03}\text{Pt}_{0.02})_{1.46}\text{As}_{0.95}\text{S}_{0.59}]$ .

### 6.3.1.6. Rutenio pentlandita

La *rutenio pentlandita* solo se encuentra en la cromita alterada donde representa un 14% de los granos y un 19% del área de los MGP (Figura 6.15). Contiene hasta un 11.33% de Ru, y es más rica en Ni que en Fe (34.36% y 16.05% en peso, respectivamente). La fórmula estructural media es  $(\text{Ru}_{0.93}\text{Os}_{0.03}\text{Rh}_{0.01})_{0.98}(\text{Ni}_{4.87}\text{Fe}_{2.39}\text{Co}_{0.75})_{8.01}(\text{S}_{7.79}\text{As}_{0.22})_{8.01}$ .

Uno de los granos considerado estadísticamente como *rutenio pentlandita* presenta una relación metal/azufre inferior al resto y un contenido de Ru de hasta un 28.58% en peso. La composición química de este mineral se aproxima a la de una solución sólida monosulfurada similar a la descrita en las cromititas

de la Mina Caridad, pero que en este caso contiene Ru. La composición del grano es  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.02}\text{Ru}_{0.28}\text{Os}_{0.02}\text{Ir}_{0.01})_{0.92}\text{S}_{1.07}$



**Figura 6.22.** Composición (en porcentaje atómico) de los sulfarseniuros de Ir-Rh-(Ru-Pt) [irarsita (IrAsS)]; [hollingworthita (RhAsS)]; [platarsita (PtAsS)]; [ruarsita (RuAsS)], presentes en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski. La flecha indica la pérdida de Pt y Ru desde el núcleo al borde del grano zonado.

### 6.3.1.7. Estannuro de Pd y Cu

Este mineral (PdSnCu) se encuentra exclusivamente en la matriz silicatada donde representa el 6% de los granos y el 0.58% del área de los MGP. El tamaño de los granos reconocidos es inferior a 1  $\mu\text{m}$  de diámetro por lo que solo se analizaron cualitativamente.

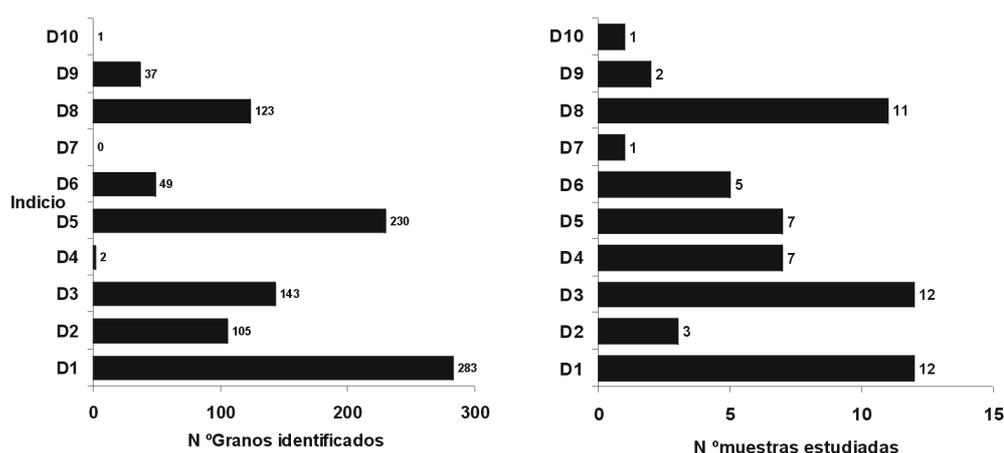
### 6.3.1.8. Antimoniuro de Rh y Os

El antimoniuro de Rh y Os reconocido se localiza también en la matriz silicatada donde representa cerca del 3% de los granos y el 0.1% del área total de los MGP. El tamaño del grano reconocido es muy reducido por lo que solo se analizó de forma cualitativa.

## 6.3.2. *Minerales de metales base*

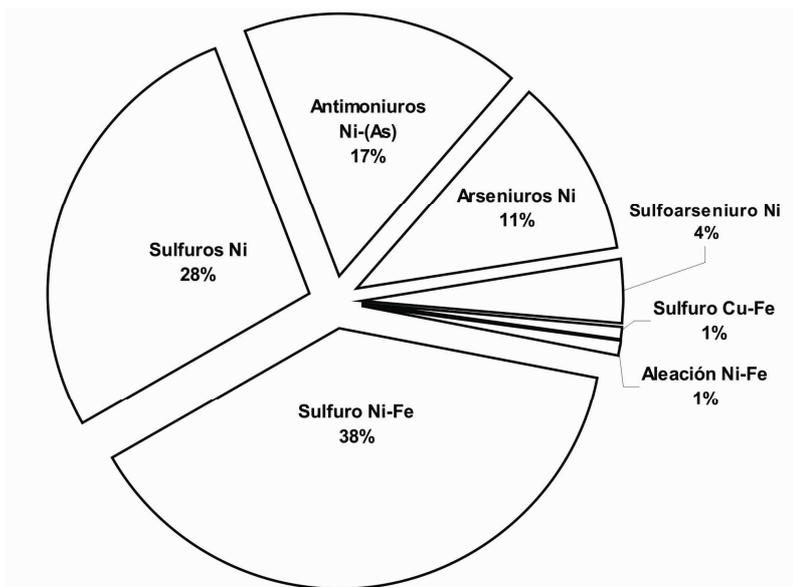
### 6.3.2.1. *Distribución de los minerales de metales base*

Al igual que los MGP, en las cromitas estudiadas, los MMB se distribuyen muy heterogéneamente (Figura 6.23). Variando su proporción entre los diferentes indicios y entre las muestras procedentes de los mismos. El indicio que contiene mayor cantidad de MMB es el D1 (283 granos en 12 muestras). No obstante, las muestras más ricas en estos minerales son las tres que proceden del Indicio D2, en las cuales se han reconocido un total de 105 granos. Los indicios que contienen menor cantidad de MMB son el Indicio D4 (2 granos), el Indicio D1 (1 grano) y el D7, en el cual no se reconoció ningún MMB (Figura 6.23).



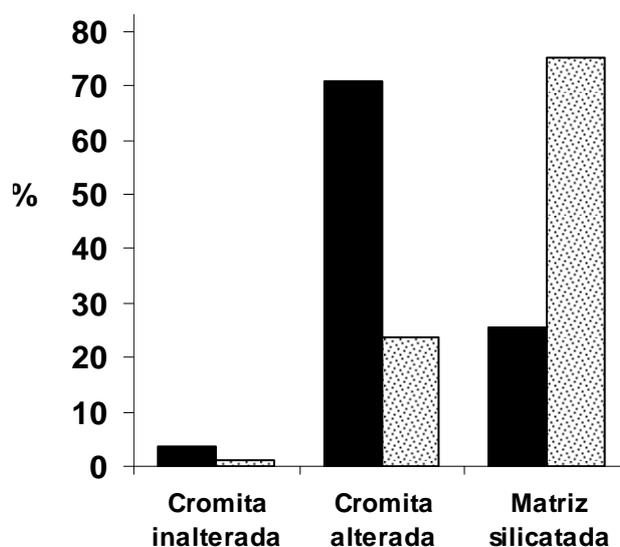
**Figura 6.23** Comparación del número de granos de MMB identificados con el número de muestras estudiadas en cada uno de los indicios de cromita. D1: Indicio 1, D2: Indicio 2, D3: Indicio 3, D4: Indicio 4, D5: Indicio 5, D6: Indicio 6, D7: Indicio 7, D8: Indicio 8, D9: Indicio 9, D10: Indicio 10.

La asociación de minerales de metales base está dominada por el sulfuro de Ni-Fe pentlandita (38%), seguida de los sulfuros de Ni (28%), los antimoniuros de Ni-(As) (17%), los arseniuros de Ni (11%), un sulfoarseniuro de Ni (4%), un sulfuro de Cu-Fe (1%) y por una aleación de Ni-Fe (1%) (Figura 6.24).



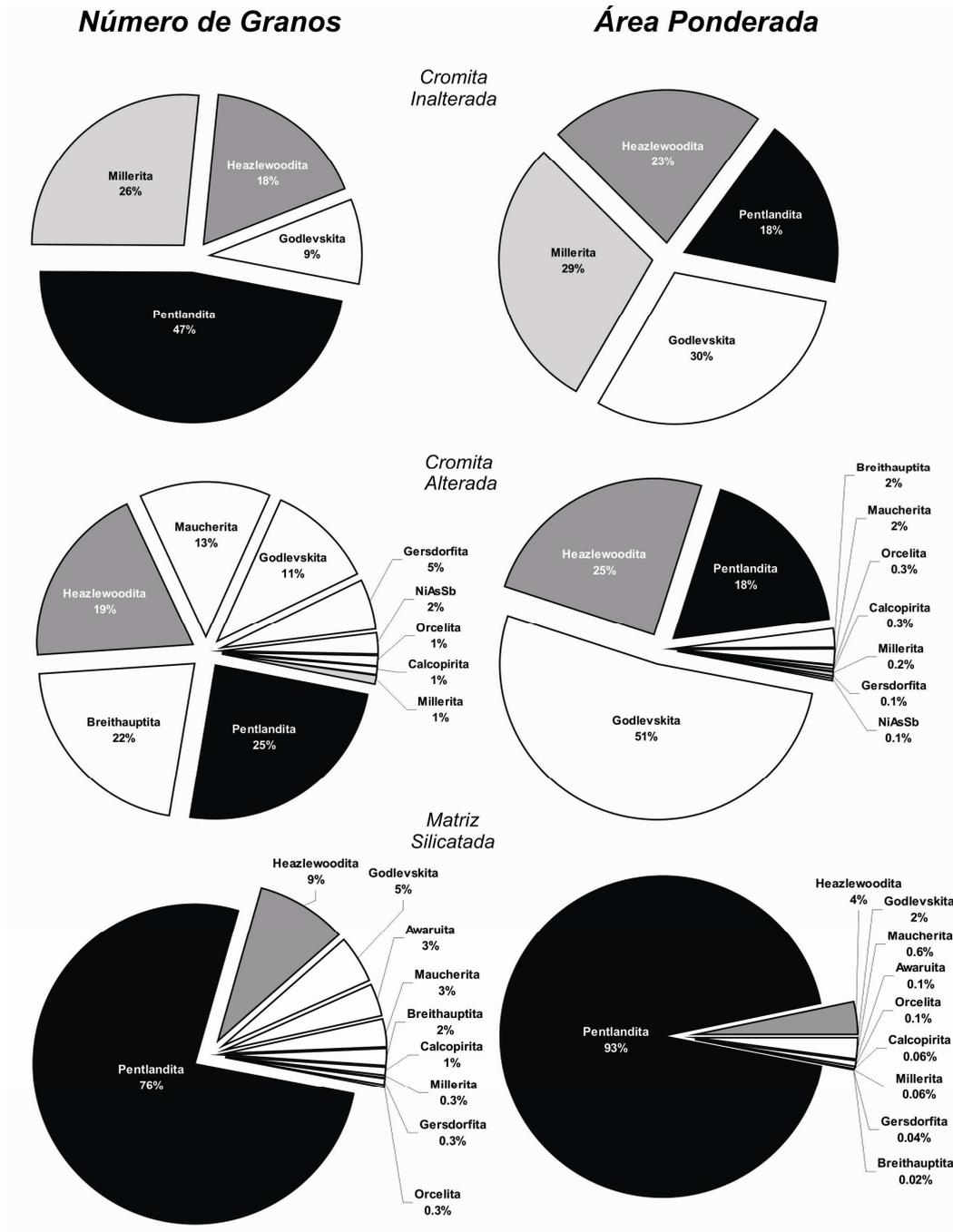
**Figura 6.24.** Proporciones de los diferentes grupos de MMB en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi.

La mayor parte de los granos de MMB identificados (70%) se localizan en la cromita alterada, mientras que el resto se localiza en la matriz silicatada intersticial (26%) y en la cromita inalterada (4%). En cambio, la mayor proporción de área de los MMB se encuentra en la matriz silicatada (75%), seguida de la que se encuentra en la cromita alterada (24%) y la cromita inalterada (1%), respectivamente (Figura 6.25). La distribución de los porcentajes obtenidos con uno y otro parámetro muestra una distribución muy heterogénea en la cual se observa un aumento del número de granos en las zonas alteradas de la cromita y, en menor medida, en la matriz silicatada, en comparación con las zonas inalteradas de la cromita. Por el contrario, se observa un aumento progresivo del tamaño de los granos (área ponderada) desde la cromita inalterada hacia la cromita alterada y, sobre todo, matriz silicatada.



**Figura 6.25.** Porcentajes de MMB identificados en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromirtsi. *Negro*: número de granos, *punteado*: superficie ponderada.

Al igual que en el caso de los MGP, el desfase entre las proporciones relativas obtenidas con el número de granos y el área ponderada se mantiene cuando se comparan las proporciones de cada mineral en las diferentes posiciones texturales (Figura 6.26).



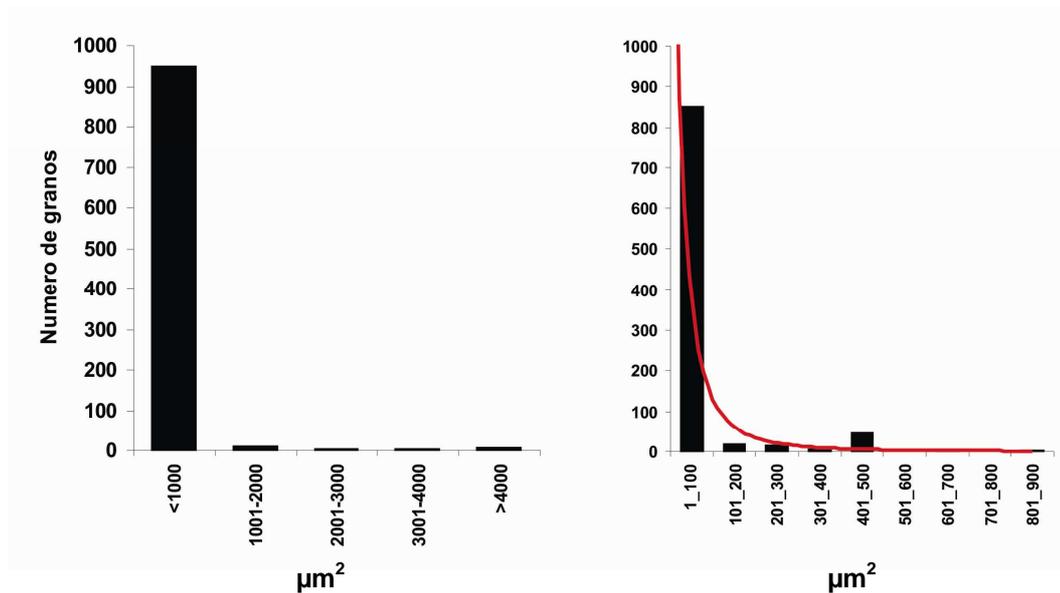
**Figura 6.26.** Comparativa de las proporciones obtenidas a partir del número de granos y de la superficie ponderada de los diferentes MMB en cada una de las posiciones texturales en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski.

6.3.2.2. Distribución de los tamaños de grano de los minerales de metales base

El rango de variación del tamaño de grano de los MMB, es muy amplio, oscilando desde menos de 1  $\mu\text{m}^2$  hasta más de 5000  $\mu\text{m}^2$ . La mayor parte de los granos reconocidos (~97%) tienen un tamaño inferior a 1000  $\mu\text{m}^2$  (Tabla 6.3, Figura. 6.27). Dentro de este intervalo, la mayor parte de los granos presentan un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}^2$  (Figura. 6.27).

**Tabla 6.3.** Distribución de los tamaños de grano de los MMB en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi.

Área $\mu\text{m}^2$	Frec. Absoluta cromita inalterada	Frec. Absoluta Cromita alterada	Frec. Absoluta matriz silicatada	Total	Frec. Relativa
<1000	34	686	231	951	97.74
1001-2000		2	8	10	1.03
2001-3000			3	3	0.31
3001-4000			3	3	0.31
>4000		1	5	7	0.72



**Figura 6.27.** Distribución de los tamaños de granos de los MMB en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi.

El tamaño medio de los granos aumenta desde la cromita fresca hasta la matriz silicatada (Tabla 6.4). Sin embargo, la comparación de la distribución de los tamaños de los granos entre las diferentes posiciones texturales no es muy recomendable, ya que las distribuciones de los tamaños de grano no son igualmente homogéneas (Tabla 6.4).

**Tabla 6.4.** Distribución de los tamaños medios de los MMB y valores de la desviación estándar y del Coeficiente de Variación de Pearson de las distribuciones de los tamaños en cada una de las posiciones texturales reconocidas en las cromitas del Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi.

	Cromita inalterada	Cromita alterada	Matriz silicatada
Tamaño medio de los granos ( $\mu\text{m}^2$ )	68.33	226.04	871.49
Desv. estándar	86.62	760.75	1819.53
Cv Pearson	1.27	3.37	2.09

### 6.3.2.3 Sulfuro de Ni-Fe

El único sulfuro de Ni-Fe reconocido es la pentlandita  $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$  (39% de los MMB identificados). Supone un 76% de los MMB que están en la matriz silicatada, un 47% de los que están en la cromita inalterada y un 25% de los que están en la cromita alterada. El porcentaje de área que representa en la matriz silicatada es de un 93%, mientras que en la cromita inalterada y la cromita alterada se reduce hasta un 18% (Figura 6.26). La composición de la pentlandita se caracteriza por el predominio de Ni sobre Fe, que se refleja por su relación Ni/Fe (entre 1.12 y 1.42). Los granos incluidos en cristales de cromita muestran una composición estequiométrica, mientras que los que están en la matriz silicatada muestran cantidades significativas de Co.

### 6.3.2.4 Sulfuros de Ni

Los sulfuros de Ni reconocidos son la heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), la godlevskita  $[(\text{Ni}_7\text{S}_6)-(\text{Ni}_9\text{S}_8)]$  y la millerita ( $\text{NiS}$ )

La heazlewoodita es el segundo MMB más abundante (17% de los MMB). Este sulfuro de níquel representa el 18% de los MMB incluidos en la cromita inalterada, el 19% de los que se encuentran en la cromita alterada y el 9% de los presentes en la matriz silicatada. Supone el 23% del área de los MMB en la cromita inalterada, el 25% del área de los que están en la cromita alterada y el 4% del área de los que están en la matriz silicatada (Figura 6.26). La composición de la heazlewoodita se caracteriza por contenidos de Fe de hasta un 3.69% en peso.

La godlevskita es el quinto MMB en orden de abundancia (9% de los MMB). Representa un 11% de los MMB presentes en la cromita alterada, un 9% de los que están en la cromita inalterada y un 5% de los que están en la matriz silicatada. Supone un 51% del área de MMB en la cromita inalterada, un 30% del área de los MMB que están en la cromita inalterada y un 2% del área de los que están en la matriz silicatada (Figura 6.26). La composición se aproxima a la estequiometría  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ .

La millerita supone un 2% de los MMB. Representa un 26% de los MMB incluidos en la cromita inalterada, un 1% de los que están en la cromita alterada y un 0.3% de los que están en la matriz silicatada. Supone un 29% del área de los MMB presentes en la cromita inalterada y un 0.2% y 0.02% del área de los MMB presentes en la cromita alterada y la matriz silicatada, respectivamente (Figura 6.24). La millerita analizada muestra contenidos de Fe de hasta un 1.62% en peso.

### 6.3.2.5 Antimoniuros de Ni-(As)

Los antimoniuros reconocidos son la breithauptita ( $\text{NiSb}$ ) y un compuesto desconocido de Sb, Ni y As.

La breithauptita es el tercer MMB en orden de abundancia (16% de los MMB). Representa el 22% de los granos que están en la cromita alterada y un 2% de los que están en la matriz silicatada intersticial. El porcentaje de área que

este mineral representa en la cromita alterada alcanza un 2%, mientras que en la matriz silicatada alcanza un 0.02%. Todos los granos muestran contaminación por los sulfuros en los que se encuentran. Una vez corregidos, los análisis muestran unas proporciones de Ni y Sb típicas de la composición ideal NiSb.

El compuesto desconocido de Ni, As y Sb es una fase muy minoritaria (1.5% de los MMB). Se localiza en la cromita alterada, donde supone 2% de los granos y un 0.1% del área de los MMB (Figura 6.26). Debido a su reducido tamaño solo se analizó de forma semicuantitativa. Las proporciones obtenidas de Ni, As y Sb no están descritas en la literatura.

#### 6.3.2.6 Arseniuros de Ni

Los arseniuros de Ni reconocidos son la maucherita ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ) y la orcelita ( $\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$ ), los cuales se encuentran sobre todo, en las zonas alteradas de la cromita y, en menor medida, en la matriz silicatada. Ninguno de estos minerales se ha identificado en las zonas inalteradas de la cromita.

La maucherita es el cuarto MMB en orden de abundancia (10% de los MMB). Representa el 13% de los MMB presentes en la cromita alterada el 3% de los que se localizan en la matriz silicatada. Supone el 2% del área de MMB en la cromita alterada, mientras que en la matriz silicatada representa el 0.6% (Figura 6.26). La fórmula estructural media es  $(\text{Ni}_{10.57}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.05})_{10.95}(\text{As}_{7.99}\text{S}_{0.07})_{8.05}$ .

La orcelita es un mineral muy minoritario (1% de los MMB). Representa un 1% de los MMB en la cromita alterada y un 0.3% de los MMB en la matriz silicatada. Supone un 0.3% y un 0.1% del área de MMB en la cromita alterada y en la matriz silicatada, respectivamente. La composición media es  $(\text{Ni}_{4.37}\text{Fe}_{0.11})_{4.48}\text{As}_2$ .

#### 6.3.2.7 Sulfoarseniuro de Ni

El sulfoarseniuro de Ni reconocido es la gersdorfitita ( $\text{NiAsS}$ ) el cual representa el 4% de los MMB. Se localiza exclusivamente en la cromita alterada (5% de los granos y el 0.1% del área de MMB) y en la matriz silicatada (0.3% de los granos y 0.04% del área de MMB) (Figura 6.24). Todos los granos identificados de esta fase mineral fueron determinados de manera semicuantitativa.

