

Mineralización de elementos del grupo del platino (EGP) en las cromititas de los macizos ultramáficos del Complejo de Cabo Ortegal

Platinum-group element mineralisation in chromitites from the ultramafic massifs of the Cabo Ortegal Complex

T. Moreno (*), R. Lunar (**), H. Prichard (*), S. Monterrubio (***) y L. Ortega (**)

(*) Dept. Earth Sciences, Cardiff University, Cardiff CF1 3YE, Wales, UK. e-mail: MorenoT@cardiff.ac.uk.

(**) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España.

(***) Escuela Universitaria Politécnica de Zamora, Universidad de Salamanca, Avda. Príncipe de Asturias 52, Zamora, España.

ABSTRACT

Many different platinum-group minerals (PGM) have been observed in the chromitites of the Cabo Ortegal complex, one of five Paleozoic ultramafic bodies that crop out in the NW of the Iberian Peninsula. Chromitites are inhomogeneously distributed within the > 1100 m-thick serpentized ultramafic sequence, and can contain up to 13 ppm of total platinum-group elements. Six PGM assemblages are described in these samples including Pt-Pd-sulphides, Pt-Rh alloys, As-, Bi-, Sb- and Te-bearing PGM, PGM enclosed in chromite grains, Hg-, Pb- and Au-bearing PGM and Pt-Pd-bearing oxides. Whereas the PGM enclosed in chromite rims, mostly laurites, are interpreted as being of primary origin, most of the PGM occurring on chromite rims, or distributed within the serpentized silicates, have complex alteration textures indicating a secondary origin.

Key words: *Platinum-group minerals, chromitites, alteration, Cabo Ortegal.*

Geogaceta, 25 (1999), 135-138

ISSN: 0213683X

Introducción

Las rocas ultramáficas de Cabo Ortegal constituyen desde el punto de vista estructural la unidad superior de este complejo. Estas rocas cabalgan sobre granulitas de alta presión y eclogitas (Arenas *et al.*, 1986; Abalos *et al.*, 1996) y afloran en tres macizos: Herbeira, Limo y Uzal. Tanto Limo como Uzal están formados por harzburgitas mientras que el macizo de Herbeira (el más grande en extensión con un área aproximada de 14 km²) muestra dos sectores separados por una falla NNE-SSO: un sector oriental formado por harzburgitas y un sector occidental que contiene además dunitas y piroxenitas (Monterrubio *et al.*, 1990; Girardeau y Gil Iburguchi, 1991). Ambos sectores muestran una fuerte serpentización, que puede llegar a afectar hasta un 60-100% de la roca dependiendo de la litología.

Cromititas

Las rocas ultramáficas de Cabo Ortegal afloran por lo tanto en una secuencia de al menos 1100 m de potencia consti-

tuida por harzburgitas en su base y una serie formada por dunitas, piroxenitas y dunitas de nuevo a techo (Fig.1). Todos los niveles descritos en esta secuencia contienen cromita en diferentes proporciones: a) en las harzburgitas la presencia de espinelas diseminadas es muy homogénea en todo el macizo, así mismo aparecen mineralizaciones de cromita cerca del contacto entre harzburgitas y las dunitas en forma de cromititas incluidas en pods de dunita en las harzburgitas; b) en las dunitas inferiores únicamente aparece cromita en niveles finos de cromitita de 5-10 mm de potencia; c) las piroxenitas presentan niveles de cromitita con espesores inferiores a 10 mm y d) las dunitas superiores contienen niveles de cromitita en dos áreas - un área inferior con un total de 11 niveles finos de cromitita distribuidos en un total de 14 m de dunita, y un área superior que constituye la zona de mayor contenido en cromita de Cabo Ortegal con niveles discontinuos de cromitita masiva de hasta 0.5 m de espesor. Solo las cromititas presentes en piroxenitas muestran un claro zonado. En estas muestras los granos de cromita presentan un centro enriquecido en Fe²⁺ y Fe³⁺ y un borde más rico en Al y Mg. Este zonado

