

**Departament de Cristal·lografia,  
Mineralogia i Dipòsits Minerals.**

**GEOLOGIA I METAL·LOGENIA DEL  
CONTACTE SUD DEL GRANIT  
D'ANDORRA (PIRINEU CENTRAL).**

**Albert SOLER i GIL**

**Gener 1990**



**8.1.- ISOTOPS ESTABLES DE C, O  
i S: CARACTERISTIQUES DELS  
FLUIDS METASOMATICS.**



### **8.1.1.-ISÒTOPS ESTABLES DE C i O.**

S'ha realitzat un estudi acurat de la composició isotòpica de les calcites associades als diferents skarns de l'àrea i dels carbonats sobre els que es desenvolupen els skarns. Amb les dades obtingudes s'han modelitzat matemàticament els diferents processos isotòpics intervinguts. Això ens ha permès acotar dades sobre les condicions fisico-químiques de formació dels diferents skarns, tals com la relació aigua/roca, fracció molar de CO<sub>2</sub>, temperatura, sentit de circulació dels fluids, etc.

També s'han realitzats anàlisis dels isòtops estables de S, els quals ens han permès posar de manifest l'origen del sofre, així com l'evolució del fluids metasomàtics.

#### **8.1.1.1.- METODE ANALITIC.**

Les diferents calcites analitzades s'han atacat amb àcid fosfòric seguint la tècnica de Mc Crea (1959). El CO<sub>2</sub> després ha estat analitzat en un espectròmetre de masses "Finnigan Mat 251" del Departament de Geologia i Geofísica de la Universitat de Yale (U.S.A.). L'error analític per el carboni i l'oxigen és de un  $\pm 0.1$  per mil. Les dades de l'oxigen s'expressen en relació a l'estandart SMOW i les del carboni en relació al PDB. Les mostres analitzades, llur situació i els resultats analítics es troben als capítols corresponents a cada tipologia de skarn (8.2, 8.3, ...).

#### **8.1.1.2.- MOSTRES ANALITZADES I RESULTATS.**

S'han analitzat 72 calcites de les 7 diferents tipologies de skarns de l'àrea, així com 7 mostres de

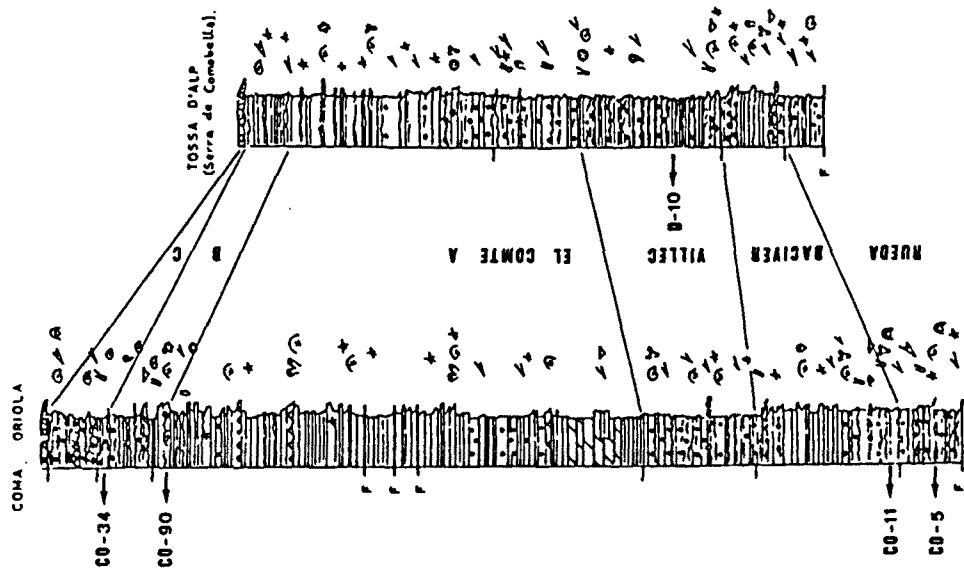


Fig. 8.1.1 Situació de les mostres analitzades de l'unitat Cadi en la columna estratigràfica de l'àrea. (Segons J. Sanz, com. per.).