#### 6.3.2.8 Sulfuro de Cu-Fe

El sulfuro de Cu-Fe reconocido es la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Se localiza exclusivamente en la cromita alterada (1% de los granos y 0.3% del área de MMB) y en la matriz silicatada (1% de los granos y 0.06% del área de MMB) (Figura 6.24). Todos los granos identificados de esta fase mineral fueron determinados de manera semicuantitativa.

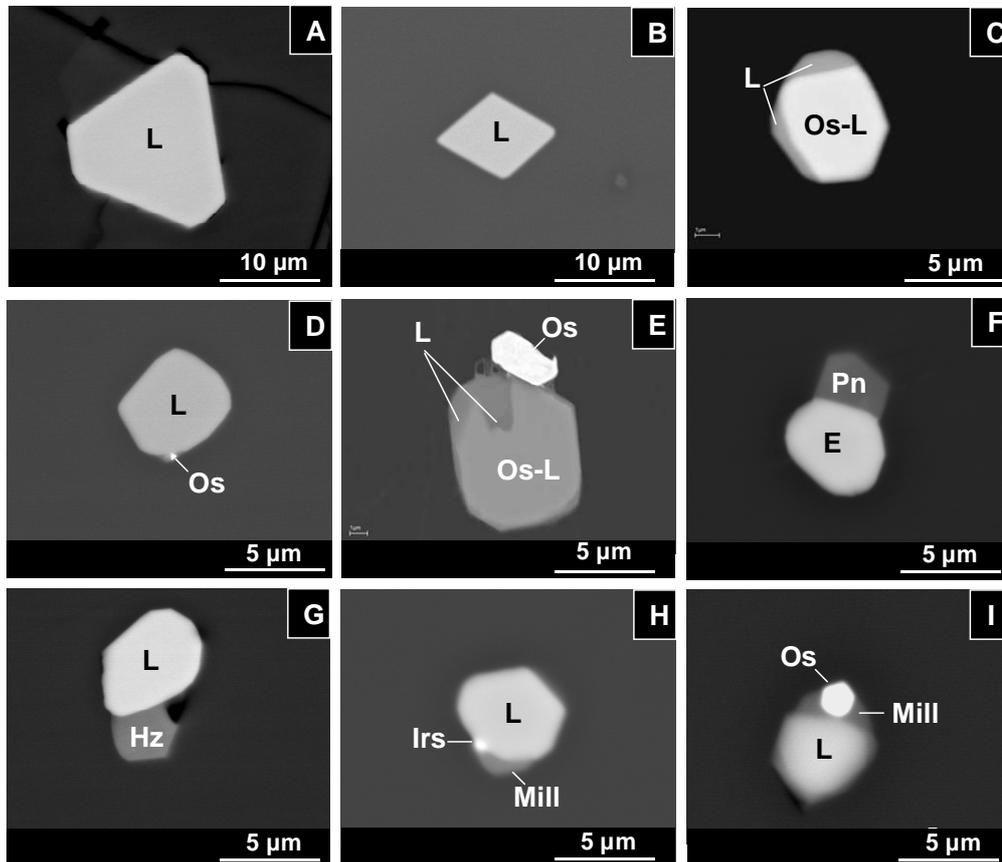
6.3.2.9 Aleación Ni-Fe

La aleación de Ni-Fe identificada es la awaruita ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ). Se localiza exclusivamente en la matriz silicatada donde representa el 3% de los granos y el 0.1% del área de los MMB. La awaruita se analizó solo de forma semicuantitativa.

6.4 ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS

6.4.1. *Minerales del grupo del platino*

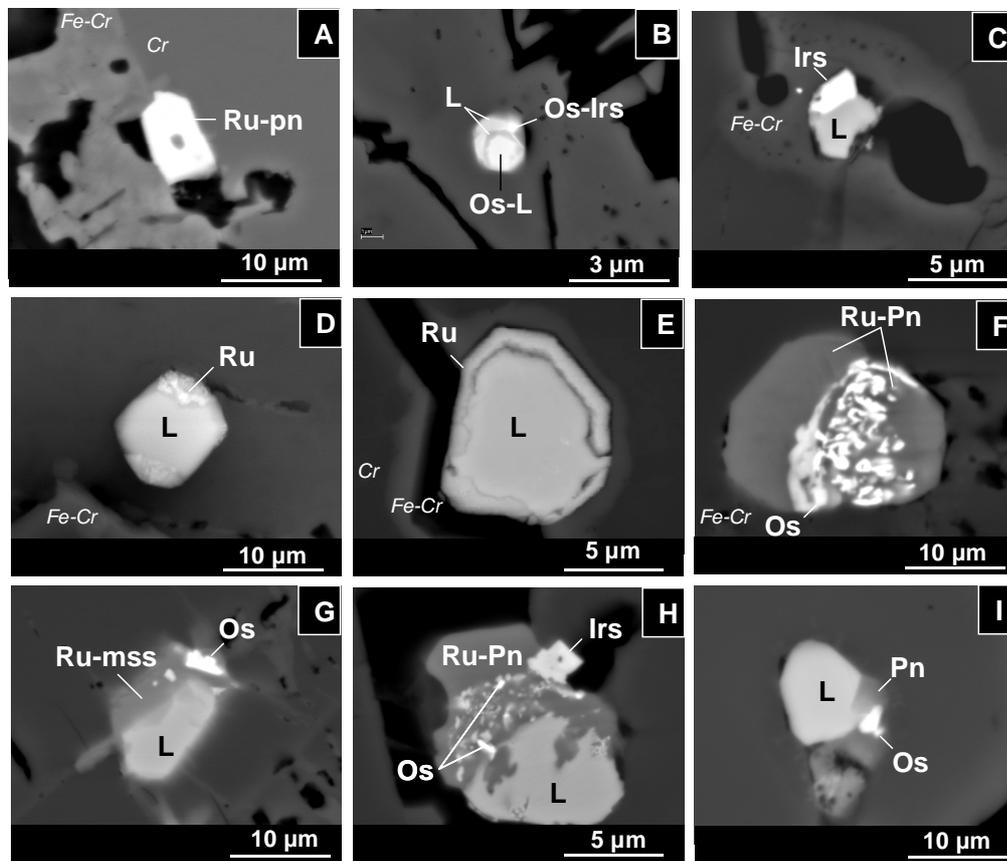
En la *cromita inalterada* los MGP muestran morfologías euhedrales y, en menor subhedrales. El único MGP que forma granos monofásicos es la laurita, la cual muestra morfologías euhedrales con secciones poligonales y, en menor medida, subhedrales, con secciones subredondeadas (Figuras 6.28A-I).



**Figura 6.28.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MGP y fases asociadas incluidos en la cromita inalterada. **A-B.** Cristales monofásicos euhedrales de laurita (L). **C.** Cristal de laurita mostrando una estructura interna zonada formada por un núcleo de laurita rica en Os (Os-L) y un borde de laurita pobre en Os. **D.** Grano bifásico compuesto por un cristal subhedral de laurita y una inclusión de osmio (Os). **E.** Agregado bifásico compuesto por un cristal zonado de laurita y un cristal subhedral de Os. **F.** Grano bifásico compuesto por un cristal subhedral de erlichmanita y un cristal euhedral de pentlandita. **G.** Asociación bifásica compuesta por un cristal de laurita subhedral y un cristal subhedral de heazlewoodita. **H.** Agregado polifásico compuesto por un cristal subhedral de laurita junto a irarsita y millerita. **I.** Agregado polifásico compuesto de laurita, osmio y millerita.

Algunos de los cristales de laurita incluidos en esta posición textural están zonados (Figura 6.28C). Los granos bifásicos son en su mayoría cristales de laurita  $\pm$  osmio  $\pm$  SMB (pentlandita, y en menor medida, heazlewoodita o millerita). También en estos casos se reconocen cristales de laurita zonados (Figura 6.28E). El único cristal de erlichmanita reconocido, muestra una morfología subhedral, y se encuentra asociado a pentlandita (Figura 6.28F). Los agregados polifásicos están compuestos por laurita y SMB (millerita, y en menor medida, pentlandita y heazlewoodita) a los cuales se asocian osmio, irarsita y/o kashinita.

En la *cromita alterada* los MGP muestran morfologías muy variables. No obstante, hay un predominio de las morfologías subhedrales y anhedrales. Generalmente, los granos que se reconocen muestran una característica común, y es la de tener las caras cristalinas y/o bordes de granos parcialmente corroídos evidenciando efectos de disolución (Figura 6.29A-I).



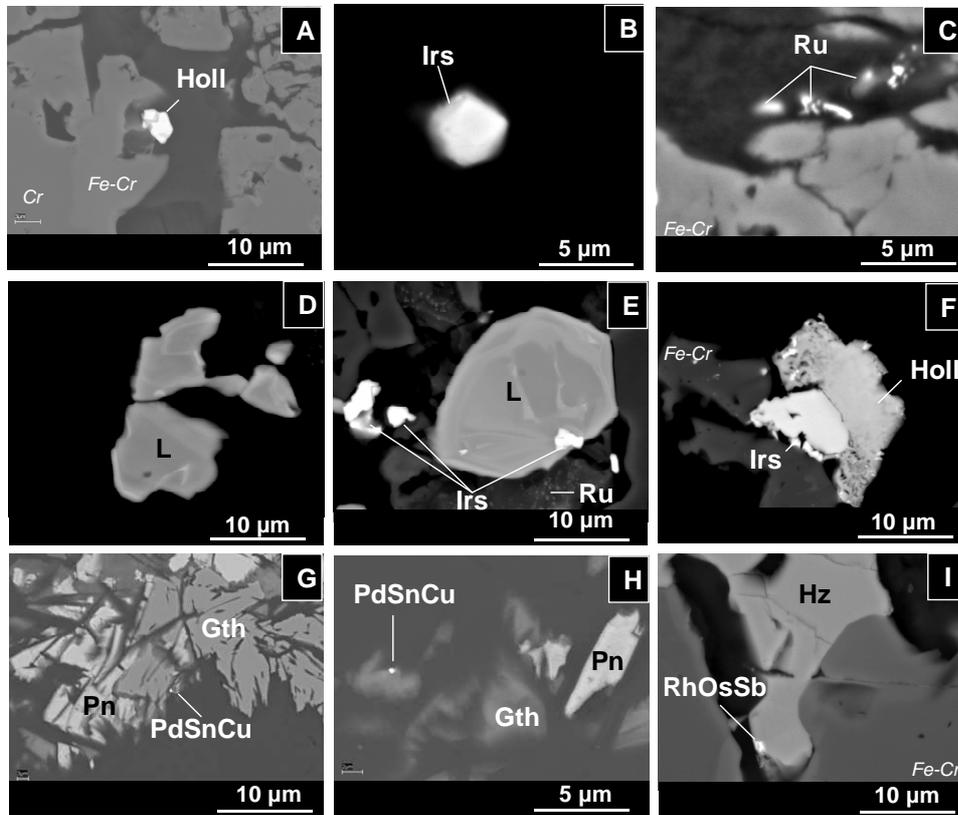
**Figura 6.29.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MGP incluidos en la cromita alterada. **A.** Cristal aislado euhédrico de rutenio pentlandita (Ru-pn). **B.** Agregado bifásico compuesto por un cristal de laurita zonado (L) e irarsita (Irs) (obsérvese que ambos cristales muestran caras cristalinas corroídas). **C.** Inclusión bifásica compuesta por laurita e irarsita. **D.** Laurita euhedral mostrando bordes corroídos con rutenio (Ru). **E.** Cristal de laurita mostrando una orla porosa de rutenio en el borde. **F.** Inclusión bifásica compuesta de un cristal euhedral de rutenio pentlandita y cristales de osmio (Os) mostrando morfología vermicular. **G.** Agregado polifásico compuesto por laurita, osmio y un mineral de composición próxima a una solución sólida monosulfurada rica en Ru (Ru-mss). **H.** Grano polifásico compuesto por un cristal subhedral de laurita con bordes parcialmente disueltos, rutenio pentlandita, irarsita y osmio. **I.** Agregado polifásico compuesto por cristales subhedrales de laurita y pentlandita (Pn) asociados a un grano anhedral de osmio.

La laurita y la rutenio pentlandita son los únicos MGP que se encuentran formando granos monofásicos en esta posición textural. Los granos bifásicos están compuestos por laurita ± pentlandita ± irarsita ± osmio, o rutenio pentlandita ± osmio ± irarsita. Uno de los cristales de laurita que forma parte de un agregado bifásico en esta posición textural también muestra zonación (Figura 6.29B). Esta laurita zonada está asociada a un pequeño cristal de irarsita rica en Os. La estructura interna de este cristal de laurita está formada por una alternancia de bandas de composición y espesores variables. En detalle, los análisis cualitativos realizados con EDS en el FESEM muestran que, el núcleo del grano está constituido por un cristal de laurita rica en Os de morfología euahedral cuyas caras cristalinas están parcialmente corroídas. El núcleo está envuelto por una banda de laurita rica en Ru, la cual culmina en una fina banda de laurita rica en Os. Esta banda a su vez está rodeada por otra de composición relativamente más rica en Ru a la cual se asocia el grano de irarsita rica en Os. En otros agregados bifásicos la laurita muestra orlas de rutenio, en ocasiones con textura porosa o claramente separadas del cristal de laurita (Figuras 6.29D-E). Las asociaciones polifásicas están compuestas por laurita + rutenio pentlandita o laurita + *mss* rica en Ru a la cual se agregan otros MGP (osmio y/o irarsita) o pentlandita. Generalmente los contactos entre la laurita y la rutenio pentlandita o la *mss* rica en Ru son muy irregulares, evidenciando la disolución tardía de los cristales de laurita. En estos granos, las inclusiones de osmio y la irarsita desarrollan morfologías tanto euahedrales como anhedrales. El osmio siempre se encuentra incluido en la rutenio pentlandita o en la *mss*, y generalmente marca el contacto de transición entre la laurita y la Ru-pentlandita (Figuras 6.29F-H). Por el contrario, la irarsita sobrecrece a ambos minerales, mostrando una morfología irregular en el contacto y euahedral hacia las partes externas (Figura 6.29H).

En la matriz silicatada predominan los MGP con morfologías anhedrales. No obstante, algunos de los granos reconocidos tienen morfologías subahedrales. Al igual que aquellos presentes en las zonas alteradas de la cromita, los que se encuentran en la matriz silicatada muestran caras cristalinas y/o bordes de granos parcialmente corroídos evidenciando efectos de disolución. La laurita, la irarsita y el rutenio se presentan en forma de granos monofásicos

Los granos bifásicos están formados por laurita + irarsita, irarsita + hollingworthita, o el compuesto de Rh, Os y Sb con heazlewoodita. El estannuro de Pd y Cu está asociado a magnetita que reemplaza a pentlandita. Dos de las lauritas en esta posición textural también están zonadas. La laurita de la Figura 6.30D muestra una morfología anhedral y bordes de grano corroídos. Internamente, el grano muestra zonas y bandas con diferentes contenidos en Os y Ru que muestran una distribución muy irregular (Figura 6.20A). En el caso de la laurita zonada de la Figura 6.30E los bordes de grano se preservan; la estructura interna del grano también es muy compleja, con bandas de espesor y composición variable (Figura 6.20B). El núcleo del grano está formado por una zona de laurita pobre en Os (cortada por al menos dos bandas de laurita rica en Os). El borde está compuesto por bandas alternantes más o menos continuas que siguen una línea de crecimiento definida hacia las zonas externas del grano. Estas líneas de crecimiento están interrumpidas y/o se adaptan a la morfología que presentan los cristales de irarsita incluidos en el grano. El rutenio se encuentra como minúsculas inclusiones (inferiores a 1µm de diámetro) en óxidos de Fe asociados a laurita zonada (Figura. 6.30D), además de formando granos aislados en la matriz silicatada. Un ejemplo de agregado bifásico (o cristal zonado) de irarsita y hollingworthita se muestra en la Figura 6.30F. En la imagen

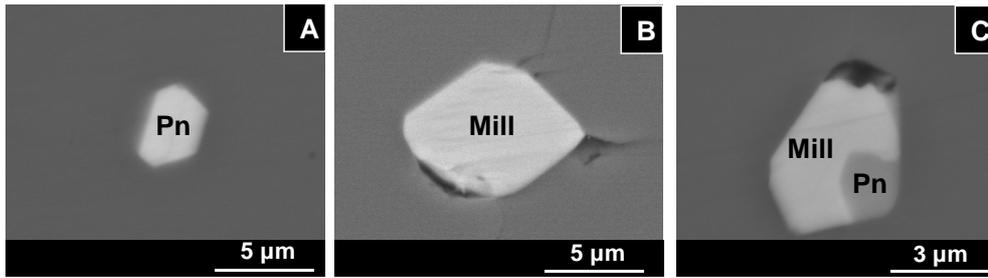
se observa que el cristal subhedral de irarsita forma la zona central del grano (en contacto con la cromita alterada) mientras que la zona externa, en contacto con la matriz silicatada, está formada por un cristal anhedral de hollingworthita con empobrecimiento de S y Pt, y enriquecimiento de Ni y Fe hacia el borde del grano (Figura 6.22) que incluye pequeñas inclusiones de Ru.



**Figura 6.30.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MGP incluidos en la matriz silicatada. **A.** Cristal aislado anhedral de hollingworthita (Holl). **B.** Cristal aislado subhedral de irarsita (Irs). **C.** cristales anhedrales de rutenio (Ru) incluidos en la matriz silicatada serpentizada. **D.** Cristal anhedral de laurita (L) con zonado irregular. **E.** Cristal subhedral de laurita con una zonación compleja mostrando gran heterogeneidad en los contenidos de Os y Ru entre las diferentes zonas del cristal, y un enriquecimiento relativo en Os hacia los bordes. Nótese que las bandas que definen la zonación se adaptan a los pequeños cristales de irarsita incluidos en el mismo. **F.** Cristal compuesto de irarsita y hollingworthita mostrando textura porosa en el borde. Las inclusiones de mayor reflectividad en el borde del grano son de Ru. **G-H.** Cristales de SnPdCu asociados a goethita (Gth) que reemplazan a cristales pentlandita (Pn). **E.** Inclusión de RhOsSb en el borde de un cristal de heazlewoodita (Hz).

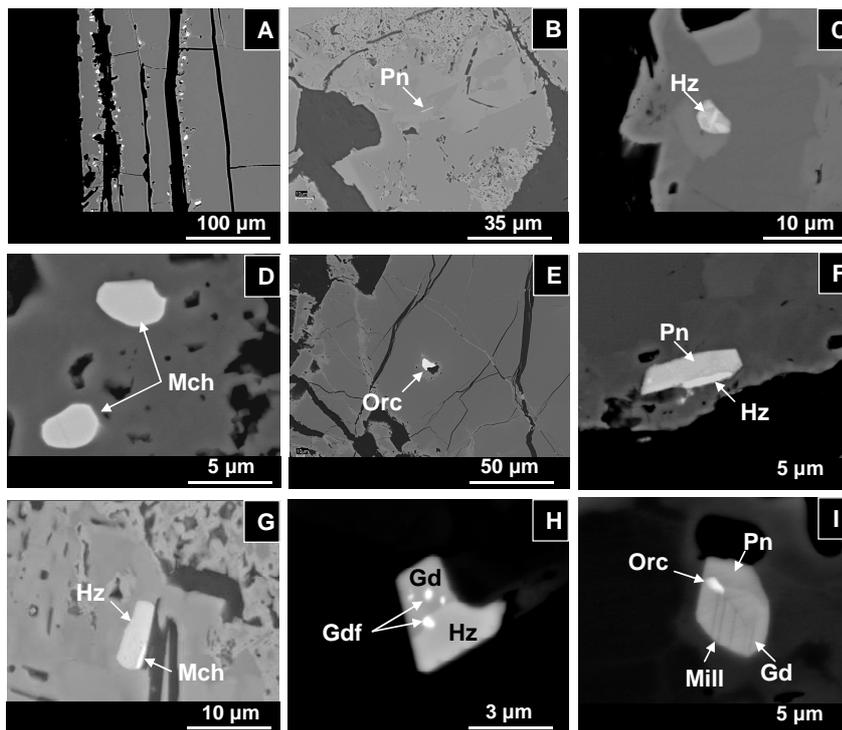
#### 6.4.2. *Minerales de metales base*

En la *cromita inalterada* los MMB desarrollan, preferentemente, hábitos idiomórficos con secciones poligonales muy variadas. En menor medida también se reconocen cristales subhedrales con secciones subredondeadas. En forma de granos aislados se encuentran la pentlandita, la millerita, la heazlewoodita y la godlevskita. Las inclusiones bifásicas están formadas por pentlandita + MGP, pentlandita + millerita, o heazlewoodita + godlevskita (Figuras 6.31A-C). De entre estos sulfuros incluidos en la cromita inalterada, sólo la pentlandita se presenta formando inclusiones polifásicas. En estos casos, siempre está asociada con MGP.



**Figura 6.31.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MMB incluidos en la cromita inalterada. **A-B.** Cristales euhedrales de pentlandita (Pn) y millerita (Mill). **C.** Agregado bifásico compuesto por millerita y pentlandita.

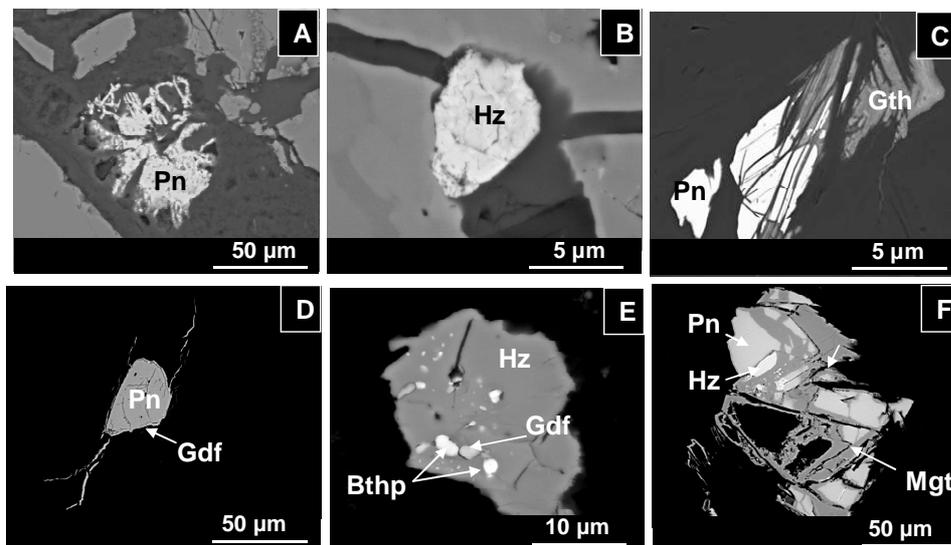
En la cromita alterada, los MMB presentan hábitos euhedrales y/o subhedrales con bordes de granos irregulares evidenciando corrosión y/o disolución parcial. También, aunque en menor medida, se reconocen cristales anhedrales, que se suelen encontrar en forma de pequeñas inclusiones en cristales de mayor tamaño u ocupando poros y huecos de la cromita. En forma de granos aislados, se encuentran los sulfuros de Ni, Fe y Cu (pentlandita, millerita, heazlewoodita, godlevskita y calcopirita) y los arseniuros de Ni (maucherita y orcelita) (Figuras 6.32A-E).