es inverso al descrito en otras cromititas donde procesos de alteración dan lugar a bordes de magnetita alrededor de granos de cromita. Dicho zonado podría deberse a interacciones entre las cromititas y los silicatos que las rodean, como por ejemplo granates aluminicos. La composición química de las cromititas incluidas en las dunitas de Cabo Ortegal muestra un enriquecimiento constante en Cr₂O₃ hacia techo tanto en las dunitas inferiores como en las dunitas superiores, siendo las cromititas más masivas (cromititas en la parte superior de las dunitas superiores) las muestras con un mayor contenido en Cr₂O₃ de toda la secuencia ultramáfica. Así mismo la abundancia de cromititas en la secuencia estructural aumenta de muro a techo, presentando composiciones muy variables: espinelas, ulvöespinelas, hercinitas y cromoespinelas en las harzburgitas; magnetitas y hercinitas en las piroxenitas; cromoespinelas en las dunitas y cromititas en todas las litologías mencionadas. Esta amplia variación en la composición de las cromititas de los macizos ultramáficos de Cabo Ortegal queda de manifiesto en el diagrama triangular Cr-Al-(Fe³⁺+2Ti) en la figura 2.

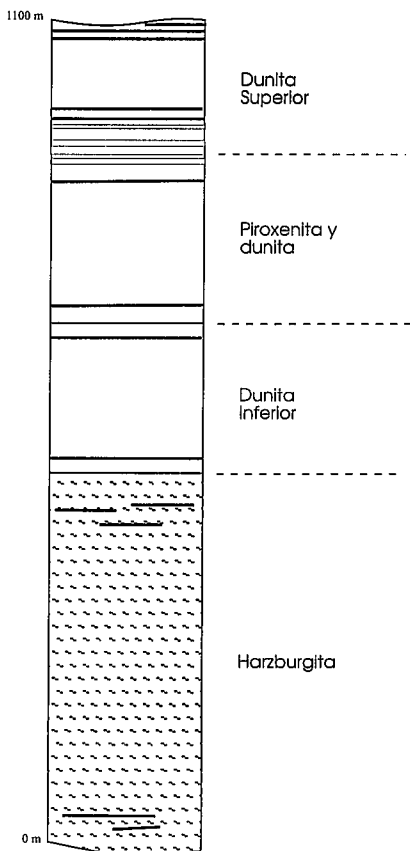


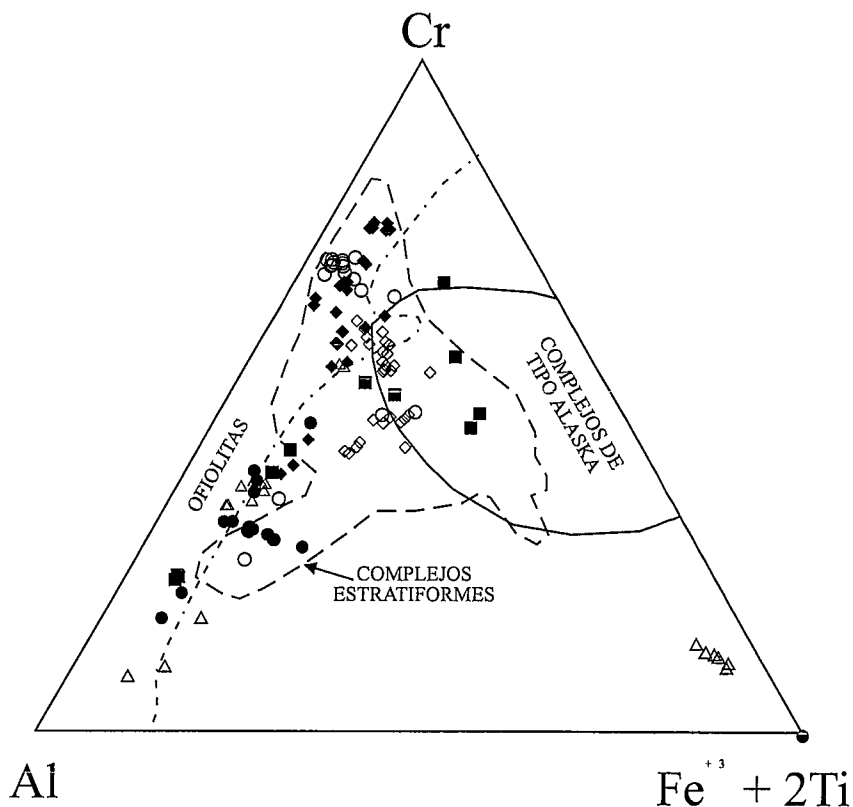
Figura 1: Columna estratigráfica de las rocas ultramáficas de Cabo Ortegal. Los niveles negros representan niveles ricos en cromita.