**Figura 6.32.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MMB incluidos en la cromita alterada. **A.** Borde alterado de cromita mostrando numerosas inclusiones de arseniuros y sulfuros de metales base. **B:** Cristal euhedral de pentlandita (Pn). **C.** Cristal de heazlewoodita (Hz) con una zonación irregular. **D.** Cristales subhedrales de maucherita (Mch) relleno cavidades en la cromita alterada. **E.** Cristal subhedral de orcelita (Orc). **F.** Inclusión bifásica de pentlandita y heazlewoodita. **D.** Agregado bifásico de pentlandita con un borde de maucherita. **E.** Inclusión polifásica compuesta por heazlewoodita y godlevskita (Gd) incluyendo pequeños cristales de gersdorfita (Gdf). **F.** Agregado polifásico compuesto por pentlandita y godlevskita con lamelas orientadas de millerita y una pequeña inclusión de orcelita en el contacto entre la pentlandita y la godlevskita.

Los granos bifásicos están compuestos por dos sulfuros (pentlandita con pequeñas inclusiones u orlas de alteración de heazlewoodita; Figura 6.32F), por un sulfuro y un arseniuro (pentlandita o heazlewoodita con bordes recrecidos de maucherita; Figura 6.32G), o por un sulfuro y un sulfoarseniuro (pentlandita o heazlewoodita con pequeñas inclusiones, bordes y/o orlas de alteración de gersdorffita). Los agregados polifásicos están formados por uno o varios sulfuros, asociados a arseniuros, sulfoarseniuros y/o antimoniuros. La Figura 6.32H muestra un ejemplo de agregado polifásico en el cual dos sulfuros de Ni (heazlewoodita y godlevskita) tienen asociados inclusiones anhedrales de gersdorffita. Otro ejemplo de agregado polifásico se muestra en la Figura 6.32I donde hay tres sulfuros (pentlandita que incluye lamelas de godlevskita y millerita) y un arseniuro (orcelita) que se presenta en forma de una pequeña inclusión justo en el contacto entre la pentlandita y la exsolución de godlevskita-millerita. Las fases que contienen Ni, As y Sb, y la breithauptita se presentan en forma de inclusiones anhedrales de pequeño tamaño ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) en sulfuros de Ni-Fe.

La mayoría de los MMB que se encuentran en la *matriz silicatada* muestran hábitos anhédricos. No obstante, también se reconocen cristales euhedrales y subhedrales, los cuales a menudo muestran bordes corroídos. Las morfologías de los cristales anhedrales son muy variadas, reconociéndose cristales vermiformes, esqueletales, porosos e irregulares. Los SMB que se encuentran en forma de granos monofásicos son la pentlandita, la heazlewoodita, la godlevskita, la calcopirita y la millerita. El único arseniuro que se presenta formando granos monofásicos es la maucherita. Los cristales de pentlandita muestran morfologías euhedrales y subhedrales. A menudo estos cristales muestran bordes corroídos, y ocasionalmente, algunos de los cristales solitarios desarrollan formas irregulares y/o porosas (Figuras 6.33A). La heazlewoodita, la godlevskita, la calcopirita y la millerita, desarrollan, en términos generales, los mismos hábitos y morfologías que la pentlandita (Figura 6.33B).



**Figura 6.33.** Imágenes de electrones retrodispersados representativas de los MMB incluidos en la matriz silicatada. **A.** Cristal esqueletal de pentlandita (Pn). **B.** Cristal anhedral de heazlewoodita (Hz). **C.** Cristal anhedral de pentlandita parcialmente reemplazada por goethita (Gth). **D.** Pentlandita rodeada por gersdorffita (Gdf), la cual penetra en la matriz silicatada a lo largo de fracturas. **E.** Cristal anhedral de heazlewoodita incluyendo cristales anhedrales de breithauptita (Bthp) y gersdorffita. **F.** Asociación polifásica formada por pentlandita parcialmente reemplazada por heazlewoodita y sobre todo magnetita (Mgt).

Los agregados bifásicos están compuestos por un SMB asociado a otros minerales. La pentlandita se asocia con la godlevskita, está reemplazada por goethita (Figura 6.33C) o awaruita, o muestra orlas de gersdorfitita (Figura 6.33D). La heazlewoodita, por su parte, se asocia a MGP o maucherita, o incluye pequeños cristales de NiAsSb. En los agregados polifásicos, la heazlewoodita incluye pequeñas inclusiones de breithauptita y gersdorfitita (Figuras 6.33E), o reemplaza, junto con la magnetita a la pentlandita (Figura 6.33F).

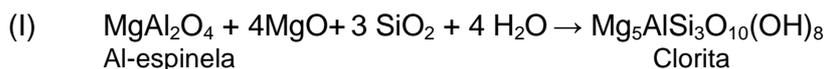
## 6.5 DISCUSIÓN

### 6.5.1. *Alteración de la cromita: relación con la serpentización y el metamorfismo regional*

Las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski muestran grados de alteración muy variables. Como se ha venido describiendo, el grado de alteración depende de la relación cromita/silicato y, en menor medida, del tamaño del cuerpo de cromitita. Así, mientras las cromititas masivas que forman los cuerpos de los indicios D3, D4 y D8 no muestran alteración, las semimasivas y diseminadas que forman los cuerpos de menor tamaño (D1, D2, D5, D6, D7, D9) muestran grados variables de alteración, y desarrollan diferentes patrones zonados.

La composición química del borde de alteración de las cromitas del Indicio D5 es similar a la que tienen los núcleos de las cromitas del Indicio D2. Estas composiciones ponen de manifiesto el desarrollo de un evento de alteración que se caracteriza por un enriquecimiento en el contenido en FeO, acompañado por un aumento del #Cr (muy probablemente debido a la fuerte pérdida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con ninguna, o poca variación del contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 6.8, 6.9 y 6.10). De acuerdo con los trabajos realizados por Purvis et al. (1972), Evans y Frost (1975), Suita y Streider (1996), y la compilación de Proenza et al. (2004b) este tipo variaciones en la composición química de la cromita son típicas de cromitas alteradas durante el metamorfismo en facies de los esquistos verdes (Figura 6.34).

El origen de los márgenes de alteración ricos en Fe<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup>, y empobrecidos en Al<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, en las cromitas estudiadas, se puede explicar mediante la reacción propuesta por Kimball et al. (1990). Según estos investigadores, a temperaturas mayores a los 400°C, los componentes magnésico y aluminico de la cromita primaria pueden llegar a reaccionar con fluidos ricos en MgO y SiO<sub>2</sub> para formar clorita:



La formación de clorita mediante esta reacción implica la pérdida de Al<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup> de la cromita primaria, dejando como resultado una cromita alterada enriquecida en Fe<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup>, y empobrecida en Al<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. El rango de temperaturas propuesto por Kimball et al. (1990), para esta reacción supera al rango térmico en el cual tiene lugar el metamorfismo en facies de los esquistos verdes (entre 200°C y 400°C; Ernst, 1993). Sin embargo, la serpentización combinada de olivino y piroxeno a baja temperatura podría favorecer la

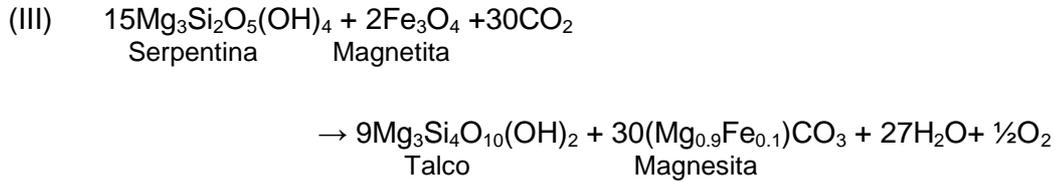


Las evidencias texturales y químicas demuestran que la cromita enriquecida en  $\text{Fe}^{3+}$  forma los bordes de alteración entorno a los núcleos de cromita previamente alterados del Indicio D2, y los bordes  $B_1$  de las cromitas de los Indicis D1 y D9. Estos últimos formados por la reacción de la cromita preexistente (inalteradas o afectadas previamente por procesos la alteración metamórfica en las etapas iniciales en condiciones de las facies de los esquistos verdes) con la serpentina que constituye la matriz silicatada intersticial. La ausencia de evidencias de alteración del metamorfismo de esquistos verdes en algunas cromitas de los Indicis D1 y D9 sugiere que o bien estas no fueron afectadas por tal evento metamórfico, o que las evidencias de dicho evento de alteración fueron totalmente obliteradas por el evento oxidante posterior. El incremento de la  $f\text{O}_2$  que se requiere para la formación de la cromita rica en Fe podría estar asociado a condiciones de mayor grado metamórfico (aún en facies de esquistos verdes) cuando el olivino fue totalmente reemplazado por serpentina (Frost, 1985; Bach et al., 2006; Klein y Bach, 2009).

La cromita que muestra los mayores contenidos de  $\text{Fe}^3$  es la cromita del Indicio D6 y los bordes de alteración  $B_2$  de la cromita de los indicis D1 y D9. Los elevados contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$  de estas cromitas alteradas son típicos de una cromita rica en  $\text{Fe}^{3+}$  conocida en la literatura como “ferritcromita” (Spangenberg, 1943; Evans y Frost, 1975; Proenza et al., 2004b).

En las cromitas estudiadas, la formación de ferritcromita implica un evento de alteración en el cual el incremento de  $\text{Fe}^{3+}$  está asociado a una fuerte pérdida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con muy poca o ninguna variación del contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ . De acuerdo con la Figura 6.34 este evento de alteración debió desarrollarse durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura. Así mismo, el mayor contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en estas cromitas en comparación con las alteradas durante las etapas iniciales, sugiere un mayor estado de oxidación en etapas más avanzadas del metamorfismo. Con el incremento del grado metamórfico, la serpentización de los piroxenos y el olivino decae (Frost, 1985; Bach et al., 2006), lo cual favorece el establecimiento de un ambiente mucho más oxidante. Como se explicó anteriormente, la reacción II está sujeta a las condiciones de  $f\text{O}_2$  del ambiente. El progresivo aumento de la  $f\text{O}_2$  favorece el desarrollo del proceso, induciendo a la reacción de mayores cantidades de serpentina y cromita para producir clorita (que ahora se encuentra como inclusiones en los bordes de alteración de la ferritcromita en las cromitas o formando aureolas de reemplazamiento entorno a los cristales de cromita) y ferritcromita. La morfología de los contactos que se observan entre los bordes de ferritcromita ( $B_2$ ) y los bordes de alteración  $B_1$  y los núcleos (ligeramente o nada alterados) de las cromitas que forman las cromitas de los indicis D1, D9 y D6 (Figura 6.7B-D), sugiere que los fluidos oxidantes involucrados en el proceso de alteración debieron ser muy agresivos, provocando incluso la disolución parcial de la cromita y cierta movilización de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  (Wylie et al., 1987). La disminución en  $\text{FeO}$  que se observa en los bordes  $B_2$  de las cromitas del Indicio D1 (Figuras 6.8, 6.9 y 6.10) sugiere que los procesos de disolución de la cromita, podrían haber favorecido también la liberación de pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$ . Este  $\text{Fe}^{2+}$  podría haber sido posteriormente oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , contribuyendo a incrementar la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  disponible, para la formación de ferritcromita (Wylie et al., 1987).

La presencia muy local de pequeñas cantidades de talco, brucita y carbonatos, sugiere que durante las etapas más tardías de la alteración, la influencia de fluidos oxidantes portadores de CO<sub>2</sub> fue muy limitada (Eckstrand, 1975):

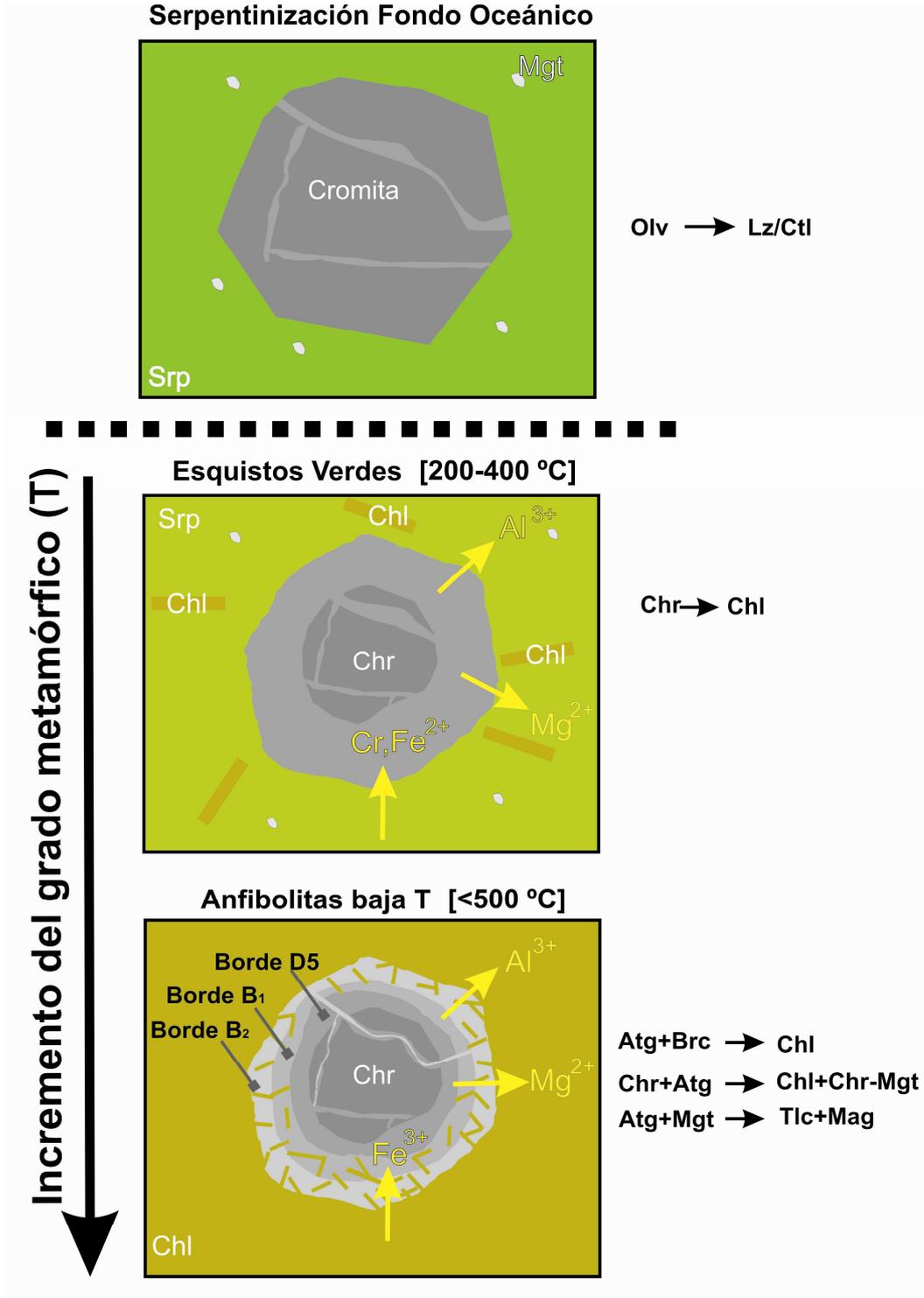


La escasa proporción de estos minerales en las cromitas estudiadas, sugiere que su formación fue un proceso muy tardío, limitado por la reducida proporción de magnetita formada durante el reemplazamiento de olivino por lizardita, durante el metamorfismo de fondo oceánico. Por otro lado, la preservación de intercrecimientos de clorita/antigorita en la matriz silicatada intersticial entre granos de cromita y la ausencia de olivino de neoformación, que se forma entorno a los 500 °C, a partir de la deshidratación de la antigorita (Caruso y Chernosky, 1979) de nuevo sugiere que la temperatura no superó el rango térmico que delimita las condiciones del metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura.

La evolución del proceso de alteración se resume en la Figura 6.35. Este diagrama simplificado muestra que los bordes de alteración reconocidos en estas cromitas son un reflejo de su evolución metamórfica.

Como muestra la Figura 6.35, durante la serpentinización de baja temperatura en el fondo oceánico, no se produjo ninguna variación o cambio en la composición química de las cromitas. Sin embargo, durante las etapas iniciales del metamorfismo en facies de los esquistos verdes, la cromita reaccionó con fluidos ricos en MgO y SiO<sub>2</sub>, perdiendo Al<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, dando lugar a una cromita rica en FeO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en equilibrio con clorita. Con el aumento del grado metamórfico, la serpentinización del olivino fue decayendo generando unas condiciones progresivamente más oxidantes en el medio. En estas condiciones, la cromita preexistente (inalterada o ya previamente alterada) reaccionó con serpentina dando lugar a la formación de un borde más rico en Fe<sup>3+</sup>.

El aumento de la  $f\text{O}_2$ , resultado de la paralización de la serpentinización del olivino durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura y la circulación de fluidos acuosos tuvo como resultado la formación de bordes mucho más enriquecidos en Fe<sup>3+</sup> (ferritcromita), los cuales contienen proporciones significativamente importantes de clorita. Durante las etapas más tardías de la alteración metamórfica, algunas cantidades de magnetita formadas durante el metamorfismo de fondo oceánico, reaccionaron con serpentina dando como resultado la formación de talco y carbonatos (magnesita) en la matriz silicatada de las cromitas, o a lo largo de finas fracturas tardías



**Figura 6.35.** Esquema ilustrando los cambios químicos en las cromitas durante el metamorfismo. Olv: olivino, Srp: serpentina [Lz: lizardita, Crtl: crisotilo, Atg: antigorita], Chr: cromita, Chl: clorita, Brc: brucita, Mgt: magnetita, Tlc: talco, Mag: magnesita, Mgt: magnetita.

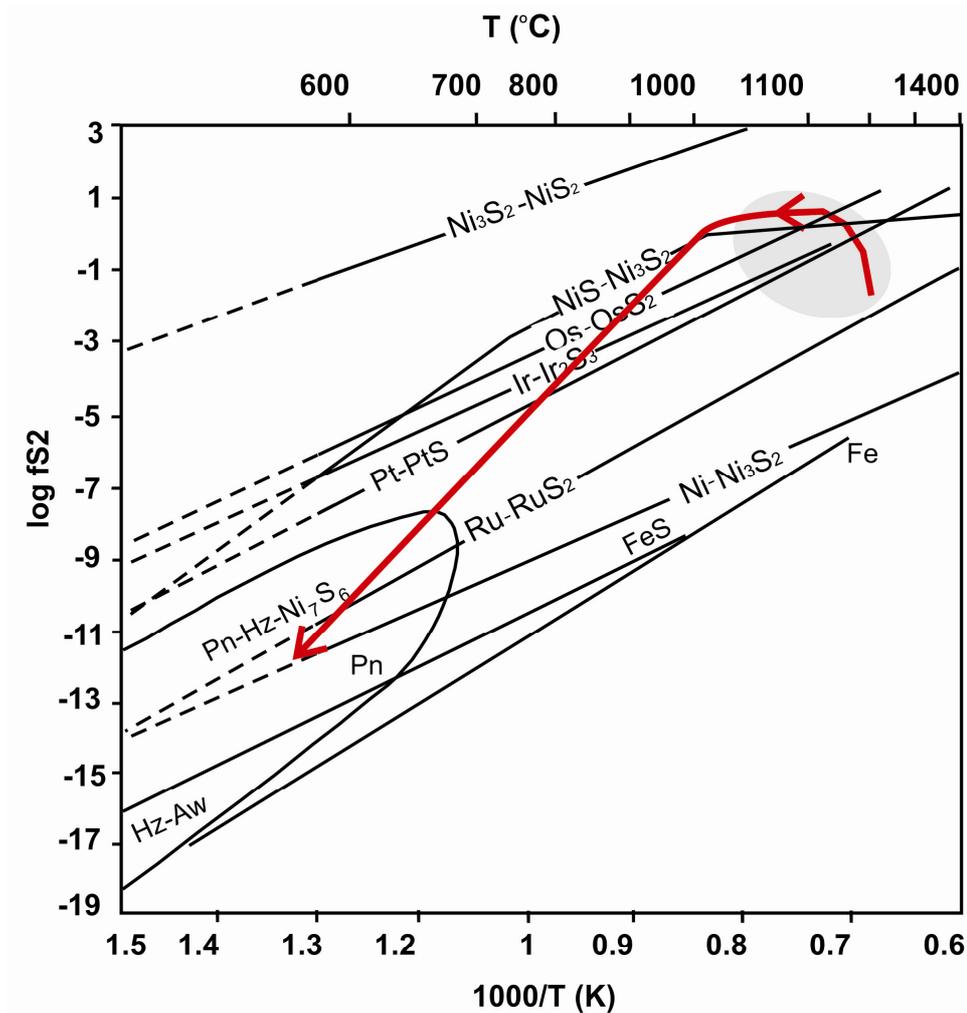
## **6.5.2. Origen de las inclusiones sólidas (minerales del grupo del platino y de metales base) en las cromititas**

### *6.5.2.1. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita inalterada: origen y condiciones de formación de las asociaciones primarias.*

Las características morfológicas, que muestran los granos monofásicos o compuestos de laurita-erlichmanita, las aleaciones de Ru-Os-Ir, la irarsita y la kashinita, incluidas en las zonas inalteradas de los cristales de cromita sugieren que son inclusiones primarias o magmáticas, formadas antes o coetáneamente, a la cristalización de la cromita (véase epígrafe 1.1.3.2 del Capítulo 1 y apartados de la discusión del Capítulo 3).