Figure 1: Columnar section through the ultramafic rocks of Cabo Ortegal. Bold lines indicate chromite-rich levels.

Mineralización de EGP

Análisis químicos de las cromititas de los macizos ultramáficos de Cabo Ortegal han mostrado que todas ellas contienen elementos del grupo del platino (EGP: Os, Ir, Ru, Rh, Pt y Pd), hasta un máximo de 13 ppm en algunas muestras de los niveles más superiores (7ppm de Pt, 4ppm de Pd, 1ppm de Rh y 1ppm de Ru+Os+Ir).

Este elevado contenido en EGP se manifiesta en el gran número de minerales del grupo del platino (MGP) que pueden ser observados en estas muestras mediante Scanning Electron Microscope. Los MGP de los macizos ultramáficos de Cabo Ortegal están en muchos casos formados por dos o más fases y tienen generalmente formas irregulares, aunque una pequeña proporción puede presentar morfologías poligonales. La mayoría de ellos tienen un tamaño inferior a 2 µm de diámetro, siendo el mayor tamaño observado 5 x 7 µm.



- Espinelas diseminadas
- Cromititas en pods de dunita
- Cromititas en las dunitas inferiores
- △ Cromititas en las piroxenitas
- ◇ Cromititas en la base de las dunitas superiores
- ◆ Cromititas en la parte superior de las dunitas superiores

Figura 2: Diagrama Cr-Al-(Fe³⁺+2Ti) de las cromititas de los macizos ultramáficos del complejo de Cabo Ortegal. Campos definidos por las cromititas adaptados de Jan y Windley (1990).

Figure 2: Cr-Al-(Fe³⁺+2Ti) plot of the chromites of the ultramafic massifs of Cabo Ortegal complex. Fields of chromites adapted from Jan & Windley (1990).

La amplia variedad de MGP observados en estas muestras puede agruparse en diferentes asociaciones ilustradas en la figura 3 y que se describen a continuación por orden de abundancia:

MGP asociados con sulfuros.- los minerales identificados corresponden a braggita, cooperite y vysotskita (sulfuros de Pt y Pd). Normalmente se encuentran bien en bordes de granos de cromita o en los silicatos serpentinizados intersticiales a la cromita, generalmente incluidos o en contacto con pentlandita y/o millerita. En muchas ocasiones estos MGP aparecen en forma de granos compuestos por varias fases, en este caso los MGP tienen morfologías subredondeadas sugiriendo el reemplazamiento de minerales previos ricos en EGP.

Aleaciones de Pt y Rh.- la mayoría de las aleaciones de Pt corresponden en composición a tetraferroplatino (e.g. Pt Fe_{0.5}Cu_{0.3}Ni_{0.2}), en algunas ocasiones pueden contener pequeñas concentraciones

de Pd. De morfología subeuhedral o anhedral se encuentran generalmente en los silicatos serpentinizados o más raramente incluidos en cromita asociados con pentlandita y magnetita. Las aleaciones de Rh tienen morfologías irregulares y se presentan incluidas en cromita o en los silicatos serpentinizados, y en algunas ocasiones en grietas en los granos de cromita. Estas aleaciones además de Rh pueden contener elevadas proporciones de Pt, Fe y algunas veces Ni.