El predominio de la laurita en la asociación, junto a menores cantidades de erlichmanita y kashinita, y la relativa escasez de aleaciones (Figura 6.17) sugieren, como se ha discutido en los capítulos precedentes, que las condiciones de fugacidad de azufre alcanzadas en el fundido, fueron mayores que las requeridas para estabilizar únicamente las aleaciones. En este caso las relaciones texturales (Figuras 6.28D-E, 6.28H-I) que se observan en las inclusiones compuestas también indican que las aleaciones cristalizaron coetánea o posteriormente a los sulfuros. Las características texturales, unidas al enriquecimiento en Ru que muestra la laurita de Dobromirski, y el bajo contenido en Ru del osmio nativo asociado a ella sugiere unas condiciones de cristalización de dichas asociaciones a una temperatura próxima a los 1200 °C, y un rango de fugacidades de azufre de entre -2 y -0.5 log  $f_{S_2}$  (Figura 6.36; Andrews y Brenan, 2002).

La estructura zonada que muestran algunos cristales de laurita incluidas en las cromitas inalteradas de Dobromirski, está formada por núcleos de laurita rica en Os y bordes de laurita rica en Ru. En algunos casos, los bordes ricos en Ru tienen adheridos aleaciones de osmio (muy pobres en Ru) (Figura 6.28E). Esta disposición textural sugiere que tales minerales no se formaron mediante un proceso de cristalización fraccionada (véase Capítulo 3). Mas bien, el mayor contenido de Ru en los bordes, es el resultado de la cristalización de los mismos a menor fugacidad de azufre y/o mayor temperatura que aquellas en las que se han formado los núcleos ricos en Os (Figura 6.36). Esto indica, como se ha venido señalando en las cromititas de los otros complejos ofiolíticos estudiados, la heterogeneidad físico-química del ambiente en el que se formó la cromitita. Tales condiciones heterogéneas quedan registradas en la estructura del grano zonado de la Figura 6.28E. En este grano el núcleo (parcialmente corroído) está envuelto por un borde formado por diferentes bandas de composición variable que crecen adaptándose a la morfología irregular del núcleo. Esta estructura indica desequilibrios entre el cristal previamente formado (que ahora corresponde al núcleo) y el borde, sugiriendo que ambos debieron formarse bajo condiciones de fugacidad de azufre y/o temperatura variables (Figura 6.36). En esta situación la formación de erlichmanita y kashinita pudo tener lugar coetáneamente a la formación de las asociaciones de laurita y las aleaciones de Os-Ir-Ru, en respuesta a variaciones súbitas de la temperatura y/o de la  $f_{S_2}$  en el mismo grano, o en granos de cromita próximos (véase apartado de discusión del Capítulo 3).



**Figura 6.36.** Curvas de equilibrio para sulfuros y metales de Ru, Ir, Os y Ni, en función de la fugacidad de azufre ( $f_{S_2}$ ) y temperatura ( $T$ ). Modificado de Stockman y Hlava (1984); Melcher et al. (1997); Garuti et al. (1999) y Gutiérrez-Narbona et al. (2003). El campo gris indica la región de estabilidad de las fases magmáticas. Las flechas indican la trayectoria de enfriamiento subsólidos de las asociaciones de MGP-MMB.

La presencia de irarsita como mineral primario en estas cromitas atestigua, de nuevo, la disponibilidad de As durante la etapa magmática (véase discusión Capítulos 3, 4 y 5). Sin embargo, la escasez de este mineral y su reducido tamaño señala la baja concentración de dicho elemento en el fundido que originó estas cromitas.

El modelo descrito también permite explicar la presencia de sulfuros de Ni (millerita y heazlewoodita) como inclusiones en la cromita inalterada. Así, la ausencia de EGP en solución sólida en tales sulfuros y el hecho de que no estén asociados con minerales de Rh, Pt y/o Pd evidencian que estos no cristalizaron de un líquido sulfurado inmiscible, como se ha descrito en las cromitas de Sagua de Tánamo y de la Isla de Ouen. Mas bien, la cristalización de los mismos debió tener lugar cuando la  $f_{S_2}$  alcanzó los valores necesario para cristalizar erlichmanita (Figura 6.36). Por el contrario la presencia de pentlandita representaría los estadios más tardíos de la cristalización de la cromita, ya que

este mineral puede llegar a ser estable a temperaturas entorno a los 865 °C (Sugaki y Kitakaze, 1998).

*6.5.2.2. Minerales del grupo del platino y metales base incluidos en la cromita alterada y la matriz silicatada: modificación de las paragénesis primarias y formación de las asociaciones secundarias durante el metamorfismo.*

Si se considera la distribución de los MGP en las cromitas, se observa que hay una disminución progresiva del número de los granos de estos minerales desde la cromita inalterada hasta la matriz silicatada, con muy poca variación (las proporciones son casi las mismas) del área que representan dichos granos en las diferentes posiciones texturales (Figura 6.16). El aumento progresivo del tamaño medio que muestran los granos de MGP en la cromita alterada y la matriz silicatada respectivamente (Tabla 6.2), indica que aunque en las zonas de alteración hay menos granos, el tamaño de los mismos es mayor que el de aquellos incluidos en la cromita inalterada. Este hecho nos permite explicar por qué las proporciones de las áreas que representan los MGP en las diferentes posiciones texturales es prácticamente la misma y sugiere cierta neoformación de MGP durante la alteración. No obstante, para poder explicar certeramente estas variaciones en la distribución de los MGP (Figura 6.16) hemos de plantear dos posibles alternativas: 1) dichas distribuciones son solamente el resultado de procesos magmáticos que fraccionaron los MGP en la cromita y residualmente alguno de ellos en la matriz silicatada, o 2) tales distribuciones son resultado de la distorsión de la distribución original de los MGP debido a los efectos de la alteración metamórfica. La tipología, la composición química y las características morfo-texturales de los MGP que se reconocen en las zonas de alteración (cromita alterada y matriz silicatada) apoyan la segunda tesis.

Los argumentos que se expondrán a continuación, sugieren que durante la alteración se desarrollaron, al menos, dos procesos diferentes: 1) un proceso de degradación/desequilibrio de la mineralogía primaria resultado de su equilibrio con las condiciones de la alteración, y 2) un proceso de neoformación durante el cual algunos de los minerales preexistentes o neoformados llegaron incluso a recrecer aumentando considerablemente su tamaño, como resultado de la incorporación de elementos movilizados por los fluidos metamórficos.

Un caso que ejemplifica la degradación de los MGP primarios en las cromitas de Dobromirsti viene dado por la desulfurización de la laurita y la formación subsecuente del rutenio nativo. La distribución de las proporciones de ambos minerales en las diferentes posiciones texturales en las que se encuentran se correlacionan de forma inversa. Así, la proporción de los granos de laurita disminuye desde la cromita inalterada hasta la matriz silicatada, mientras que la proporción de rutenio nativo aumenta en la cromita alterada y sobre todo la matriz silicatada (Figura 6.17). El rutenio siempre está asociado a la laurita formando pequeñas inclusiones en sus proximidades u orlas entorno ella (Figuras 6.28D-E). Es más, los granos analizados de esta aleación muestran un contenido de Ru idéntico al de la laurita a la que se encuentra asociado (Figuras 6.19 y 6.21). Estas observaciones sugieren que la desulfurización de la laurita dio como resultado la formación del rutenio nativo (véase discusión Capítulo 4). La mayor proporción de área de rutenio en la matriz silicatada, comparada con la que hay en la cromita alterada (Figura 6.17) sugiere que este proceso de destrucción de la laurita y de producción de rutenio fue más intenso en la matriz silicatada, dada la mayor disponibilidad de fluidos metamórficos en

dicha matriz. Esta observación está además soportada por la composición de las lauritas analizadas. Aquellas laurita presentes en la matriz silicatada tienen un contenido promedio de Ru mayor que la laurita incluida en los cristales de cromita (Figura 6.19). Las observaciones expuestas permiten argumentar que, aunque el proceso de alteración es variable en intensidad, como demuestra la supervivencia de lauritas en todas las posiciones texturales, fue mucho más acusado en la matriz silicatada donde la interacción con los fluidos metamórficos alterantes fue mucho mayor. La formación de las orlas y de las pequeñas inclusiones de rutenio siempre en las proximidades de los cristales de laurita alterados, sugiere además, que el Ru fue un elemento muy poco móvil durante la alteración metamórfica, quedando restringido su transporte y redistribución a las cercanías y/o distancias muy cortas (grano-grano) de los minerales primarios de los que este elemento fue removilizado.

En las cromititas estudiadas el osmio nativo está incluido solamente en cristales de cromita (Figura 6.17). Aunque se reconocen numerosos granos, la proporción de área (y el tamaño de los mismos) es muy reducida. La ausencia de este mineral en la matriz silicatada, unida al pequeño tamaño de dichos minerales, sugiere que, o bien todos los cristales de osmio formados durante la etapa magmática quedaron atrapados en cristales de cromita, o que aquellos granos que eventualmente pudieron haber sido liberados durante la alteración de la cromita fueron disueltos por completo. Un hecho que apoya la segunda hipótesis, y que sugiere la movilización del Os durante la alteración es el progresivo empobrecimiento en Os que muestran las lauritas localizadas en la matriz silicatada (Figura 6.19). Un caso que ejemplifica como el Os podría haber llegado a ser movilizado y/o posteriormente reconcentrado durante la alteración se observa en el grano de laurita zonado de la Figura 6.20B. Este grano, se localiza en la matriz silicatada y tiene una estructura interna muy compleja con diferentes bandas ricas en Os que dan lugar a una tendencia de enriquecimiento de Os hacia el borde del grano. Las diferentes bandas del grano no siguen un patrón de crecimiento cristalino determinado como el que presentan las lauritas zonadas incluidas en las zonas inalteradas de la cromita (véase Capítulo 3). La estructura interna del grano y su morfología exterior perfectamente definida, sugiere que el mismo podría derivar de la recristalización de un grano de laurita previamente disuelto durante la alteración. Un hecho que evidencia la disolución del cristal previo son las microinclusiones de Ru dispersas en las proximidades del cristal zonado. Por el contrario, la relación de contacto de esta laurita con un cristal alterado de cromita al que se encuentra asociado parece sugerir que el MGP utilizó el borde de la cromita como lugar de nucleación para su posterior crecimiento. Este hecho está además apoyado por la morfología de las bandas internas del grano que se adaptan a cristales de irarsita previos [formados a partir de la fijación de Ir por As incorporado al sistema por fluidos oxidantes (ver más adelante)]. Ya que la desulfurización de la laurita tiene lugar en condiciones reductoras (véase Capítulo 4), la recristalización de este grano de laurita sobre cristales de irarsita debió tener lugar en una etapa posterior en condiciones oxidantes. Así el hecho de que haya una concentración preferencial del Os en los bordes del grano también sugiere como se ha comentado anteriormente, que el proceso de recristalización del grano debió tener lugar bajo condiciones oxidantes. Según esta interpretación (y tal como se demostró anteriormente) el Ru permanecería como un elemento aún inmóvil en las condiciones en las que el Os (y también el Ir) son movilizados por los fluidos alterantes. La formación de laurita secundaria en contextos de alteración hidrotermal por fluidos derivados del metamorfismo ya ha sido sugerido por Garuti et al. (2007) en las cromititas estratiformes de Campo Formoso (Brasil).

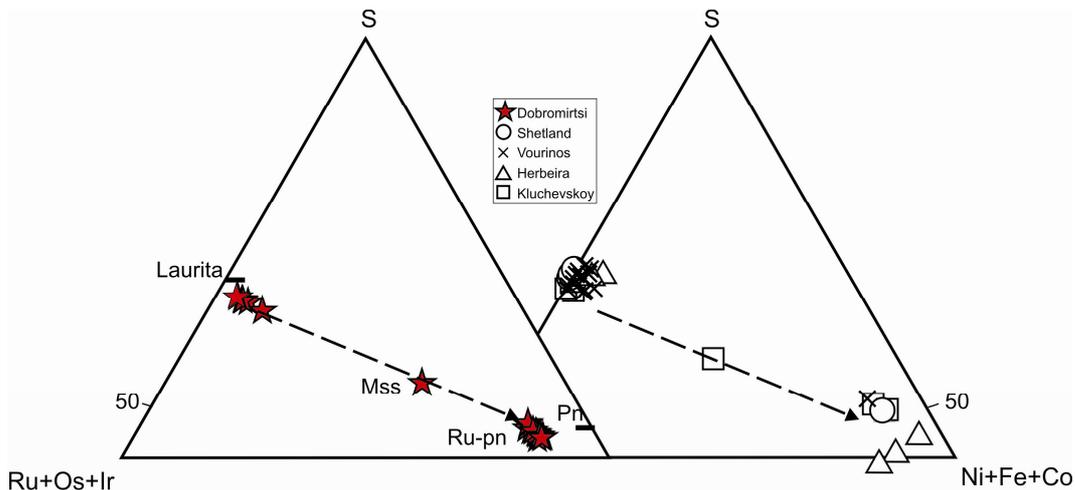
El incremento de las proporciones de irarsita (mineral muy escaso en la cromita inalterada), hollingworthita, del el antimoniuro de Os y Rh, el estannuro de Pd y Cu, la rutenio pentlandita y la mss rica en Ru (ausentes por completo en la cromita inalterada) (Figura 6.17) en las zonas alteradas, sugiere, de nuevo, un proceso de neoformación de estos MGP durante la alteración metamórfica.

El aumento de la proporción de sulfoarseniuros de Ir-Rh en las zonas de alteración pone de manifiesto que el Ir y el Rh fueron elementos disponibles durante la alteración. La combinación de dichos elementos con el As para formar los sulfoarseniuros sugiere que este último componente [muy escaso en fundido original a partir del cual cristalizaron las inclusiones primarias (la proporción de irarsita en la cromita inalterada no llega al 1% de los MGP)] debió de ser introducido por los fluidos alterantes. Esto queda probado además, por la distribución exclusiva de los arseniuros de níquel en la cromita alterada y en la matriz silicatada (Figuras 6.17 y 6.26). La relación de proporciones obtenidas con el número de granos y el área ponderada de la irarsita, indica que aquellos granos localizados en la cromita alterada tienen un tamaño mayor que los que están en la matriz silicatada. Por el contrario, menos granos de hollingworthita en la matriz silicatada representan un área similar a la de los granos de irarsita. Estas distribuciones de los sulfoarseniuros de Ir-Rh sugieren que el Ir fue menos móvil que el Rh. Esta interpretación permite explicar la formación de cristales de irarsita como los que se encuentran en las proximidades del cristal zonado de la Figura 6.30E, así como de cristales de hollingworthita en la matriz silicatada (Figura 6.30A). La Figura 6.30F muestra un grano compuesto de irarsita y hollingworthita muy singular. Este grano presenta un tamaño relativamente grande si se compara con el resto de sulfoarseniuros de Ir-Rh reconocidos en las cromititas (p.ej. Figuras 6.28H, 6.29B-C, 6.30A-B). Otra característica peculiar es que la hollingworthita que forma la parte exterior desarrolla un borde poroso y muestra un empobrecimiento relativo en S, Ru y Pt, y un ligero incremento en Fe y Ni (Figura 6.22). En la cromita inalterada de Dobromiritsi no se reconocen agregados compuestos ni cristales zonados formados por individuos de irarsita y hollingworthita como los que se han descrito en el distrito de Sagua de Tánamo (véase Capítulo 4), lo cual nos lleva a considerar un origen secundario de dicho grano. Anteriormente se ha discutido que los fluidos a partir de los cuales se formaron estos sulfoarseniuros fueron predominantemente oxidantes. Aunque no ha podido ser constatado con los medios analíticos utilizados, la textura porosa que muestra el grano de hollingworthita sugiere que este podría ser un óxido. La disminución de Pt hacia el borde de este grano señala que los fluidos que pudieron oxidar a la hollingworthita llegaron a movilizar tal elemento. Esto está de acuerdo con los trabajos experimentales de Wood (en Cabri, 2002) quien ha demostrado que el Pt puede ser movilizado en forma de complejos cloruros por fluidos ácidos y oxidantes. La entrada de Ni y Fe para compensar el Pt y S liberados permitiría, en condiciones ligeramente más oxidantes, la transformación del sulfoarseniuro en un óxido. Así mismo, la formación de pequeñas inclusiones de Ru en los bordes del grano sugiere, de nuevo, la poca movilidad de este elemento por los fluidos alterantes.

La formación del antimoniuro Rh y Os en la matriz silicatada sugiere que ambos EGP fueron movilizados por los mismos fluidos alterantes y/o fijados en las mismas condiciones. La combinación de ambos elementos con el Sb sugiere que tales elementos movilizados por los fluidos ácidos y oxidantes fueron fijados por el Sb, cuando el medio derivó hacia condiciones ligeramente más alcalinas (Thalhammer et al., 1990; Garuti et al., 2007).

La asociación del estannuro de Pd y Cu con los hidróxidos de Fe que reemplazan a la pentlandita sugiere que el Pd fue transportado y/o fijado por complejos hidróxilo, por los mismos fluidos oxidantes (y de carácter alcalino) a partir de los cuales se originaron los hidróxidos de Fe (Wood en Cabri et al., 2002)

Como se ha descrito en los capítulos 4 y 5, la rutenio pentlandita se puede encontrar incluida en la cromita inalterada y/o en las fracturas, pudiendo ser interpretada como un mineral de origen magmático y/o secundario. Sin embargo, la rutenio pentlandita de Dobromirski se localiza de forma exclusiva en la cromita alterada, y siempre asociada con laurita, osmio y/o irarsita. La geometría del contacto entre la rutenio pentlandita y la laurita (Figura 6.29H) sugiere que la primera se forma a expensas de la segunda lo cual implica una pérdida de S y EGP en la laurita, que se compensa con la entrada de metales base (Ni, Fe y en menor medida Co) en la rutenio pentlandita (Figura 6.37). Ejemplos de este tipo de reemplazamiento en el cual la laurita se transforma en rutenio pentlandita se han descrito también en las cromititas de los complejos ofiolíticos de Shetland (Tarkian y Prichard, 1987; Malitch, 2008 com. pers.), y Kluchevskoy (Zaccarini et al., 2008) (Figura 6.37).



**Figura 6.357.** Variaciones de la composición de laurita, mss rica en Ru y rutenio pentlandita en las cromititas de Dobromirski y en otras cromititas ofiolíticas. Las flechas indican la variación de la composición desde la laurita hasta la rutenio pentlandita. Los análisis añadidos de otras cromititas ofiolíticas proceden de Shetland (Tarkian y Prichard, 1987), Vourinos (Garuti y Zaccarini, 1997), Herbeira (Moreno et al., 1999) y Kluchevskoy (Zaccarini et al., 2006).

La transformación de la laurita a rutenio pentlandita implica una distorsión de la estructura cúbica  $Pa\bar{3}$  tipo pirita a otra estructura cúbica  $P\bar{4}3m$  del tipo pentlandita. Este cambio de estructura supone una menor disponibilidad de huecos estructurales en los que pueden entrar el Os e Ir (Makovicky et al., 1986). Tanto en las cromititas de Dobromirski como en las de Shetland y Kluchevskoy, las aleaciones de Os e Ir siempre están en los contactos de reemplazamiento entre la laurita y la rutenio pentlandita e incluidas en esta última. Esta relación textural sugiere, de acuerdo con lo argumentado por Makovicky et al. (1986) que el Os e Ir inicialmente presentes en la laurita, no ocupan las posiciones octaédricas de la estructura de la rutenio pentlandita llegando a ser expulsados de la misma durante la transformación de un sulfuro a otro. Estos elementos exsueños por tanto, se combinarían entre sí para formar

las aleaciones de Os-Ir y con elementos incorporados al sistema como el As, para formar la irarsita (Figuras 6.29F y 6.29H).

La mss rica en Ru muestra el mismo tipo de relación textural que la rutenio pentlandita ya que esta fase mineral también se encuentra en la cromita alterada reemplazando a la laurita e incluyendo aleaciones de Os-Ir. Fases minerales similares a esta mss rica en Ru fueron descritas por Zaccarini et al. (2008) y Melcher et al. (1997) en las cromititas de las ofiolitas de Kluchevskoy y de Kempirsai. La fase descrita por Zaccarini et al. (2008) es una solución sólida monosulfurada rica en EGP y metales base, mientras que la descrita por Melcher et al. (1997) es un monosulfuro rico en EGP. Ambas fases también se presentan asociadas a granos de laurita y/o erlichmanita y aleaciones de Os e Ir. Según los investigadores que las describieron, estas fases son productos de desmezcla de líquidos sulfurados ricos en EGP y metales base formados posteriormente a la cristalización de laurita y/o erlichmanita. Esta interpretación concuerda con lo observado en las cromititas del distrito de Sagua de Tánamo y de la Isla de Ouen (véase capítulos 4 y 5) donde, durante la etapa magmática, llegan a formarse sulfuros de metales base ricos en EGP (curproiridsita, mss rica en EGP y/o rutenio pentlandita). Sin embargo, tanto la mss rica en Ru que se encuentra en Dobromirski como el monosulfuro rico en EGP descrito en las cromititas de Kluchevskoy se presentan exclusivamente en zonas alteradas de la cromitita. En ambos casos la fase mineral en cuestión reemplaza a la laurita e incluye aleaciones de Os e Ir. Este tipo de asociaciones sugiere un mecanismo de formación secundario relacionado con los procesos de alteración de la cromitita, similar al descrito para la formación de la rutenio pentlandita.