MGP relacionados con As, Bi, Sb y Te.- todos ellos se encuentran situados en contacto con silicatos, únicamente una irarsita (IrAsS) ha sido localizada incluida en cromita. El caso más frecuente son MGP relacionados con As, formando minerales de la solución sólida irarsita/hollingwothita/platarsita. En general estos MGP son ricos en Ir y/o Rh [e.g. (Ir_{0.7}Rh_{0.3})As S, (Ir_{0.9}Rh_{0.1})AsS]. Solo se ha observado un escaso número de espreyllitas (PtAs₂) siempre de pequeño tama-

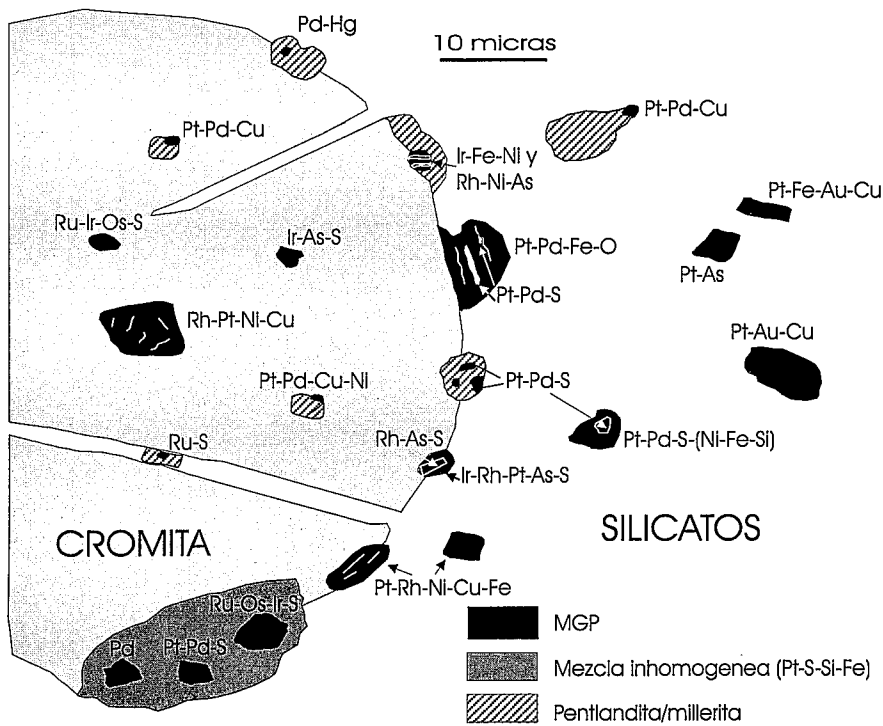


Figura 3: Diagrama esquematizando la localización de los minerales del MGP en los macizos ultramáficos del complejo de Cabo Ortegal.

Figure 3: Schematic diagram of the platinum-group mineral locations in the ultramafic massifs of the Cabo Ortegal complex.

ño (3 x 4 μm) y de morfología euhedral. En menor proporción Pd puede aparecer relacionado con Sb (0.5 x 0.7 μm incluido en millerita), Bi (0.6 x 0.8 μm en serpentina) y Te (0.4 x 0.2 μm incluido en millerita).

MGP incluidos en cromitas. - solo una pequeña proporción de MGP aparecen incluidos en granos de cromita en estas muestras. El escaso número de lauritas ($\text{Ru}[\text{Ir}, \text{Os}]_2\text{S}_2$) encontradas presentan morfologías euhedrales y en algunos casos zonación con centros enriquecidos en Os e Ir y bordes más ricos en Ru. Otros MGP que aparecen incluidos en cromitas, pero en una menor proporción, son aleaciones de Rh y Pt y una irarsita.

MGP con Hg-, Pb- y Au- - aunque no muy frecuentemente Pd puede aparecer en combinación con Hg y/o Pb formando zvyagintsevite ($\text{Pd}_{0.3}\text{Pb}_{1.2}$), Pd-Hg-S en silicatos serpentinizados y Pd-Hg en pentlanditas. Se trata siempre de MGP de pequeño tamaño y morfologías irregulares. Los MGP con contenidos en Au se encuentran en silicatos serpentinizados y en un único caso asociados con millerita. La fase más común presenta una composición de Cu-Pt-Au aunque también se han analizado MGP con Pd ($[\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3}\text{Hg}_{0.1}]$) e Ir.

Oxidos. - la presencia de óxidos con Pt y Pd es una de las asociaciones más interesantes de estas muestras aunque no

muy abundante. Estos óxidos se localizan en los bordes de granos de cromita y tienen un tamaño medio de 2 x 3 μm . Su morfología es muy irregular y son químicamente muy heterogéneos, con Pt, Pd, Fe y O como elementos principales y S, Ni y Si en menores proporciones. En la mayoría de los casos se han encontrado relictos de braggita en su parte central.

Discusión

Los MGP presentes en complejos ultramáficos pueden formarse bien por procesos ígneos o bien por procesos de alteración secundarios (Corrivaux y Laflamme, 1990; Ohnenestetter *et al.*, 1991; Prichard y Lord, 1993). La inmensa mayoría de silicatos presentes en las rocas ultramáficas de Cabo Ortegal ha sufrido una intensa serpentización, y aunque hay evidencias de MGP primarios en estas muestras, tales como lauritas euhedrales incluidas en cromita, la mayoría de las microtexturas observadas son indicativas de procesos de alteración. Muchos MGP con Pt y Pd se localizan en contacto con silicatos muy alterados o en los bordes de granos de cromita que han sido claramente alterados. Sin embargo, aunque la mayoría de los MGP en Cabo Ortegal son

secundarios, muchos de ellos parecen estar *in situ* sin haber sido remobilizados como se deduce a partir de su secuencia de precipitación: Os, Ir y Ru cristalizaron en un primer estadio, por lo que aparecen incluidos en cromitas y posteriormente a la cristalización de cromitas se produjo la cristalización de la mayoría de los minerales de Pt y Pd junto con sulfuros intersticiales a los granos de cromita. Esta secuencia de cristalización es similar a la observada en otros depósitos de cromitas (Augé 1985; Prichard y Tarkian, 1988).

Los MGP observados en los silicatos serpentinizados muestran frecuentes texturas de alteración y morfologías muy irregulares. Los minerales más frecuentes, aquellos que forman parte de la serie braggita/cooperita/vysotskita, podrían haberse formado por procesos de exsolución a partir de sulfuros durante procesos de calentamiento en condiciones magmáticas. La exolución de Pd ha sido observada en otros complejos (Czarnamanske *et al.*, 1992) y confirmada en condiciones de laboratorio (Makovicky *et al.*, 1990). Sin embargo, en los casos donde estos MGP no aparecen asociados con pentlanditas o calcopiritas su origen es incierto y podría estar de nuevo relacionado con la alteración de previos MGP.

Las aleaciones de Pt y Rh en las muestras de Cabo Ortegal están generalmente presentes en contacto con los silicatos serpentinizados y por lo tanto deben haberse formado como consecuencia de la remobilización de azufre durante serpentización. Proporciones elevadas de aleaciones de Pt con un origen secundario han sido descritas en otros depósitos de MGP que han sido fuertemente serpentinizados, tales como Stillwater (Volborth *et al.*, 1986), Thetford (Corrivaux y Laflamme, 1990) o Shetland (Prichard *et al.*, 1994). En ejemplos como éstos, y como Cabo Ortegal, donde la serpentización ha sido tan intensa es difícil probar si elementos tales como Te, As, Bi o Hg son primarios o han sido introducidos durante procesos secundarios de alteración. Sin embargo un origen secundario para los MGP formados por estos elementos parece de nuevo el más probable como ha sido sugerido por Thalhammer y Stumpfl (1988) en el macizo ultramáfico de Hochrsen.