Los trabajos experimentales de Kullerud y Yund (1962) y las observaciones empíricas de Melcher et al. (1997) sugieren que la mss rica en EGP tiene una estructura tipo millerita de alta temperatura (estructura tipo NiAs) la cual no es estable por debajo de  $379 \pm 3$  °C. El hecho de que la mss rica en Ru rellene oquedades formadas durante la alteración de la cromita (Figura 6.29G) sugiere que la formación de esta fase a partir de la alteración de la laurita debe de tener lugar a temperaturas próximas a los 379 °C. Los mayores contenidos de Os e Ir que tiene la mss rica en Ru en comparación con la rutenio pentlandita, sugiere que esta última sería una fase de más baja temperatura. La menor capacidad de la estructura de la rutenio pentlandita de albergar Os e Ir facilitaría la expulsión de mayores cantidades de Os e Ir (de ahí los menores contenidos de estos elementos en comparación con la laurita y la mss rica en Ru) iniciada durante el reemplazamiento de la laurita por la mss rica en Ru, que permitirían la formación de las aleaciones de Os-Ir y la irarsita al combinarse parte del Ir liberado con As introducido en el sistema. Ni en las cromititas de Dobromirski, ni en otras descritas en la literatura existen ejemplos de la transformación/reemplazamiento de la mss rica en Ru a la rutenio pentlandita. La ausencia de tal tipo de textura podría ser debido a la rapidez de la transformación o a que la mss rica en Ru es una fase metaestable necesaria para la transformación de la laurita a rutenio pentlandita. En este sentido, el origen de los cristales monofásicos de rutenio pentlandita como el que muestra la Figura 6.29A podría asumirse como resultado del reequilibrio completo de cristales de rutenio pentlandita formados mediante el proceso descrito. Conforme avanza el proceso de alteración las aleaciones de Os-Ir, en este caso deberían de haber sido lixiviadas.

Contrariamente a los MGP, las proporciones de MMB (tanto en número de granos como en áreas que estos representan) en las zonas de alteración de las cromititas son significativamente mayores que las que hay en la cromita

inalterada (Figura 6.25). Aunque en la cromita alterada hay un mayor número de granos que en la matriz silicatada, el área que representan dichos granos es menor. Por el contrario, la mayor proporción de área en la matriz silicatada responde al mayor tamaño promedio de los granos localizados en dicha posición textural (Tabla 6.4). Los criterios que se expondrán a continuación sugieren que tales distribuciones de los MMB en las cromititas responden a un mecanismo predominante de neoformación de MMB durante la alteración.

Si se comparan los MMB presentes en la cromita alterada con los que están incluidos en la cromita inalterada, se observa que hay un aumento de la variedad de fases minerales (Figura 6.26). Este aumento se asocia a la neoformación de minerales que contienen As (maucherita, gersdorffita y orcelita), Sb (breithauptita y NiAsSb) y en menor medida Cu (calcopirita) que están ausentes por completo en las zonas inalteradas de los cristales de cromita. Las proporciones que representan las áreas de estos minerales ricos en As, Sb y/o Cu, comparados con los sulfuros de Ni pobres en S (godlevskita y heazlewoodita) y la pentlandita, que también se encuentran en la cromita alterada, indica el pequeño tamaño de las fases neoformadas; lo cual concuerda con lo que se observa en la Figura 6.25.

La relación de las proporciones de pentlandita (obtenidas con el número de granos y las áreas) en la cromita inalterada y la cromita alterada sugiere que aún habiendo menos granos de pentlandita en la cromita alterada, el tamaño de los mismos es mayor que el de los que están en cromita inalterada. Esta afirmación también es válida para la godlevskita (Figura 6.26) y sugiere que durante la alteración los cristales neoformados desarrollaron un mayor tamaño debido a la disponibilidad de componentes (Ni, Fe, S, etc...) en el medio y que además dicha neoformación pudo estar acompañada de cierta recristalización (que conllevó también el aumento de tamaño) de cristales previos. De este modo se podría también explicar la abundancia de granos de pentlandita y la proporción de área que estos representan en la matriz silicatada.

En la matriz serpentinizada intersticial de las cromititas de Dobromirski se reconocen cristales de pentlandita y/o heazlewoodita que muestran texturas vermiformes o porosas (Figuras 6.33A-B) que evidencian la desulfurización parcial de los granos. Así mismo también se reconocen agregados de pentlandita ± heazlewoodita ± awaruita ± magnetita (p. ej. Figura 6.33F). Este tipo de asociaciones que son estables en un rango de temperaturas que oscila entre los 100 °C y los 400 °C, son típicas de condiciones de baja  $fO_2$  y/o  $fS_2$  (Alt y Shanks, 1998). En apartados anteriores se ha discutido que las primeras etapas de la alteración de las cromititas de Dobromirski estuvieron caracterizadas por condiciones de baja  $fO_2$  y/o  $fS_2$  en el ambiente. Así, la formación de estas asociaciones de MMB caracterizada por sulfuros pobres en S y aleaciones debió tener lugar durante el metamorfismo de fondo oceánico (véase apartado de discusión del Capítulo 4) a una temperatura inferior a los 350 °C.

La Figura 6.32A muestra bordes de cromita alterados incluyendo numerosos MMB. Este tipo de texturas sugiere la estrecha relación existente entre el proceso de alteración de la cromita y la formación de dichos MMB. De acuerdo con Kerstedjian et al., (2007) las asociaciones bifásicas y/o polifásicas de pentlandita ± godlevskita ± heazlewoodita ± millerita (Figuras 6.32E-F) localizadas en la cromita alterada debieron formarse a temperaturas inferiores a los 379 °C. Estas temperaturas coinciden con las estimadas para la alteración de

alteración de las cromititas durante el metamorfismo de fondo oceánico, y permanecerían estables durante las facies de los esquistos verdes.

Las figuras 6.32D y 6.32E muestran detalles de arseniuros rellenando cavidades de la cromita alterada (ferritcromita). Tales minerales ricos en As, siempre reemplazan o sobrecrecen a los sulfuros pobres en S (Figuras 6.32G-I). Este tipo de texturas sugieren, de nuevo, la estrecha relación existente entre el proceso de alteración de la cromita y la formación de tales fases, sugiriendo que el As fue introducido por los fluidos ácidos y oxidantes a partir de los cuales la cromita fue alterada a ferritcromita durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura (véase reacción II del apartado de discusión del presente capítulo). Así mismo, los minerales que contienen Sb también se encuentran estrechamente asociados con sulfuros de Ni pobres en S, mostrando relaciones texturales que indican un origen posterior de las fases de Sb (Figura 6.33H). Esto indica que el Sb introducido en el sistema al mismo tiempo que el As. La reducida proporción de áreas que representan estos minerales en comparación con la proporción de granos en que se encuentran, ponen de manifiesto el pequeño tamaño de los mismos. El hecho de que los grandes cristales de pentlandita de morfología euhedral presentes en la matriz silicatada muestren orlas de gersdorfitas sugiere que la neoformación y/o recristalización de cristales de pentlandita tuvo lugar durante la etapa oxidante previamente a la incorporación del As al sistema.

El reemplazamiento de la pentlandita por óxidos e hidróxidos de Fe (Figura 6.33C) pone de manifiesto la intervención de fluidos extremadamente oxidantes y de naturaleza alcalina (Thalhammer et al., 1990). De acuerdo con el modelo propuesto para la alteración de las cromititas, este tipo de fluidos podrían haber estado presentes en el sistema en las etapas más tardías de la alteración metamórfica, en condiciones casi superficiales.

La alteración y/o neoformación de MGP y MMB en relación con la evolución metamórfica de las cromititas estudiadas se puede esquematizar en las tres etapas definidas previamente (Figura 6.38):

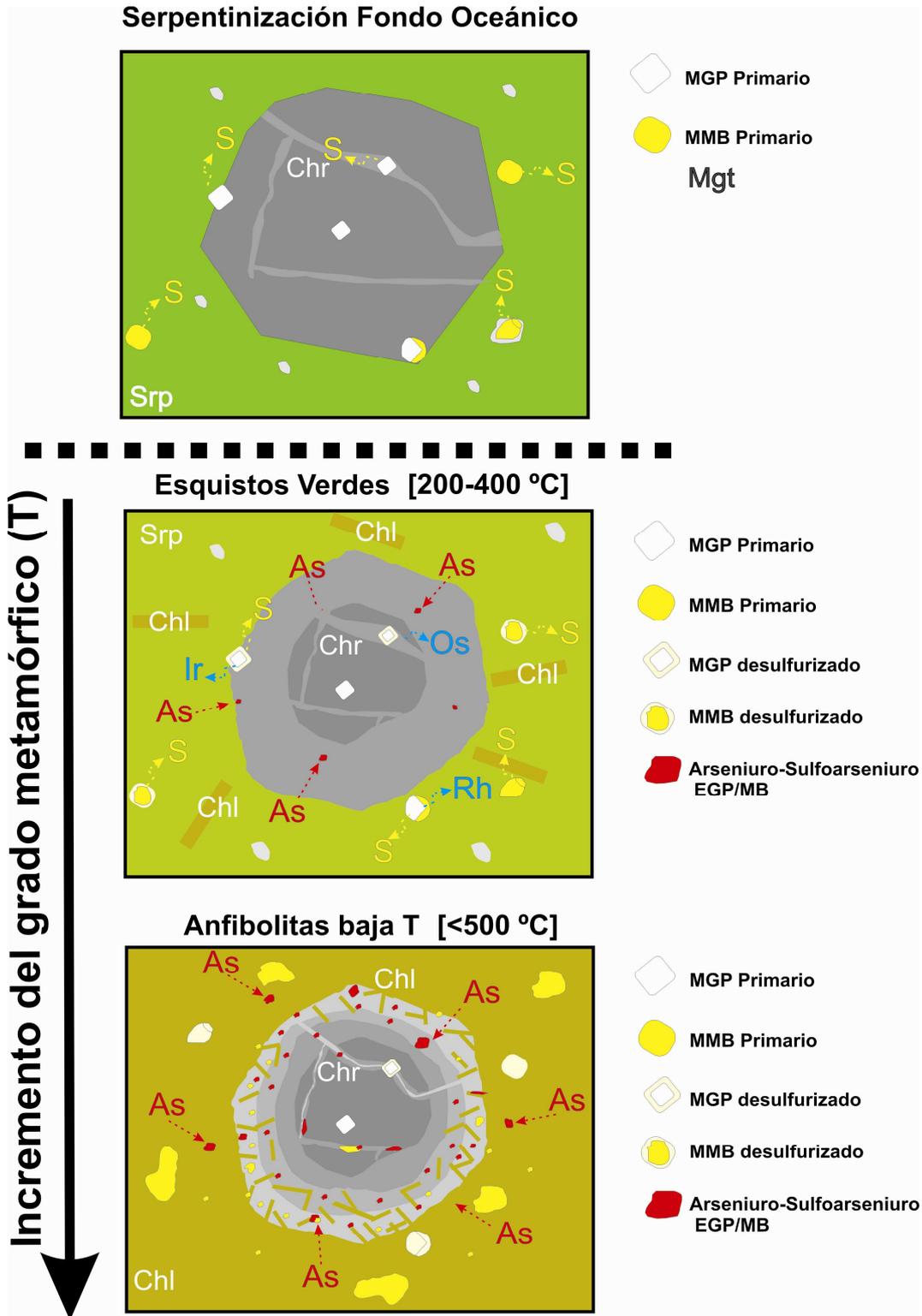
Serpentinización de fondo oceánico (<200 °C): durante esta etapa, la reacción de transformación de olivino a serpentina generó unas condiciones de  $fO_2$  y  $fS_2$  muy bajas en el medio. En tales condiciones parte de los sulfuros primarios presentes en la matriz silicatada se equilibraron perdiendo S. En el caso de SMB primarios, como por ejemplo la pentlandita y la heazlewoodita, la alteración de menor grado implicó también la desulfurización y/o disolución; mientras que las condiciones locales de menor  $fO_2$  y  $fS_2$  conllevaron el reemplazamiento de estos sulfuros primarios por otros minerales más estables dando lugar a los agregados de pentlandita ± heazlewoodita ± awaruita ± magnetita que se observan en algunas partes de la matriz silicatada intersticial.

Metamorfismo en facies de los esquistos verdes (~200-400 °C): durante los primeros estadios de la alteración metamórfica en facies de los esquistos verdes, la continuación de la reacción de reemplazamiento de olivino por serpentina mantuvo las bajas condiciones de  $fO_2$  y  $fS_2$  en el medio. El aumento de la temperatura y el comienzo de la alteración de la cromita llevó aparejado la formación (a unas temperaturas próximas a los 379 °C) de las asociaciones bifásicas y/o polifásicas de sulfuros de Ni pobres en S de pentlandita ± godlevskita ± heazlewoodita ± millerita que se reconocen en los bordes alterados

de cromita. En estas condiciones térmicas, la laurita inicialmente perdió azufre y, cuando la temperatura aumentó (vía desulfurización e incorporación de metales base liberados durante la alteración de los minerales preexistentes), fue reemplazada por la mss rica en Ru y ésta, a su vez, por la rutenio pentlandita. El comienzo de la paralización de la serpentización durante los estadios más avanzados de esta etapa metamórfica resultó en la disolución de las aleaciones de osmio preexistentes. La frecuente asociación de la irarsita con los bordes de alteración de cromita ligeramente enriquecidos en  $\text{Fe}^{3+}$  formados durante esta etapa señala el comienzo de la incorporación de As al sistema, así como la fijación por parte del mismo y de algunos de los EGP (principalmente Ir y Rh) puestos en disolución previamente.

*Metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura (~400-500 °C):*

Durante esta etapa la paralización de la serpentización del olivino fue total, y se formaron los bordes de ferritcromita en equilibrio con clorita. En tal contexto, de estado de oxidación relativamente alto, la frecuente asociación (comúnmente rellenando oquedades de la ferritcromita) de MMB arseniuros y/o sulfoarseniuros sugiere que el aporte de As al sistema se incrementó al incorporarse al mismo fluidos de naturaleza más oxidante. El hecho de que durante su crecimiento la laurita zonada de la matriz silicatada se adapte a los cristales de irarsita previos, y que la pentlandita recristalizada en la matriz sea más rica en Co y desarrolle en algunos casos orlas de gersdorfita, sugiere que la mayor incorporación de As al sistema fue coetánea a la de otros componentes (p. ej. Co). Así la mayor adición de componentes externos asociada a un mayor estado de oxidación de los fluidos oxidantes se soporta por la asociación de las fases que contienen Sb, Sn y/o EGP con óxidos (p. ej. goethita) que reemplazan a sulfuros formados durante las etapas previas. La fuente de los componentes introducidos al sistema podría estar en las rocas metamórficas (p.ej gneisses) subyacentes a las rocas ultramáficas del macizo, las cuales están fuertemente mineralizadas en el distrito de Madam, muy próximo al Macizo Ultramáfico de Dobromirski; mediante un mecanismo similar al descrito por Malitch et al., (2001) o Garuti et al., (2007) en los Macizos de Kraubath, Austria, y Campo Formoso, Brasil, respectivamente.



**Figura 6.38.** Esquema ilustrando la degradación y/o neoformación de las asociaciones de MGP y MMB en durante las diferentes etapas de alteración reconocidas en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromiritsi. Srp: serpentina, Chr: cromita, Chl: clorita, Mgt: magnetita, Tlc: talco, Mgt: magnetita.



## *Capítulo 7*

# **Conclusiones**

### **Origen de los minerales del grupo del platino y metales base primarios en las cromititas ofiolíticas: relación con la formación de las cromititas ofiolíticas**

Los granos monofásicos o compuestos de MGP y/o MMB incluidos en las zonas inalteradas de los cristales de cromita se interpretan como inclusiones primarias o magmáticas, formadas coetáneamente a la cristalización de la cromita. Esta interpretación también se asume para aquellos MGP y MMB incluidos en silicatos primarios anhidros (olivino y piroxenos) de la matriz intersticial de las cromititas de la Isla de Ouen.

La asociación de MGP (dominada por laurita, irarsita y cuporidsita) y MMB (dominada por pentlandita) primaria en las cromititas del Distrito de Sagua de Tánamo se formó dentro de un rango de temperaturas que osciló entre 1200 y 1100 °C, y fugacidades de azufre de entre -2 y -0.5 log  $fS_2$ . La mayor abundancia y variedad de sulfuros de EGP y/o metales base en las cromitita de la Mina Caridad se interpretan como resultado de la mayor  $fS_2$  alcanzadas en el/los fundido(s) parental(es). La formación de abundantes sulfuros de Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu) (p.ej. mss rica en EGP) en equilibrio con laurita y/o SMB sugiere, asimismo, la segregación de pequeños volúmenes de un líquido sulfurado inmiscible durante la formación de dichas cromititas.

La asociación primaria de MGP y MMB en las cromititas de la Isla de Ouen, caracterizada por la presencia de isoferroplatino (y en menor medida por laurita, cooperita, malanita) y abundantes SMB (principalmente pentlandita, calcopirita y bornita) sugiere condiciones de temperatura de cristalización (entre 1250 y 1050 °C) y  $fS_2$  variables (entre -2 y 0 log  $fS_2$ ). Asimismo, las asociaciones compuestas por isoferroplatino ± cooperita ± kashinita ± malanita ± erlichmanita ± SMB permiten concluir que durante la formación de estas cromititas (en un rango de temperaturas de entre 1100 y 1000 °C) pudieron también llegar a segregarse volúmenes muy pequeños de líquidos sulfurados inmiscibles ricos en EGP y/o metales base.

Los MGP y MMB primarios en las cromititas del Macizo Ultramáfico de Dobromirski (caracterizados por el predominio de laurita y en menor medida osmio y pentlandita) permite se formaron, también, en condiciones variables de temperatura (entre 1200 y 1100 °C) y fugacidades de azufre (entre -2 y -0.5 log  $fS_2$ ).

Todas las observaciones realizadas permiten concluir que en las cromititas ofiolíticas pueden coexistir al mismo tiempo, pero en diferentes zonas de un mismo cuerpo de cromitita (y muy a menudo incluso en una misma muestra) MGP y MMB formados en condiciones termodinámicas diferentes. Las diferentes asociaciones de MGP y MMB, y las zonaciones composicionales que muestran [principalmente los disulfuros de la serie de solución sólida laurita ( $RuS_2$ ) - erlichmanita ( $OsS_2$ )] se formaron en un ambiente heterogéneo en el que la temperatura pudo oscilar entre 1250 y 1050 °C, y la  $fS_2$  entre -2 y 0 log  $fS_2$ . Puntualmente las oscilaciones de estos parámetros pudieron provocar la segregación de pequeños volúmenes de un líquido sulfurado inmiscible. Este ambiente heterogéneo puede explicarse asumiendo un modelo de cristalización de cromita a partir de la mezcla incompleta de magmas basálticos con diferente grado de diferenciación (diferente contenido en sílice). La mezcla de los magmas tendría lugar cada vez que un pulso de magma primitivo (saturado en olivino y cromita) se inyecta en la "camara" o conducto magmático donde reside el magma fraccionado más rico en sílice. La diferencia de propiedades de los magmas involucrados crea un régimen turbulento en la cavidad. Tal régimen dinámico puede ser además complementado o creado como consecuencia de la inyección múltiple de pequeñas fracciones de fluido acuoso segregado a partir de un fluido silicatado saturado en olivino y cromita.

### **Origen de los minerales del grupo del platino y metales base secundarios en las cromititas ofiolíticas: relación con los procesos de alteración de las cromititas**

A diferencia de los MGP y MMB incluidos en la cromita inalterada, aquellos que se encuentran en los bordes alterados de los cristales de cromita, las fracturas y la matriz silicatada (alterada) entre los granos de cromita; se interpretan como minerales que se han formado, o al menos han sido afectados por procesos de alteración postmagmáticos.

De la distribución de las diferentes especies de MGP y MMB en las zonas alteradas de las cromititas estudiadas se concluye que, cuando las condiciones

de  $fO_2$  y  $fS_2$  en el ambiente son bajas, las fases sulfuradas magmáticas dejan de ser estables. En este escenario dichos minerales tienden a equilibrarse con los fluidos circundantes perdiendo S, dando como resultado minerales sulfurados más en S y, en casos extremos, aleaciones. En las cromititas de Sagua de Tánamo la laurita (el MGP primario más abundante) fue reemplazada por aleaciones de Ru-Os-Ir. Este reemplazamiento tuvo lugar coetáneamente a la estabilización de los agregados de pentlandita  $\pm$  heazlewoodita  $\pm$  awaruita  $\pm$  magnetita. La formación de estos últimos agregados, unido a las evidencias químicas y texturales de alteración de las cromititas, indica que la desulfurización de los minerales magmáticos tuvo lugar en las condiciones reductoras que se generaron durante la serpentización de fondo oceánico, cuando el olivino fue reemplazado por lizardita (200-350 °C). La formación de rutenio pentlandita debido a la desulfurización de laurita, y la formación coetánea de agregados de pentlandita  $\pm$  godlevskita  $\pm$  heazlewoodita  $\pm$  millerita, permite concluir que, en Dobromirski, las condiciones de bajas  $fO_2$  y  $fS_2$ , se extendieron desde las etapas iniciales de la serpentización de fondo oceánico hasta los estadios iniciales del metamorfismo en facies de los esquistos verdes (~200-380 °C). Por el contrario, la estrecha asociación de la "malanita alterada" (producto de la desulfurización de la malanita primaria) y SMB asociados a ella (p.ej pentlandita y heazlewoodita) mostrando evidencias de alteración, con silicatos hidratados de alta temperatura en las cromititas de la Isla de Ouen, permite concluir que, en que en estas últimas, la desestabilización de los minerales sulfurados magmáticos resultado de las bajas  $fO_2$  y  $fS_2$  alcanzadas, preferentemente, durante la alteración hidrotermal de alta temperatura. Los casos estudiados, permiten afirmar que la pérdida de S lleva también emparejada la pérdida parcial de EGP (principalmente Ir, Rh y en menor medida Pd). Esta pérdida de componentes es, en parte, compensada por la incorporación de metales base (principalmente Fe y Cu) en las aleaciones secundarias resultantes.