Oxidos de Pt y Pd han sido descritos en otros depósitos a nivel mundial (*e.g.* Jedwab *et al.*, 1993, Augé y Legendre, 1994, Prichard *et al.*, 1994, Garuti y Zaccarini, 1997). Dos posibles orígenes han sido propuestos para explicar su formación (Augé y Legendre, 1994): un origen

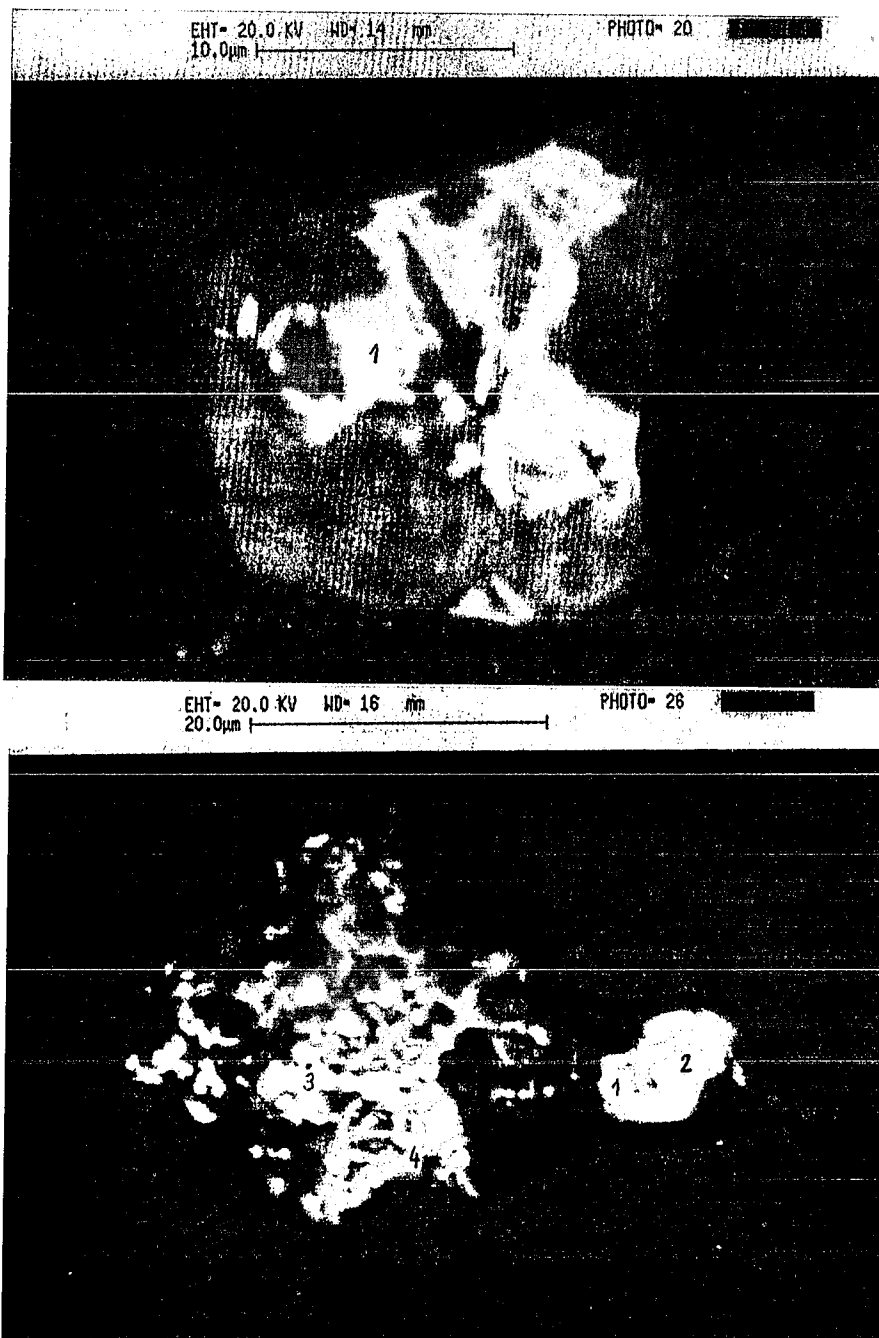


Figura 4: Ejemplos de MGP compuestos de diferentes fases. a) Pt-Pd-S (1) y aleación de Pt-Fe (Ni-Cu) (2) situados en el borde de un grano de cromita (3); b) esperrilyta (1), irarsita (2), Pt-Pd-Fe-Cu (3) y Pd-S (4), en el contacto entre un grano de cromita y la matriz serpentinizada (margen superior izquierda).