La evolución de los fluidos alterantes hacia condiciones más oxidantes conlleva la desestabilización de las aleaciones (magmáticas o formadas como resultado de la alteración de fases sulfuradas primarias), las cuales son reemplazadas por otras aleaciones más estables y, en última instancia, por óxidos. En Sagua de Tánamo, las aleaciones secundarias resultado de la desulfurización de la laurita son reemplazadas por óxidos de Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh). Por su parte, en la Isla de Ouen los óxidos se forman principalmente a partir de aleaciones de Pt-Fe-(Ni-Cu) (p.ej. isoferroplatino) y/o sulfuros de Pt-Pd-Rh previamente desulfurizados (p.ej. malanita y cooperita). En ambos casos, la formación de los óxidos se asocia con los estadios más tardíos de la serpentización de fondo oceánico cuando se estabiliza clorita (<190°C y <250 °C, respectivamente). En Dobromirski, el aumento de las proporciones de minerales que contienen As, y en menor medida Sb y Sn, en los bordes alterados de cromita (principalmente ferritcromita) y la matriz silicatada intersticial indica la adición de componentes externos al sistema (As, Hg, Sn, Sb, Cu...). Tal adición de componentes se asocia con los fluidos oxidantes generados durante las etapas más tardías del metamorfismo en facies de los esquistos verdes y, principalmente durante el metamorfismo en facies de las anfibolitas de baja temperatura (~400-500 °C). Estos aniones estabilizan parte de los EGP y metales base previamente removilizados la alteración en las etapas reductoras previas, en forma de nuevas fases estables en las nuevas condiciones termodinámicas (irarsita, hollingworthita, maucherita, orcelita, breithauptita, gersforffita,...).

Del estudio de la distribución de los MGP y MMB en las zonas alteradas de las cromititas se puede concluir que, independientemente del proceso de alteración que intervenga (serpentinización de fondo oceánico, alteración hidrotermal de alta temperatura, y metamorfismo regional) los EGP son elementos que pueden llegar a ser movilizados. Sin embargo, los procesos de alteración estudiados no suponen la concentración significativa de estos metales nobles, sino más bien, su redistribución a distancias muy cortas.



## Conclusions

### **Origin of primary platinum-group and base-metal minerals in ophiolite chromitites: links with chromitite genesis**

Monophase or composite PGM and/or BMM grains located in unaltered chromite are considered primary magmatic minerals, formed during chromite crystallization. Those PGM and BMM grains embedded in anhydrous primary silicates (olivine and pyroxenes) that constitute the interstitial silicate matrix of the chromitites from Ouen Island, are also considered primary.

The primary PGM (dominated by laurite, irarsite and cuproiridsite) and BMM (dominated by pentlandite) assemblage of chromitites from Sagua de Tánamo formed within a thermal range between 1200 and 1100 °C, and  $fS_2$  between -2 y - 0.5 log  $fS_2$ . The higher abundance and variety of PGE and/or base-metal sulphides in the chromitites from Caridad Mine are interpreted as a result of higher  $fS_2$  reached in the parental(s) melt(s) from which these chromitites crystallized. The fact that Ir-Rh-Pt-(Ni-Fe-Cu) sulphides (eg. PGE-rich mss) occur in equilibrium with laurite and/or BMS also evidences the segregation of small volumes of immiscible sulphide melts during the formation of these chromitites.

The primary PGM and BMM assemblage in the chromitites of the Ouen Island is characterized by the presence of isoferroplatinum (and at lesser extent laurite, cooperite, and malanite) and abundant BMS (mainly pentlandite, chalcopyrite and bornite). This assemblage crystallized under variable temperature (1250-1050 °C) and  $fS_2$  (between -2 and 0 log  $fS_2$ ). Likewise, the presence of primary assemblages consisting of isoferroplatinum ± cooperite ± kashinite ± malanite ± erlichmanite ± BMS allow concluding that small volumes of PGE and/or base metal-rich immiscible sulphide melts could also be segregated.

The primary PGM and BMM found in the chromitites from the Dobromirski Ultramafic Massif (characterized by a predominance of laurite and at lesser extent osmium and pentlandite), also formed under variable temperature (1200-1100 °C) and  $fS_2$  (between -2 and -0.5 log  $fS_2$ ).

Data presented in this Thesis allow concluding that PGM and BMM formed under different thermodynamic conditions could coexist at the same time, but in different places of the same chromitite body (frequently in the same sample). The different PGM and BMM assemblages, and their compositional zoning [mainly in disulphides of laurite ( $RuS_2$ ) - erlichmanite ( $OsS_2$ ) solid solution series] show that they formed in a heterogeneous environment under variable temperature (from 1250 to 1050 °C) and  $fS_2$  (from -2 to 0 log  $fS_2$ ). The strong variations of these thermodynamic parameters could locally even provoke the segregation of small volumes of immiscible sulphide melts. This heterogeneous environment can be explained considering a model of crystallization of chromite based on the mingling of basaltic melts with different degrees of fractionation (with different silica contents). Mingling would take place when batches of primitive melt (saturated in olivine and chromite) were injected within a magmatic “chamber” or conduit hosting a more differentiated basaltic melt (richer in silica). Each new melt injection as well as the thermal gradient existing between the melt pool and the host rock promote the development of a turbulent highly-heterogeneous environment during mingling. This dynamic heterogeneous regime could also be complemented or created when small volumes of aqueous fluid phase (segregated from an olivine and chromite saturated basaltic melt) were injected successively in narrow conduits.

### **Origing of the secondary platinum-group and base-metal minerals in ophiolite chromitites: links with chromitite alteration**

PGM and BMM located in altered rims of chromite, fractures and in the interstitial silicate matrix (usually altered) between chromite grains are interpreted as minerals formed or, equilibrated during postmagmatic alteration processes.

The distribution and nature of PGM and BMM identified in the altered zones of the studied chromitites show that, S-bearing magmatic minerals become unstable, under predominant low  $fO_2$  y  $fS_2$  conditions. In this scenario, such minerals tends to equilibrate with fluids losing S, and giving rise to S-poor sulphide-bearing minerals and/or alloys. In the chromitites from Sagua de Tánamo, laurite (the most abundant primary PGM) was replaced by Ru-Os-Ir alloys. This replacement took place simultaneously with the stabilization of aggregates made up of pentlandite ± heazlewoodite ± awaruite ± magnetite. The formation of the latter aggregates, together with the chemical and textural evidences of the alteration of chromite, points out that desulphurization of the

magmatic minerals took place under reducing conditions predominating during initial stages of serpentinization in an ocean floor environment, when olivine was replaced by lizardite (200-350 °C). The secondary origin or ruthenian pentlandite as a consequence of desulphurization of laurite coeval with the formation of pentlandite ± godlevskite ± heazlewoodite ± millerite aggregates, allow concluding that, in Dobromirski, low  $fO_2$  y  $fS_2$ , extended from ocean floor serpentinization up to the initial stages of greenschist facies metamorphism (~200-380 °C).

In contrast, the close association of “altered malanite” (formed after desulphurization of primary malanite) and associated BMS (e.g. pentlandite and heazlewoodite) showing alteration marks, with high-temperature hydrous silicates, in the chromitites from Ouen Island, show that, destabilization of primary S-bearing minerals in the latter chromitites, took place during high-temperature hydrothermal alteration. The studied examples show that S loss in the magmatic minerals also entail partial remobilization of PGE (mainly Ir, Rh and minor Pd). This loss of components, is partially counterbalance by the entrance of base-metals (mainly Fe and Cu) in the resultant secondary alloys.

The evolution of fluids towards more oxidizing conditions implies destabilization of alloys being reemplazad by other new stable alloys or oxides. In the Sagua de Tánamo District, secondary alloys formed after desulfurization of laurite were replaced by Ru-Fe-Os-Ir-Ni-(Rh) oxides. In contrast, in the Ouen Island, PGE oxides formed from primary Pt-Fe-(Ni-Cu) alloys (e.g. isoferroplatinum) and/or desulphurized Pt-Pd-Rh sulphides (e.g. malanite and cooperite). In both cases, the formation of PGE oxides is associated with the latter stages of ocean floor serpentinization when chlorite become stable (<190°C and <250 °C, respectively). In Dobromirski, the increase of proportions of minerals containing As and, at lesser extent, Sb and Sn in altered rims of chromite (mainly ferritchromite) and in the interstitial silicate matrix, indicate the addition of external components (As, Hg, Sn, Sb, Cu...) into the system. The addition of these elements is associated with oxidizing fluids generated during the latter stages of metamorphism under greenschists facies and mainly during lower-temperature amphibolites facies (~400-500 °C). The added anions stabilize some re-mobilized PGE and base-metals as new stable minerals (e.g. irarsite, hollingworthite, maucherite, orcelite, breithauptite, gersdorffite,...).

The distribution of secondary PGM and BMM in the altered zones of the chromitites allow concluding that PGE are mobile during alteration. However, their mobility take place only along shorts distances and do not implies significant re-concentration but their redistribution of PGE.





## Referencias

- Ahmed, A.H., Arai, S., 2002. Unexpectedly high-PGE chromitite from the deeper mantle section of the northern Oman ophiolite and its tectonics implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 143, 263-278.
- Ahmed, A.H., Arai, S., 2003a. Platinum group elements mineralogy of late proterozoic podiform chromitites from the Eastern Desert of Egypt: A preliminary result. En: *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Eliopoulos et al. (eds). Millpress, Rotterdam. 555-558.
- Ahmed, A.H., Arai, S., Attta, A.K., 2001. Petrological characteristics of podiform chromitites and associated peridotites of the Pan African proterozoic ophiolite complexes of Egypt. *Mineralium Deposita*. 35, 260-381.
- Ahmed, A.H., y Arai, S., 2003b. Platinum-group minerals in podiforms chromitites of the Oman ophiolite. *The Canadian Mineralogist*. 41, 597-616.
- Ahmed, Z., Bevan, J.C., 1981. Awaruite, iridian awaruite, and a new Ru-Os-Ir-Ni-Fe alloy from the Sakhakot-Quila complex, Malakand Agency, Pakistan. *Mineralogical Magazine*. 44, 225-230.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research*. 103, N° B5, 9917-9929.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67, 4, 641-653.
- Amossé, J., Allibert, M., Fisher, W., Piboule, M., 1990. Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts – Implications for the differentiation of platinum-group elements during magmatic processes. *Chemical Geology*. 81, 45-53.
- Amossé, J., Dable, P., Allibert, M., 2000. Thermochemical behavior of Pt, Ir, Rh and Ru vs  $fO_2$  and  $fS_2$  in a basaltic melt. Implications for the differentiation and precipitation of these elements. *Mineralogy and Petrology*. 68, 9-62.
- Andrews, D.R.A., Brenan, J.M., 2002. Phase-equilibrium constraints on the magmatic origin of laurite+ Ru-Os-Ir alloy. *The Canadian Mineralogist*. 40, 1705-1716.
- Arai S., Yurimoto, H., 1994. Podiform chromitites of the Tari-Misaka ultramafic complex, Southwest Japan, as mantle-melt interaction products. *Economic Geology*. 89, 1279-1288.
- Arai, S., Uesugi, J., Ahmed, A.H., 2004. Upper crustal podiform chromitite from the northern Oman ophiolite as the stratigraphically shallowest chromitite in ophiolite and its implication for Cr concentration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 147, 145-154.
- Arai, S., Yurimoto, H., 1995. Possible sub-arc origin of podiform chromitites. *The Island Arc*. 4, 104–111.

- Aubouin, J., Mattauer, M., Allégre, C., 1977. La couronne ophiolitique périaustralienne : un charriage océanique représentatif des stades précoces de l'évolution alpine. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris. 285, sér, D, 953-956.
- Augé, T., (BRGM team) 2002. Étude des minéralisations en platinoïdes dans l'Ophiolite de Nouvelle Calédonie. (Rapport confidentielle).
- Augé, T., 1985. Platinum-group mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos Complex, Greece. *The Canadian Mineralogist*. 23,163-171.
- Augé, T., 1986. Platinum-group-mineral inclusions in chromitites from the Oman ophiolite. *Bulletin de Minéralogie*. 109, 301-304.
- Augé, T., 1987. Chromite deposits in the Northern Oman ophiolite: mineralogical constraints. *Mineralium Deposita*. 22, 1-10.
- Augé, T., 1988. Platinum-group minerals in the Tiébaghi and Vourinos ophiolite complexes: genetic implications. *The Canadian Mineralogist*. 26, 177-192.
- Augé, T., Johan, Z., 1988. Comparative study of chromite deposits from Troodos, Vourinos, North Oman and New Caledonia ophiolites. En: *Mineral Deposits in the European Community*,. Boissonnas, J., Omenetto, P. (eds). Springer-Verlag, Heidelberg. 267-288.
- Augé, T., Legendre, O., 1994. Platinum-group-element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia. *Economic Geology*. 89, 1454-1468.
- Augé, T., Legendre, O., Maurizot, P., 1995. Platinum mineralization of the Pirogues River (New Caledonia ophiolite): from magmatic concentration of supergene remobilization. En: *Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impacts*. Pasava, J., Kribek, B., Zak, K. (eds). Rotterdam (Balkema). 89-91.
- Augé, T., Legendre, O., Maurizot, P., 1998. The distribution of Pt and Ru-Os-Ir minerals in the New Caledonia ophiolite. *International Platinum*. Laverov, N. P., Distler, V. (eds), St-Petersburg - Athens, Theophrastus Publications. 129-132.
- Augé, T., Maurizot, P., 1995. Stratiform and alluvial platinum mineralization in the New Caledonia ophiolite complex. *The Canadian Mineralogist*. 33, 1023-1045.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W., Humphris, SE., 2006. Unravelling the sequence of serpentinization reactions : petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters*. 33, L13306, 10.1029/2006GL025681.
- Bacuta, G.C., 1989. Zambales Ophiolite Complex, Philippines: chromite and platinum-group element mineralization. Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, NY, 210 pp.
- Bacuta, G.C., Kay, R.W., Gibbs, A.K., Lipin, B.R., 1990. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of Acoje Block, Zambale

- ophiolite complex, Philippines. *Journal of Geochemical Exploration*. 37, 113-145.
- Bacuta, G.C., Lipin, B.R., Gibbs, A.K., Kay, R.W., 1988. Platinum-group elements abundance in chromite deposits of the Acoje ophiolite block, Zambales ophiolite complex, Philipines. En: *Geoplatinum Symposium Volume*. Prichard, H.M., Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Cribb, S.J., (eds). 381-282. Elsevier, Amsterdam, The Nehterlands,.
- Bai, W., Robinson, P.T., Fang, Q., Yang, J., Yan, B., Zhang, A., Hu, X., Zhou, M., Malpas, J., 2000. The PGE and base-metal alloys in the podiform chromitites of the Loubusa ophiolite, Southern Tibet. *The Canadian Mineralogist*. 38, 585-598.
- Ballhaus, C., 1998. Origin of podiform chromite deposits by magma mingling. *Earth Planetary Science Letters*. 156, 185-193.
- Ballhaus, C., Bockrath, C., Wohlegemuth-Uberwasser, C., Laurenz, V., Berndt, J., 2006. Fractionation of the noble metals by physical processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 152, 667-684.
- Ballhaus, C., Stumpfl, E., 1986. Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluids inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 94, 193-204.
- Ballhaus, C., Sylvester, P., 2000. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex. *Journal of Petrology*. 41, 545-561.
- Barin, I., 1989. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Publisher: VCH, Weinheim, Federation Republican Germany. 1829 pp.
- Barin, I., 1995. *Thermochemical data of pure Substances*. 3<sup>rd</sup> Ed., Publisher: VCH, Weinheim, New York. 1885 pp.
- Barkov, A., Fleet, M.E., Martin, R.F., Alapieti, T.T., 2004. Zoned sulphides and sulpharsenides of the platinum-group elements from the Penikat layered complex, Finland. *The Canadian Mineralogist*. 42, 515-537.
- Barnes S.J., Naldrett A.J., Gorton M.P., 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chemical Geology*. 53, 303-323.
- Bédard, J., Pagé, P., 2002. Enrichissement des éléments du groupe du platine dans les séquences ophiolitiques. [http : www.divex.ca/projects/sc7\\_fr.html.09/07/03](http://www.divex.ca/projects/sc7_fr.html.09/07/03).
- Bédard, J.H., Hébert, R., 1998. Formation of chromitites by assimilation of crustal pyroxenites and gabbros into peridotitic intrusions: North Arm Mountain massif, Bay of Islands ophiolite, Newfoundland, Canada. *Journal of Geophysical Research*. 103, 5165–5184.
- Begizov, V.D., Zav'yalov, E.N., Khostova, V.P., 1976. Minerals of the erlichmanite-laurite and hollingworthite-irarsite series from Ural placers. *Zap. Vses. Mineral. Obshch*. 105, 213-18.

- Bliss, N.W., MacLean, W.H., 1975. The paragenesis of zoned chromite from the Manitoba. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39, 973-990.
- Bloomer, S.H., Taylor, B., MacLeod, C.J., Stern, R.J., Fryer, P., Hawkin, J.W., Johnson, L., 1995. Early arc volcanism and the ophiolite problem: a perspective from drilling in the western Pacific. En: *Active Margins and Marginal Basins of the Western Pacific*. Taylor, B., Natland, J.H. (eds). American Geophysical Union Monographies. 88, 1-30.
- Bockrath, C., Ballhaus, C., Holzheid, A., 2004. Stabilities of laurite RuS<sub>2</sub> and monosulphide liquid solution at magmatic temperature. *Chemical Geology*. 208, 265-271.
- Borisov, A., Nachtweyh, K., 1998. Ru Solubility in Silicate Melts: Experimental Results in Oxidizing Region. En: *Abstracts of Lunar and Planetary Science Conference XXIX (1998)*, Abstract 1320.
- Borisov, A., Palme, H., 1995. Solubility of Ir in Silicate Melts: New Data from Experiments with Ir<sub>10</sub>Pt<sub>90</sub> Alloys. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59, 481–485.
- Borisov, A., Palme, H., 1997. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61, 4349-4357.
- Borisov, A., Palme, H., 2000. Solubilities of noble metals in Fe-containing silicate melts as derived from experiments in Fe-free systems. *American Mineralogist*. 85, 1665-1673.
- Borisov, A., Palme, H., Spettel, B., 1994. Solubility of Pd in Silicate Melts: Implications for Core Formation in the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58, 705–716.
- Borisov, A., Walker, R. J., 2000. Os Solubility in Silicate Melts: New Efforts and Results. *American Mineralogist*. 85, 912–917.
- Bottinga, Y., Weill, D.F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation. *American Journal of Sciences*. 272, 438-475.
- Boudier, F., Nicolas, A., 1985. Harzburgite and Iherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments. En: *Earth and Planetary Science Letters*. 76, 84-92.
- Bowles, J.F.W., Atkin, D., Lambert, J.L.M., Deans, T., Philips, R., 1983. The chemistry, reflectance, and cell size of the erlichmanite (OsS<sub>2</sub>)- laurite (RuS<sub>2</sub>) series. *Mineral Magazine*. 47, 465-471.
- Brenan, J.M., Andrews, D., 2001. High-Temperature Stability of Laurite and Ru-Os-Ir Alloy and their role in PGE fractionation in mafic magmas. *The Canadian Mineralogist*. 39, 341-360.
- Burbano de Ercilla, S., Burbano-García, E., Gracia-Muñoz, C., 2007. *Física General*. Ed. Tébar, Madrid. 794 pp.
- Burgath, K.P., Mohr, M., 1986. Chromitites and platinum-group minerals in the Meratus-Bobaris Ophiolite Zone, southeast Borneo. Gallagher, M.J., Ixer,

- R.A., Neary, C.R., Prichard, H.M. (eds). The institution of Mining and Metallurgy Publ., London, U.K. 33-49.
- Burgath., K.P., 1988. Platinum-group minerals in ophiolitic chromitites and aluvial placer deposits, Meratus-Bobaris area, southeast Kalimantan. En: *Geoplatinum 87*. Prichard, H. M., Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Cribb, S.J., (eds). Elsevier, Amsterdam, 383-403.
- Cabella, R., Garuti, G., Oddone, M., Zaccarini, F., 2002. Platinum-Group Element geochemistry in chromitite and related rocks of the Bracco gabbro complex (ligurian ophiolites, Italy). 9<sup>th</sup> International Platinum Symposium (Montana). 69-72.
- Cabri, L.J., 1981. The platinum group minerals. En: *Platinum group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery* (L.J. Cabri, ed). Canadian Institution of Mining Metal. Special Volume. 23, 151-173.
- Cabri, L.J., 2002. The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group minerals. Canadian Instituion of Mining Metal and Petroleum. Calgary, Alberta, Canada, 852 pp.
- Campbell, I.H., Naldrett, A.J., Barnes., S.J., 1983. A model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater Complexes. *Journal of Petrology*. 24, 133-165.
- Campbell, I.H., Turner, J.S., 1986. The influence of viscosity on fountains in magma chambers. *Journal of Petrology*. 27, 1-13.
- Capobianco, C.J., Drake, M.J., 1990. Partitioning of ruthenium, rhodium and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum-group elements fractionation trends. *Geochimica et Cosmochica Acta*. 54, 869-874.
- Capobianco, C.J., Herving, R.L., Drake, M.J., 1994. Experiments on crystal liquid partitioning of Ru, Rh, and Pd from magnetite and hematite solid-solutions crystallized from silicate melt. *Geochimica et Cosmochica Acta*. 113, 23-43.
- Caruso, L.J., Chernosky, J.V., 1979. The Stability of Lizardite. *The Canadian Mineralogist*. 17, 757-769.
- Cassard, D., Nicolas, A., RAbinovitch, M., Moutte, M., Leblanc, M., Prinzhofer, A., 1981. Structural classification of chromite pods in southern New Caledonia. *Economic Geology*. 76, 4, 805-831.
- Cocherie, A., Augé, T., Meyer, G., 1989. Geochemistry of platinum-group elements in various types of spinels from the Vourinos complex, Greece. *Chemical Geology*. 77, 27-39.
- Corrivaux, L., Gilles-Laflame, J.H., 1990. Mineralogie des elements du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford Mines, Québec. *The Canadian Mineralogist*. 28, 579-595.
- Eckstrand, O.D., 1975. The Dumont serpentinite: a model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Economic Geology*. 70,183–201.

- Economou, M., 1983. Platinum group metals in chromite ores from the Vourinos ophiolite complex, Greece. *Ophioliti*. 8, 3, 339-356.
- Economou, M.I., 1986. Platinum-Group Elements (PGE) in chromite and sulphide ores within the ultramafic zone of some Greek ophiolite complexes. En: *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*. Gallagher, M.J., Ixer, R.A., Neary, C.R., Prichard, H.M. (eds). The institution of Mining and Metallurgy, publishers, London., 441-454.
- Economou-Eliopoulos, M., 1993. Platinum-group element (PGE) distribution in chromite ores from ophiolite complexes of Greece: implications for exploration. *Ophioliti*. 18, 83-97.
- Economou-Eliopoulos, M., Vacondios, I., 1995. Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece. *Chemical Geology*. 122, 99-108.
- Edwards, S.J., Pearce, J.A., Freeman, J., 2000. New insights concerning the influence of water during the formation of podiform chromite. En: *Ophiolites and oceanic crust: new insights from field studies and the ocean drilling program*, Boulder. Dilek, Y., Moores, E.M, Elthon, D., Nicolas, A., (eds), Colorado. Geological Society of America. Special Paper. 349, 139–147.
- El Ghorfi, M., Melcher, F., Oberthür, T., Boukhari, A.E., Maacha, L., Maddi, A., Mhaili, M., 2008. Platinum group minerals in podiform chromitites of the Bou Azzer ophiolite, Anti Atlas, Central Morocco. *Mineralogy and Petrology*. DOI 10.1007/s00710-007-0208-2.
- El haddad M.A., 1996. The first occurrence of platinum group minerals (PGM) in a chromite deposit in the Eastern Desert Egypt. *Mineralium Deposita*. 31, 439-445.
- Ernst, W., 1993. Evolution in the understanding of metamorphism of basaltic rocks and their tectonic settings - a personal perspective. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. 36, 269-280.
- Ertel, W., O'Neill, H.S. C., Sylvester, P. J., Dingwell, D. B., 1999. Solubility of Pt and Rh in Haplobasaltic Silicate Melt at 1300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63, 2439-2449.
- Evans, B.W., Frost, B.R., 1975. Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39, 959-972.
- Fedorova, Z.H.N., Sinyakova, E.F., Peregoedova, A.V., Kolonin, G.R., 1994. PGE-containing minerals as  $fS_2$  indicators of ore-formation conditions. VII International Platinum Symposium. Moscow, Russia, 1-4 August, 1994. 27.
- Ferrario, A., Garuti, G., 1990. Platinum-group mineral inclusions in chromitites of the Finero mafic-ultramafic complex (Ivrea-Zone, Italy). *Mineralogy and Petrology*. 41, 125-143.
- Finnigan, C.S., Brenan, J.M., Mungall, J.E., McDonough, W.F., 2008. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group

- minerals by local reduction. *Journal of Petrology*. DOI:10.1093/petrology/egn041.
- Fleet, M.E., Crocket, J.H., Liu, M., Stone, W.E., 1999. Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulphide-PGE deposits. *Lithos*. 47, 127-142.
- Foose, M.P., 1986. Setting of a magmatic sulfide occurrence in a dismembered ophiolite, southwestern Oregon. *US Geological Survey Bulletin*. 1626-A, 21pp.
- Frost, B.R., 1985. On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinite. *Journal of Petrology*. 26, 31-63.
- Garuti, G., Gazzoti, M., Torres-Ruiz J., 1995. Iridium, rhodium, and platinum sulfides in chromitites from the ultramafic massifs of Finero, Italy and Ojén, Spain. *The Canadian Mineralogist*. 33, 509-520.
- Garuti, G., Proenza, J.A., Zaccarini, F., 2007. Distribution and mineralogy of platinum-group elements in altered chromitites of the Campo Formoso layered intrusion (Bahia State, Brazil): their control by magmatic and hydrothermal processes. *Mineralogy and Petrology*. 89, 159-188.
- Garuti, G., Pushkarev, E.V., Zaccarini, F., 2002. Composition and paragenesis of Pt alloys from chromitites of the Uralian-Alaskan-type Kytlym and Uktus Complexes, Northern and Central Urals, Russia. *The Canadian Mineralogist*. 40, 1127-1146.
- Garuti, G., Zaccarini, F., 1994. I minerali del gruppo del platino: primi ritrovamenti in Italia. *Atti Soc. Nat e Mat. di Modena*. 125, 11-28.
- Garuti, G., Zaccarini, F., 1997. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature : evidence from serpentinitized and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *The Canadian Mineralogist*. 35, 611-626.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Cabella, R., Fershtater, G., 1997. Occurrence of an unknown Ru-Os-Ir-Fe oxides in the chromitites of the Nurali ultramafic complex, southern Urals, Russia. *The Canadian Mineralogist*. 35, 1431-1439.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Economou-Eliopoulos, M., 1999b. Paragenesis and composition of laurite from chromitites of Othrys (Greece): implications for Os-Ru fractionation in ophiolitic upper mantle of the Balkan peninsula. *Mineralium Deposita*. 34, 312-319.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Moloshag, V., Alimov, V., 1999a. Platinum-group elements as indicators of sulphur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Ray-Iz ultramafic complex, Polar Urals, Russia. *The Canadian Mineralogist*. 37, 1099-1115.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Proenza, J.A., Angeli, N., Thalhammer, O., 2008. Diversity of platinum group minerals (PGM) in chromitites from Brazil, preliminary results. CD-ROM, 33<sup>rd</sup> International Geological Congress, August 6-14<sup>th</sup>.

- Gauthier, M., Corrivaux, L., Trottier, L.J., Cabri, J., Laflamme, J.H.G, Bergeron, M., 1990. Chromitites platinifères des complexes ophiolitiques de l'Estrie-Beauce, Appalaches du Sud du Québec. *Mineralium Deposita*. 25, 169-178.
- Gervilla, F., Gutiérrez-Narbona, R., Fenoll Hach-Alí, P., 2002. The origin of different types of magmatic mineralizations from small-volume melts in the Iherzolite massifs of the Serranía de Ronda (Málaga, Spain). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 25, 19-96.
- Gervilla, F., Proenza, J.A., Frei, R., González-Jiménez, J.M., Garrido, C.J., Melgarejo, J.C., Meibom, A., Díaz-Martínez, R., Lavaut, W., 2005. Distribution of platinum-group elements and Os isotopes in chromite ores from Mayarí-Baracoa Ophiolite Belt (eastern Cuba). *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 150, 589-607.
- Gijbels R.H., Millard H.T., Desborough G.A., Bartel, A.J., 1974. Osmium, ruthenium, iridium and uranium in silicates and chromite from the eastern Bushveld Complex, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 38, 319-337.
- Grieco, G., Diella, V., Chaplygina, N.L., Savaliev, G.N., 2006. Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitite from the cumulate sequence of the Nurali massif (Southern Urals, Russia). *Ore Geology Review*. 30, 1-3, 257-276.
- Gutiérrez-Narbona, R., 1999. Implicaciones metalogénicas (cromo y elementos del grupo del platino) de los magmas/fluidos residuales de un proceso de percolación a gran escala en los macizos ultramáficos de Ronda y Ojén (Béticas, Sur de España). Tesis doctoral. Universidad de Granada. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 263 pp.
- Gutiérrez-Narbona, R., Lorand, J-P., Gervilla, F., Gros M., 2003. New data on base metal mineralogy and platinum-group minerals in the Ojen chromitites (Serranía de Ronda, Betic Cordillera, southern Spain). *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*. 179, 2, 143-173.
- Hamlyn, P.R., Keays, R.R., Cameron, W.E., Crawford, A.J., Waldron, H.M., 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49, 1797-1911.
- Harris, D.C., 1974. Ruthenarsenite and iridarsenite, two new minerals from the territory of Papua and New Guinea and associated irarsite and cubic iron-bearing platinum. *The Canadian Mineralogist*. 12, 280-284.
- Hattori, K.H., Takahashi, Y., Augé, T., 2007. Speciation of platinum in platinum-iron oxides based on X-ray absorption spectroscopy analysis. (submitted).
- Hill, R., Roeder, P., 1974. The crystallization of spinel from basaltic liquid as function of oxygen fugacity. *Journal of Geology*. 82, 709-729.
- Irvine, T.N., 1967. Chromian spinel as a petrogenetic indicator: Part II, Petrologic applications. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 4, 71-103.

- Irvine, T.N., 1975. Chromite crystallization in the joint  $Mg_2SiO_4$ - $CaMgSi_2O_8$ - $MgCr_2O_4$ - $SiO_2$ . Carnegie Institute. Washington Yearbook. 76, 465-472.
- Irvine, T.N., 1977. Origin of chromitite in the Muskov intrusion and other stratiform intrusions: a new interpretation. *Geology*. 5, 273-277.
- Irvine, T.N., Sharpe, M.R., 1986. Magma mixing and the origin of stratiform oxide ore zones in the Bushveld and Stillwater complexes. En: *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Gallagher, M.J. et al. (eds). London, Institution of Mining Metallurgy. 183-198.
- Iturralde-Vinent, M.A., Díaz-Otero, C., Rodríguez-Vega, A., Díaz-Martínez, R., 2006. Tectonic implications of paleontologic dating of Cretaceous-Danian sections of Eastern Cuba. *Geologica Acta*. 4, 1-2, 89-102.
- Ivanov, Z., 1989. Structure and tectonic evolution of the central parts of the Rhodope massif. En: *Structural and geodynamic evolution of the inner zones of Balkanides*. Ivanov, Z. (eds). XIVth Congr. CBGA, Sofia, 56-96.
- Johan, Z., Augé, T., 1986. Ophiolitic mantle sequences and their evolution: mineral chemistry constraints. En: *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Gallagher, M.J., Ixer, R.A., Neary, C.R., Prichard, H.M. (eds). Institute of Mining and Metallurgy, London. 305-317.
- Juetau, T., René. M., 1999. *Géologie de la croûte océanique. Pétrologie et dynamique endógenes*. Ed. Dunond, paris 1999., 1<sup>er</sup> édition (1997).
- Kelemen, P.B., 1990. Reaction between ultramafic wall rock and fractionating basaltic magma: Part I, Phase relations, the origin of calc-alkaline magma series, and the formation of discordant dunite. *Journal of Petrology*. 31, 51-98.
- Kelemen, P.B., Koga, K., Shimizu, N., 1997. Geochemistry of gabbro sills in the crust-mantle transition zone of the Oman Ophiolite: implications for the origin of the oceanic lower crust. *Earth and Planetary Science Letters*. 146, 475-488.
- Kelemen, P.B., Koga, K., Shimizu, N., Salters, V.J.W., 1995. Extraction of mid-ocean ridge basalts from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels, *Nature*, 375, 747-753.
- Kerestedjian, T., Gervilla, F., González-Jiménez, J.M., Proenza, J.A., 2007. Godlevskite  $Ni_9S_8$  from Dobromirski, Central Rhodopes, Bulgaria: First report for the country and genetic implications. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*. Sofia, 45, 19-28.
- Kimball, K.L., 1990. Effects of hydrothermal alteration on the composition of chromian spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 105, 337-346.
- Kinnaird, A., Kruger, F.J., Nex, P.A.M., Cawthorn, R.G., 2002. Chromite formation – a key to understanding processes of platinum enrichment. *Transactions Institution Mining Metallurgy*. 11, B23-B35.
- Klein, F., Bach, W., 2009. Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater Interactions. *Journal of Petrology*. 50, 37-59.

- Konstantopoulou, G., Economou-Eliopoulos, M., 1991. Distribution of Platinum-Group Elements and gold within the Vourinos chromitite ores, Greece. *Economic Geology*. 86, 1672-1682.
- Kozlu-Erdal, H., Uysal, I., 2006. Petrological significance of platinum-group elements and minerals in the chromitites from Mersin Ophiolite (Southern Turkey). *Geophysical Research Abstracts*. 8, 00419.
- Krstic, S., Tarkian, M., 1997. Platinum-group minerals in gold-bearing placers associated with the Veluce ophiolite complex, Yugoslavia. *The Canadian Mineralogist*. 35, 1-21.
- Kullerud, G., Yund, R., 1962. The Ni-S system and related minerals. *Journal of Petrology*. 3, 126-175.
- Lago, B., Rabinowicz, M., Nicolas, A., 1982. Podiform chromite ore bodies: a genetic model. *Journal of Petrology*. 23, 103-125.
- Leblanc, M., 1991. Platinum-group elements and gold in ophiolitic complexes: distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. En: *Ophiolite genesis and evolution of oceanic lithosphere*. Peters, T.J., Nicolas, A., Coleman, R.G., (eds). Kluwer, Dordrecht. 231–260.
- Leblanc, M., 1995. Chromite and Ultramafic Rock Compositional Zoning through a Paleotransform Fault, Poupou, New Caledonia. *Economic Geology*. 90, 2028-2039.
- Leblanc, M., Gervilla, F., Jedwab, J., 1990. Noble Metals Segregation and Fractionation in Magmatic Ores from Ronda and Beni Bousera Lherzolite Massif (Spain, Morocco). *Mineralogy and Petrology*. 42, 233-248.
- Leblanc, M., Nicolas, A., 1992. Les chromitites ophiolitiques. *Chronique de la Recherche Minière*. 507, 3-25.
- Legendre, O., 1982. Minéralogie et géochimie des platinoïdes dans les chromitites ophiolitiques. Thèse Doct 3<sup>o</sup> Cycle, Université de Paris, 6, 171 pp.
- Legendre, O., Augé T., 1986. Mineralogy of platinum group minerals inclusions in chromitites from different ophiolitic complexes.; En: *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Gallagher, M.J. et al., (eds). London, Institution of Mining Metallurgy. London, U.K. 361-372.
- Leonard, B.F., Desborough, G.A., Page, N.J., 1969. Ore microscopy and chemical composition of some laurites. *American Mineralogist*. 54, 1330-1340.
- Lorand, J.P., Ceuleneer, G., 1989. Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqсад area (Oman ophiolite, Gulf of Oman): a model for entrapment. *Lithos*. 22, 173-190.
- Maier, W.D., Prichard, H.M., Fisher, P.C., Barnes, S.J., 1999. Compositional variations of laurite at Union Section in the western Bushveld Complex. *South African Journal of Geology*. 102, 286-292.

- Majzlan, J., Makovicky, M., Makovicky, E., Rosehan, J., 2002. The system Fe-Pt-S at 1100°C. *The Canadian Mineralogist*. 40, 509-517.
- Makovicky, E., Karup-Møller, S., 2000. Phase relations in the metal-rich portions of the phase system Pt-Ir-Fe-S at 1000°C and 1100°C. *Mineral Magazine*. 63, 379-385.
- Makovicky, M., Makovicky, E., Rose-hansen, J., 1986. Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits. En: *Mineral Deposits within the European Community*. Boissomas, J., Omenetto, P., (eds). Springer-Verlag, 304-317.
- Malitch, K., Junk S.A., Thalhammer, S.A.R., Melcher, F., Knauf, V., Perkicka, E., Stumpfl, E.F., 2003b. Laurite and ruarsite from podiform chromitites at Kraubath and Hochgrössen, Austria: New insights from osmium isotopes. *The Canadian Mineralogist*. 41, 331-352.
- Malitch, K.N., Melcher, F., Mühlhans, H., 2001. Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. *Mineralogy and Petrology*. 73, 247-277.
- Malitch, K.N., Thalhammer, O.A.R., Knauf, V.V., Melcher, F., 2003a. Diversity of platinum-group minerals assemblages in banded and podiform chromitite from the Kraubath Ultramafic Massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone?. *Mineralium Deposita*. 38, 3, 282-297.
- Marchesi, C., 2006. Petrogenesis of the ultramafic and mafic rocks from the Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt and the spatially-related volcanism (eastern Cuba). Ph.D., Universidad de Granada, 139 pp.
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Belley, F., Ferré, E., 2008. Migration and accumulation of ultra-depleted boninite-type melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). Submitted to *Earth Planetary Science Letters*.
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Bosch, D., Proenza, J.A., Gervilla, F., Monié, P., Rodríguez-Vega, A., 2007. Geochemistry of Cretaceous Magmatism in Eastern Cuba: Recycling of North American Continental Sediments and Implications for Subduction Polarity in the Greater Antilles Paleo-arc. *Journal of Petrology*. 48, 9, 1813-1840.
- Marchev, P., Kaiser-Rohrmeier, M., Heinrich, C., Ovtcharova, M., Von Quadt, A., Raicheva, R., 2005. Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece. *Ore Geology Reviews*. 27, 53-89.
- Matveev, S., Ballhaus, C., 2002. Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. *Earth and Planetary Science Letters*. 203, 235-243.
- Maurel, C., Maurel, P., 1982. Étude expérimentale de la distribution de l'aluminium entre bain silicaté basique et spinelle chromifère. Implications pétrogénétiques : teneur en chrome des spinelles. *Bulletin de Minéralogie*. 105, 197-202.

- McElduff, B., Stumpfl, E.F., 1990. Platinum-Group Minerals from the Troodos Ophiolite, Cyprus. *Mineralogy and Petrology*. 42, 211-232.
- McElduff, B., Stumpfl, E.F., 1991. The chromite deposits of the Troodos Complex, Cyprus - evidence for the role of fluid phase accompanying chromite formation. *Mineralium Deposita*. 26, 307-318.
- McKenzie, D., 1989. Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. *Earth Planetary Science Letters*. 95, 53-72.
- Melcher, F., Grum, W., Simon, G., Thalhammer, T.V., Stumpfl, E.F., 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *Journal of Petrology*. 38, 1419-1458.
- Melcher, F., Grum, W., Thalhammer, O.A.R., 1999. The giant chromite deposits at Kempirsai, Urals: constraints from trace element (PGE, REE) and isotope data. *Mineral Deposita*. 34, 250-272.
- Mellini, M., Rumori, C., Viti, C., 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of "ferritchromit" rims and chlorite aureoles. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 149, 266-275.
- Mondal, S.K., Baidya, T.K., Gururaja, K.N., Glascok, M.D., 2001. PGE and Ag Mineralization in a breccia zone of the Precambrian Nuasahi Ultramafic-Mafic Complex Orissa, India. *The Canadian Mineralogist*. 39, 4, 979-996.
- Monterrubio, S., Lunar, R., Oyarzun, R., 1989. Aspectos químico-mineralógicos de la mineralización de cromo de Herbeira (Complejo de Cabo Ortegal, NW de España). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 12, 229-239.
- Moreno, T., Gibbons, W., Lunar, R., Prichard, H.M., Monterrubio, S., García-Izquierdo, B 2002. Concentraciones de cromita y elementos del grupo del platino en las rocas ultramáficas del complejo de Cabo Ortegal (NO de España): implicaciones tectónicas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 25, 129-144.
- Moreno, T., Prichard, H.M., Lunar, R., Monterrubio, S., Fisher, P., 1999. Formation of a secondary platinum-group mineral assemblage in chromitites from the Herberia Ultramafic Massif in Cabo Ortegal, NW Spain. *European Journal of Mineralogy*. 11, 363-378.
- Moring, B.C., Page, N.J, Oscarson, R.L., 1988. Platinum-group element mineralogy of the Pole Corral podiform chromite deposit, Rattlesnake Greek Terrane, Northern California; Abstract. En: *Geoplatinum 87*. Prichard, H.M., (ed). Elsevier publishers, 257 pp.
- Moutte, J., 1982. Chromite deposits of the Tiébaghi ultramafic massif, New Caledonia. *Economic Geology*. 77, 576-591.
- Mungall, J.E., 2002. A model for coprecipitation of platinum-group minerals with chromite from silicate melts. En: *9<sup>th</sup> International Platinum Symposium*, abstract with program, 21-25 July 2002, Billings, Montana, 321-324.

- Mungall, J.E., 2005. Magmatic geochemistry of the Platinum-group elements. En: "Exploration from Platinum-Group Elements Deposits". Short Course Series - Mineralogical Association of Canada, 35, 1-34.
- Murashko, V.I., Lavandero, R.M., 1989. Chromite in hyperbasite belt of Cuba. *International Geology Review*. 31, 90-99.
- Nakagawa, M., Franco, H.E.A., 1997. Placer Ru-Os-Ir alloys and sulphides: indicators of sulphur fugacity in an ophiolite?. *The Canadian Mineralogist.*, 35, 1441-1452.
- Naldrett, A., Lehman, J., 1988. Spinel non-stoichiometry as the explanation for Ni-, Cu-, and PGE-enriched sulphides in chromitites.- En: *Geoplatinum '87*. Prichard, H.M., Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Cribb, S.J. (eds). London. Elsevier. 93-110.
- Naldrett, A.J., 1981. Platinum-group element deposits. En: *Platinum group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery*. Cabri, L.J., (ed). Canadian Institution of Mining Metal. Special Volume. 23, 197-232.
- Naldrett, A.J., Cabri, L.J., 1976. Ultramafic and Related Mafics Rocks: Their Classification and Genesis with Special Reference to the Concentration of Nickel Sulfides and Platinum-Group Elements. *Economic Geology*. 71, 1131-1158.
- Naldrett, A.J., Gruenewaldt, G.V., 1989. Association of platinum-group elements with chromitite in layered intrusions and ophiolite complexes. *Economic Geology*. 84, 180-187.
- Nicolás, A., Al Azri, H., 1991. Chromite-rich and chromite-poor ophiolites: the Oman Case. En: *Ophiolites: genesis and evolution of oceanic lithosphere*. Peters, T.J., Nicolas, A., Coleman, R.G. (eds). Kluwer Academy Public., Dordrecht, 261-274.
- Nicolás, A., Dupuy, C., 1994. Origin of ophiolitic and oceanic lherzolites. *Tectonophysics*. 150, 1-2, 209-227.
- Nicolas, A., Prinzhofer, A., 1983. Cumulative or residual origin for the transition zone in ophiolites: structural evidence. *Journal of Petrology*. 24, 188-206.
- Nilsson, L.P., 1990. Platinum-Group Mineral inclusions in Chromitite from the Osthhammeren Ultramafic tectonite Body, South Central Norway. *Mineralogy and Petrology*. 42, 249-263.
- Ohnenstetter, M.D., Watkinson, D.H., Jones, P.C., Talkington, R., 1986. Cryptic compositional variation in laurite and enclosing chromite from the Bird River Sill, Manitoba. *Economic Geology*. 81, 1159-1168.
- Ohnenstetter, M., Karaj, N., Neziraj, A., Johan, Z., Çina, A., 1991. Le potentiel platinifère des ophiolites : minéralisations en éléments du groupe du platine (PGE) dans les massifs de Tropoja et Bulqiza, Albanie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. 13, 201-208.