Figure 4: Examples of PGM composed of various phases. a) Pt-Pd-S (1) and Pt-Fe (Ni-Cu) alloy (2) located in a chromite grain edge; b) sperrilyte (1), irarsite (2), Pt-Pd-Fe-Cu (3) and Pd-S (4), in a chromite - serpentinized matrix contact (top left).

primario donde los óxidos cristalizarían bajo condiciones lateríticas, o un origen secundario como resultado de la oxidación de un MGP previo. Un origen de tipo secundario parece el más probable en el caso de los óxidos de Cabo Ortegal teniendo en cuenta la presencia de relictos de braggita en las partes centrales y su localización en bordes de granos de cromita donde la alteración debería haber sido más intensa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Pablo Higuerras y a Peter Fisher sus comentarios y sugerencias durante la elaboración de este trabajo, cuya financiación se ha realizado a cargo del proyecto AMB94-0110 de la CICYT y como parte de una beca doctoral del Ministerio de Educación y Ciencia (Teresa Moreno).

Referencias

Abalos, B., Azcarraga, J., Gil Iburguchi, J. I., Mendia, M., Santos Zalduegui, J.F. (1996): *J. metamorphic Geol.*, 14, 227-248.

Arenas, R., Gil Iburguchi, J.I., González Lodeiro, F., Klein, E., Martínez Catalán, J.R., Ortega, E., Pablo Macía, J.G. de y Peinado, M. (1986): *Hercynica*, 2, 87-110.

Augé, T. (1985): *Canad. Mineral.*, 23, 163-171.

Augé, T. y Legendre, O. (1994): *Economic Geol.*, 89, 1454-1468.

Corrivaux, L. y Laflamme, J. H. G. (1990): *Canad. Mineral.*, 28, 579-595.

Czamaske, G. K., Kunilov, V. E., Zientek, M. L., Cabri, L. J., Likkhachev, A. P., Calk, L. C., y Oscarson, R. L. (1992): *Canad. Mineral.*, 30, 249-287.

Garuti, G. y Zaccarini, F. (1997): *Canad. Mineral.*, 35, 611-626.

Girardeau, J. y Gil Iburguchi, J.I. (1991): *J. Petrol., Special Lherzolites Issue*. Oxford University Press, 135-154.

Jedwab, J., Cassedanne, J., Criddle, A. J., du Ry, P., Ghysens, G., Meisser, N., Piret, P., y Stanley, C.J. (1993): *Terra Abstracts*, 5, p. 22.

Makovicky, E., Karup-Moller, S., Makovicky, M., y Rose-Hansen, J., (1990): *Mineral. Petrol.*, 42, 307-319.

Monterrubio, S., Lunar, R., Oyarzun, R., y Saez, J. (1990): *Mining Mag.*, 163, 106-109.

Ohnenstetter, M., Karaj, N., Neziraj, A., Johan, Z., y Cina, A. (1991): *C. R. Acad. Sci. Paris, série II*, 313, 201-208.

Prichard, H. y Tarkian, M. (1988): *Canad. Mineral.*, 26, 979-990.

Prichard, H. y Lord, R. (1993): in "Magmatic processes and plate tectonics". H. M. Prichard, T. Alabaster, N. B.W. Harris, & C. R. Neary, eds. Special Publication of the Geological Society of London. 76, 273-294.

Prichard, H., Ixer, R., Lord, R., Maynard, J. y Williams, N. (1994): *Canad. Mineral.*, 32, 271-294.

Thalhammer, O. y Stumpfl, E. (1988): *Trans. Instn Min. Metall. (sect. B: Appl. earth sci.)*, 97, B77-B82.

Volborth, A., Tarkian, M., Stumpfl, E., Housley, R. (1986): *Canad. Mineral.*, 24, 329-346.