- Orberger, B., Friederich, G., Woermann, E., 1988. Platinum-group ophiolite block, Zambales, Philipines. En: *Geoplatinum '87*. Prichard, H.M., Potts, P.J., Bowles, J.F. W., Gibb, S.J. (eds). Amsterdam. Elsevier. 361-380.
- Orberger, B., Friederich, G; Pitragool, S., 1989. Platinum-group-element distribution in ultramafics, chromitite, magnetite and pyrrhotite, Nan-Uttaradit mafic-ultramafic belt, Northern Thailand: Preliminary results. *Proceedings to the International Symposium on intermontane basins: Geology and Resources*, Chiang Mai, 483-491.
- Oshin, I.O., Crocket, J.H., 1982. Noble metals in Thetford Mines Ophilites, Quebec, Canada. Part I: Distribution of Gold, Iridium, Platinum, and Palladium in the ultramafic and gabbroic rocks. *Economic Geology*. 77, 1556-1570.
- Ovtcharova, M., Quadt, A. von, Heinrich, C.A., Frank, M., Kaiser-Rohrmeier, M., Peytcheva, I., Neubauer, F., 2001. Late alpine extensional stage of the central rhodopian core complex and related acid magmatism (Madan Dome, Bulgaria): isotope and geochronological data. En: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*, Piestrynski, et al. (eds). 551-553.
- Ovtcharova, M., Quadt, A. von, Heinrich, C.A., Frank, M., Kaiser-Rohrmeier, M., 2003. Triggering of hydrothermal ore mineralization in the Central Rhodopean Core Complex (Bulgaria) – Insight from isotope and geochronological studies on Tertiary magmatism and migmatization. En: *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Eliopoulos et al. (eds):. Millpress, Rotterdam, 367–370.
- Page, N.J., Rowe, J.J., Haffty, J. 1976. Platinum metals in the Stillwater Complex, Montana. *Economic Geology*. 71, 1352-1363.
- Page, N.J., Singer, D.A., Moring, B.C., Carlson, C.A., McDade, J.M., Wilson, S.A., 1986. Platinum-group elements resources in podiform chromitites from California and Oregon. *Economic Geology*. 81, 1261-1271.
- Page, N.J., Aruscavage, P.J., Haffty, J., 1983. Platinum-group Elements in Rocks from the Voikar-Synisky Ophiolite Complex, Polars Urals, U.S.S.R. *Mineralium Deposita*. 18, 443-455.
- Page, N.J., Banerji, P.K., Haffty, J., 1985. Characterization of the Sukinda and Nuashi Ultramafic Complexes, Orissa, India by platinum-group element Geochemistry. *Precambrian Research*. 30, 27-41.
- Page, N.J., Cassard, D.J, Haffty. J., 1982. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium, and iridium in chromitites from the Massif du Sud and Tiébaghi Massif, New Caledonia. *Economic Geology*. 77, 1571-1577.
- Page, N.J., Talkington R.W., 1984. Palladium, Platinum, Rhodium, Ruthenium, an Iridium in peridoties and Chromitites from the ophiolite complexes in Newfoundland. *The Canadian Mineralogist*. 22, 137-149.
- Paris, J.P., Andreieff, P., Coudray, J., 1979. Sur l'âge éocène supérieur de la mise en place de la nappe ophiolitique de Nouvelle-Calédonie, unité du charriage océanique périaustralien, déduit d'observations nouvelles sur la série de Népoui. *Comptes Rendus Academie Science*. Paris. 288, sér. D, 1659-1661.

- Payakov, I., Zhelyaskova-Panayotova, M., Ivehinova, L., 1961. Structural-textural peculiarities and mineral composition of chromite ore from Dobrimirtzi deposit. *Annuaire de l'Université de Sofia*. 56, 219-229.
- Peach, C.L., Mathez, E., Keays, R.R., 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54, 3379-3389.
- Peach, C.L., Mathez, E.A., 1996. Constraints in the formation of platinum-group element deposits in igneous rocks. *Economic Geology*. 91, 439-450.
- Pearce, J.A., Lippard, S.J., Roberts., 1984. Characteristics and tectonic significance of suprasubduction zone ophiolites. En: *Marginal Basin Geology*. Kokelaar B.P., Hollwells, M.F., (eds). Geological Society London. Special Publication. 16, 77-94.
- Pedersen, R.B., Johannesen, G.M., Boyd, R., 1993. Stratiform platinum-group element mineralization in the ultramafic cumulates of the Leka ophiolite complex, central Norway. *Economic Geology*. 88, 782-803.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Geoffrey, H., 2008. *Química General*. Pearson-Prentice Hall (ed). 1280 pp.
- Prichard, H., Neary, C., Potts, P.J., 1986. Platinum group minerals in the Shetland ophiolite. En: *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Gallagher, M.J., Ixer, R.A. Neary, C.R., Prichard, H.M. (eds). The institution of Mining and Metallurgy Publ., London, U.K. 395-414.
- Prichard, H.M., Lord, R. A., Neary, C. R., 1996. A model to explain the occurrence of platinum-and palladium rich ophiolite complexes. *Journal of the Geological Society*. 153, 323-328.
- Prichard, H.M., Lord, R.A., 1994. Evidence for the mobility of PGE in the secondary environment in the Shetland ophiolite complex. *Transactions Institution Mining and Metallurgy. Sect B*, 103, 79-86.
- Prichard, H.M., Potts, P.J., Neary, C.R., 1985. Platinum-group minerals in ophiolite complexes: an example from Shetland. *The Canadian Mineralogist*. 23, 311.
- Prichard, H.M., Tarkian, M., 1988. Platinum and palladium minerals from two PGE localities in the Shetland Ophiolite Complex. *The Canadian Mineralogist*. 26, 979-990.
- Proenza, J., 1998. Mineralizaciones de cromita en la faja ofiolítica Mayarí-Baracoa (Cuba). Ejemplo del yacimiento Mercedita. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. 225 pp.
- Proenza, J., Solé, J., Melgarejo, C., 1999c. Uvarovite in podiform chromitite: the Moa-Baracoa ophiolitic massif, Cuba. *The Canadian Mineralogist*. 37, 679-690.
- Proenza, J.A., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Gervilla, F., Tritlla, J., Fallick, A.E, 2003. D, O and C isotopes in podiform chromitites as fluid tracers for hydrothermal

alteration processes of the Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt, eastern Cuba. *Journal of Geochemical Exploration*. Abstract 3981, 1-6.

- Proenza, J.A., Castroviejo, R., Escayola, M., Gervilla, F., Paladines, A., Oliveira, D.P.S., Ortiz, F., Pereira, E., Rodríguez-Veja, A., Schalamuk, I.B., Suita, M.T., 2004a. Principales guías de exploración de metales nobles (elementos del grupo del platino y oro) en complejos ofiolíticos. En: *Complejos Ofiolíticos en Iberoamérica: guías de prospección para metales preciosos*. Pereira, E., Castroviejo, R., Ortiz, F. (eds). 359-372.
- Proenza, J.A., Díaz-Martínez, R., Iriondo, A., Marchesi, C., Melgarejo, J.C., Gervilla, F., Garrido, C.J., Rodríguez-Vega, A., Lozano-Santacruz, R., Blanco-Moreno, J., 2006. Primitive Cretaceous island-arc volcanics rocks in eastern Cuba: the Téneme Formation. *Geologica Acta*. 4, 103-121.
- Proenza, J.A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., 1999a. La Moho Transition Zone en el Macizo Ofiolítico Moa-Baracoa (Cuba): Un ejemplo de interacción magma/peridotita. *Revista de la Sociedad Geológica de España*. 12, 3-4, 309-327.
- Proenza, J.A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., 2002. Los depósitos de cromita en complejos ofiolíticos: discusión de un modelo de formación a partir de las particularidades de las cromitas de Cuba Oriental. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 25, 97-128.
- Proenza, J.A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., Bodinier, J.L., 1999b. Al- and Cr- rich chromitites from the Mayarí-Baracoa Ophiolite Belt (eastern Cuba): consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotite in suprasubduction mantle. *Economic Geology*. 94, 547-566.
- Proenza, J.A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., Revé, D., Rodríguez, G., 1998a. Las cromitas ofiolíticas del yacimiento Mercedita (Cuba). Un ejemplo de cromitas ricas en Al en la zona de transición manto corteza. *Acta Geológica Hispánica*. 33, 1-4, 179-212.
- Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F., Lvaut, W., Revé, D., Rodríguez, G., 1998b. Cromititas podiformes en la Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa (Cuba). *Acta Geológica Hispánica*. 33, 1-4, 153-177.
- Proenza, J.A., Ortega-Gutiérrez, F., Camprubí, A., Tritlla, J., Elías-Herrera, M., Reyes-Salas, M., 2004b. Paleozoic serpentinite-enclosed chromitites from Tehuitzingo (Acatlán Complex, southern Mexico): a petrological and mineralogical study. *Journal of South American Earth Sciences*. 16, 649-666.
- Proenza, J.A., Zaccarini, F., Cábana, C., Escayola, M., Schalamuk, A., Garuti, G., 2008. Chromite composition and platinum-group minerals in chromitites of the Western ophiolitic belt from Pampeans Ranges of Córdoba, Argentine. *Ore Geology Review*. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2006.05.009.
- Proenza, J.A., Zaccarini, F., Lewis, J.F., Longo, F., Garuti, G., 2007. Chromian spinel composition and the platinum-group minerals of the PGE-rich Loma Peguera chromitites, Loma Caribe peridotite, Dominican Republic. *The Canadian Mineralogist*. 45, 631-648.

- Purvis, A.C., Nesbitt, R.W., Halberg, J.A., 1972. The geology of part of Carr Boyd Complex and its associated nickel mineralization, Western Australia. *Economic Geology*. 67, 1093-1036.
- Qasim Jan, M., Windley, B.F., Khan, A., 1985. The Waziristan ophiolite, Pakistan; general geology and chemistry of chromite and associated phases. *Economic Geology*. 80, 2, 294-306.
- Ricou, L.E., Burg, I.P., Ivanov, Z., Godfriaux, I., 1989. Reviewed tectonic analysis and geodynamic interpretation of the Bulgarian and Greek Rhodopes. En: *Extended Abstracts, XIVth Congress CBGA, Sofia*, 555-558.
- Righter, K., Campbell, A.J., Humayun, M., Herving, R.L., 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68, 867-880.
- Roberts, S., 1988. Ophiolitic chromitite formation: a marginal basin phenomenon?. *Economic Geology*. 83, 1024-1036.
- Robinson, P.T., Zhou, M.F., Malpas, J., Bai, W.J., 1997. Podiform chromitites: their composition, origin and environment of formation. *Episodes*. 20, 247-252.
- Roeder, P.L., Jamieson, H.E., 1992. Composition of chromite and co-existing Pt-Fe alloy at magmatic temperatures. *Australian Journal of Earth Sciences*. 39, 419-426.
- Roeder, P.L., Reynolds, I., 1991. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts. *Journal of Petrology*. 32, 909-934.
- Sattari, P., Brenan, J.M., Horn, I., McDonough, W.F., 2002. Experimental constraints on the sulphide-silicate and chromite-silicate melt partitioning behaviour of rhenium and platinum-group elements. *Economic Geology*. 97, 385-398.
- Shaw, H.R., 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction. *American Journal of Sciences*. 272, 870-893.
- Snetsinger, K.G., 1971. Erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ ), a new mineral. *American Mineralogist*. 56, 1501-1506.
- Spangenberg, K., 1943. Die Chromerzlagerstätte von Tampadel Zobten. *Zeitschr Prakt Geol*. 51, 13-35.
- Stockman, H.W., Hlava, P.F., 1984. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from south-western Oregon. *Economic Geology*. 79, 491-508.
- Suarez, S., Prichard, H.M., Velasco, F., Fisher, P., McDonald, I., 2008. Wathering of Platinum-group minerals in the Aguablanca Ni-Cu Gossan (SW Spain). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, Macla* 9. 237-238.
- Suhr, G., Hellebrand, E., Snow, J.E., Seck, H.A., Hofmann, A.W., 2003. Significance of large, refractory dunite bodies in the upper mantle of the Bay of Islands Ophiolite. *Geochemistry Geophysics, Geosystems*. 4 8605, DOI: 8610.1020/2001GC000277.

- Suita, M.T., Streider, A.J., 1996. Cr-spinels from Brazilian mafic-ultramafic complexes: metamorphic modifications. *International Geology Review*. 38, 245-267.
- Sun, Shen-Su., 1982. Chemical composition and origin of the earth's primitive mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 46, 179-192.
- Susaki, A., Kitakaze, A., 1998. High form of pentlandite and its thermal stability. *American Mineralogist*. 83, 1-2, 133-140.
- Talkington, R.W., Lipin, B.R., 1986. Platinum-group minerals in chromite seams of the Stillwater complex, Montana. *Economic Geology*. 79, 491-508.
- Talkington, R.W., Watkinson, D.H., Whittaker, P.J., Jones, P.C., 1984. Platinum-group minerals and other solid inclusions in chromite of ophiolitic complexes: occurrence and petrological significance. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 32, 285-301.
- Tarkian, M., Naidenova, E., Zhelyaskova-Panayotova, M., 1991. Platinum-Group Minerals in Chromitites from the Eastern Rhodope Ultramafic Complex, Bulgaria. *Mineralogy and Petrology*. 44, 73-87.
- Tarkian, M., Prichard, H.M., 1987. Irarsite-hollingworthite Ru-, Os- Ir and Rh-bearing PGM's from the Shetland Ophiolite Complex. *Mineralium Deposita*. 22, 178-184.
- Thalhammer, O.A.R., Prochaska, W., Mühlhans, H.W., 1990. Solid inclusions in chrome-spinels and platinum group element concentrations from the Hochgrössen and Kraubath ultramafic massif (Austria). *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 105, 66-80.
- Thayer, T.P., 1969. Gravity differentiation and magmatic re-emplacment of podiform chromite deposits. En: *Magmatic Ore Deposits* (editor H.D.B. Wilson), Society Geology Monography. 4, 132-146.
- Tolstykh, N.D., Sidorov, E.G., Kozlov, A.P., 2004. Platinum-group minerals in lode and placer deposits associated with the Ural-Alaskan-type Gal'Moenan Complex, Koryak-Kamchatka Platinum Belt, Russia. *The Canadian Mineralogist*. 42, 619-630.
- Torres-Ruiz, J., Garuti, G., Gazzotti, M., Gervilla, F., Fenoll Hach-Alí, P., 1996. Platinum-group minerals in chromitites from the Ojen Iherzolite massif (Serranía de Ronda, Betic Cordillera, Southern Spain). *Mineralogy and Petrology*. 56, 25-50.
- Tredoux, M., Lindsay, N.M., Davies, G., MacDonald, L., 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic system, with the suggestion of a novel casual mechanism. *South African Journal of Geology*. 98, 157-167.
- Uçurum, A., Lechler, P.J., Larson, L.T., 2000. Platinum-group element distribution in chromite ores from ophiolite complexes, western Turkey. *Institution Mining Metallurgy, section B*, 109, 2, 112-120.
- Uysal, I., Sadiklar, B., Tarkian, M., Kasli, O., Aydim, F., 2005. Mineralogy and composition of chromitites and their platinum-group minerals from Ortaca

- (Mugla-SW Turkey): evidence for ophiolitic chromitites genesis. *Mineralogy and Petrology*. 83, 3-4, 219-242.
- Uysal, I., Tarkian, M., Sadiklar, M.B., Sen, C., 2007. Platinum-group-element geochemistry and mineralogy in ophiolitic chromitites from the Kop Mountains, northeastern Turkey. *The Canadian Mineralogist*. 45, 565-587.
- Uysal, I., Zaccarini, F., Sadiklar, M., Tarkian., M., Bernhardt, H., Garuti, G., Bigi, S., 2008. Origin of unusual oxidized platinum-group minerals (PGM) in the chromitite of Mugla Ophiolite, southwest Turkey. CD-ROM, 33<sup>rd</sup> International Geological Congress, August 6-14<sup>th</sup>.
- Vatin-Perignon, N., Amossé, J., Radelli, L., Keller, F., Castro-Leyva, T., 2000. Platinum group elements behaviour and thermochemical constraints in the ultrabasic-basic complex of the Vizcaino Peninsula, Baja California Sur, Mexico. *Lithos*. 53, 59-80.
- Vaughan, D.J., Craig, J.R., 1978. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge Earth Science Series, Cambridge University Press, Cambridge. 493 pp.
- Wallin, E.T., Metcalf, R.V., 1998. Suprasubduction zone ophiolite formed in an extensional forearc: Trinity terrane, Klamath Mountains, California. *Journal of Geology*. 106, 591-608.
- Whittaker, P.J., Watkinson, D.H., 1984. Genesis of chromitite from the Mitchel Range, central British Columbia. *The Canadian Mineralogist*. 22, 1, 161-172.
- Wood, S., 2002. The Aqueous Geochemistry of the Platinum-Group Elements with Applications to Ore Deposits. En: *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group minerals* (Cabri, L.J., ed). Canadian Institution of Mining Metal and Petroleum. Calgary, Alberta, Canada, 852 pp.
- Wood, S.A., 1987. Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): The PGE content of fluids at magmatic temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51, 41-3050.
- Wylie, A.G., Candela, P.A., Burke, T.M., 1987. Compositional zoning in unusual Zn-rich chromite from Sykesville district of Maryland and its bearing on the origin of "ferrichromit". *American Mineralogist*. 72, 413-422.
- Yang, K., Seccombe, P.K., 1993. Platinum-group Minerals in the Chromitites from the Great Serpentinite Belt, NSW, Australia. *Mineralogy and Petrology*. 47, 263-286.
- Zaccarini, F., Proenza, J.A., Ortega-Gutiérrez, F., Garuti, G., 2005. Platinum group minerals in ophiolitic chromitites from Tehuitzingo (Acatlán Complex, southern Mexico): implications for post-magmatic modification. *Mineralogy and Petrology*. 84, 147-168.
- Zaccarini, F., Pushkarev, E., Garuti, G., 2008. Platinum-group element mineralogy and geochemistry of chromitite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geology Review*. 33, 20-30.

- Zaccarini, F., Pushkarev, E.V., Fershtater, B., Garuti, G., 2004a. Composition and mineralogy of PGE-rich chromitites in the Nurali Iherzolite-gabbro complex, southern Urals, Russia. *The Canadian Mineralogist*. 42, 545-562.
- Zhelyaskova-Panayotova, M., Economou-Eliopoulos, M., 1994. Platinum-group elements and gold concentration in oxide and sulfide mineralizations from ultramafic rocks of Bulgaria. *Annuaire de l'Université de Sofia*. 86, 196-218.
- Zhelyaskova-Panayotova, M., Zinzov, Z., Pashov., 2000. Hydrothermal gold mineralization in ultrabasites near Dobromiritsi village, Kurdjali region. *Annuaire de l'Université de Sofia*. 93, 1, 173-186.
- Zhou, M.F., Keays, R.R., Kerrich, R.W., 1998. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: a case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 62, 677-688.
- Zhou, M.F., Robinson, P.T., 1997. Origin and tectonic environment of podiform chromite deposits. *Economic Geology*. 92, 259-262.
- Zhou, M.F., Robinson, P.T., Bai, W.J., 1994. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle. *Mineralium Deposita*. 29, 98-101.
- Zhou, M.F., Robinson, P.T., Malpas, J., Li, Z., 1996. Podiform Chromitites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): Implications for Melt-Rock Interaction and Chromite Segregation in the Upper Mantle. *Journal of Petrology*. 37, 3-21.
- Zigham, N.A., Mallick, K.A., 2000. Bela ophiolite zone of southern Pakistan: Tectonic setting and associated mineral deposits. *Geological Society of America Bulletin*. 112, 3, 478-489.



## COMMON PLATINUM GROUP MINERALS IN OPHIOLITE CHROMITITES

1. Bowieite ( $\text{Rh}_2\text{S}_3$ )
2. Braggite ( $\text{Pd,Pt,Ni}$ )S
3. Cabriite ( $\text{Pd}_2\text{SnCu}$ )
4. Cherepanovite RhAs
5. Cooperite (PtS)
6. Cuproiridite [ $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ ]
7. Cuprorhodite [ $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ ]
8. Erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ )
9. Geversite ( $\text{PtSb}_2$ )
10. Hollingworthite (RhAsS)
11. Hongshiite (PtCu)
12. Irarsite (IrAsS)
13. Iridium (Ir,Os,Ru)
14. Isoferroplatinum ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ )
15. Kashinite ( $\text{Ir}_2\text{S}_3$ )
16. Keithconnite ( $\text{Pd}_{3-x}\text{Te}$ )
17. Laurite ( $\text{RuS}_2$ )
18. Majakite ( $\text{PdNiAs}$ )
19. Malanite [ $\text{CuPt}_2\text{S}_4$ ]
20. Merenskyite ( $\text{PdTe}_2$ )
21. Mertieitell [ $\text{Pd}_8(\text{As,Sb})_3$ ]
22. Michenerite ( $\text{PdBiTe}$ )
23. Moncheite ( $\text{PtTe}_2$ )
24. Omeiite ( $\text{OsAs}_2$ )
25. Osarsite ( $\text{OsAsS}$ )
26. Osmium (Os,Ir,Ru)
27. Palladium (Pd)
28. Platinum (Pt)
29. Potarite ( $\text{PdHg}$ )
30. Prassoite ( $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ )
31. Rhodian pentlandite [ $\text{Rh}(\text{Ni,Fe})_8\text{S}_8$ ]
32. Rutharsenite ( $\text{RuAs}_2$ )
33. Ruthenian pentlandite [ $\text{Ru}(\text{Ni,Fe})_8\text{S}_8$ ]
34. Ruthenium (Ru,Os,Ir)
35. Sperrillite ( $\text{PtAs}_2$ )
36. Stibiopalladinite ( $\text{Pd}_5\text{Sb}_2$ )
37. Sudburyite ( $\text{PdSb}$ )
38. Tetraferroplatinum ( $\text{PtFe}$ )

39. Vincentite [(Pd,Pt)<sub>3-x</sub> Te]

39. Zvyagintsevite (Pd<sub>3</sub>Sb)

## **COMMON BASE METAL MINERALS IN OPHIOLITE CHROMITITES**

1. Awaruite (Ni<sub>3</sub>Fe)
2. Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>)
3. Breithauptite NiSb
4. Calcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>)
5. Chalcocite (Cu<sub>2</sub>S)
6. Gersdorffite (NiAsS)
7. Godlevskite (Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)
8. Heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)
9. Maucherite (Ni<sub>11</sub>S<sub>8</sub>)
10. Millerite (NiS)
11. Native Cu
12. Orcelite Ni<sub>5-x</sub>As
13. Pentlandite (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>
14. Pyrite (FeS<sub>2</sub>)