SEGRE UNIT

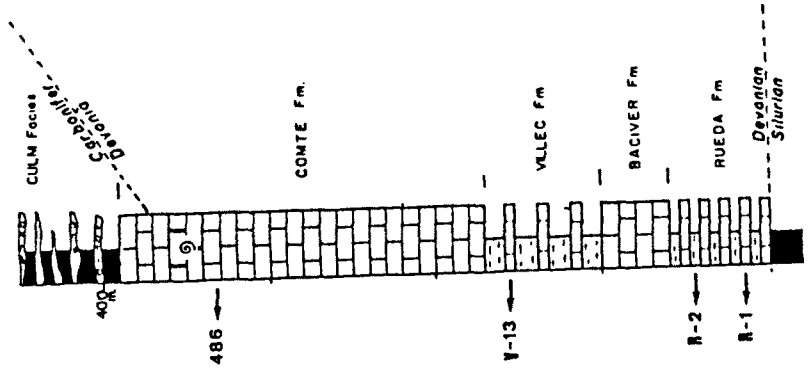


Fig. 8.1.2 Situació de les mostres analitzades de l'unitat Segre en la columna sintètica de l'àrea.

carbonats devonians regionals, ja que tots els skarns estudiats es troben desenvolupats sobre calcàries d'aquesta edat.

Més endavant quan parlem de cada un dels tipus de skarn estudiats, tornarem sobre les diferents calcites hidrotermals. Quant a les calcites dels carbonats regionals, han estat mostrejats dos sectors.

1- El sector de la Tossa d'Alp, situat a la unitat de la Serra del Cadí, lluny de tots els processos associats a l'intrusió del granit d'Andorra. Tal com ja hem fet esment al capítol de l'estructura, aquesta unitat en els temps tardihercinians es situava al nord de la unitat Segre en la qual intruí la granodiorita d'Andorra, i és constituïda per materials devonians de subfàcies Comte. Les mostres han estat recolectades al Torrent de Coma Oriola, mostrejant-se cada una de les diferents fàcies definides per Mey (1968): Fm. Rueda, Fm. Baciver, Fm. El Comte, la formació Villec ha estat mostrejada a la Serra de Comabella situada a la mateixa unitat Cadí. La situació de les mostres a la columna estratigràfica es pot veure a la Figura 8.1.1.

2-El sector de la pròpia unitat Segre, prop de la granodiorita però fora de la seva aurèola de metamorfisme de contacte. A l'igual que en l'anterior sector, les mostres han estat preses de les diferents fàcies definides per Mey (1968). Degut al complex apilament d'encavalcaments hercinians d'aquest sector i a la presència de l'aurèola de metamorfisme de contacte, les mostres d'aquest sector han estat agafades a diferents sectors de l'àrea, a la Figura 8.1.2 es situen les diferents mostres en una columna sintètica de fàcies.

Ambdós sectors pertanyen a la mateixa àrea de subfàcies Comte definida per Mey (1968), i són

constituïts per materials devonians amb les mateixes característiques litoestratigràfiques.

Els carbonats regionals presenten composicions isotòpiques que oscil·len de  $\delta^{13}\text{C} = 3.0$  per mil /  $\delta^{18}\text{O} = 25.2$  per mil a  $\delta^{13}\text{C} = 0.2$  per mil /  $\delta^{18}\text{O} = 18.9$  per mil. Els resultats de les anàlisis es poden veure a la Taula 8.1.1.

Hom pot observar que les mostres del sector de la Tossa d'Alp presenten valors de  $\delta^{18}\text{O}$  més pesants que les mostres de l'àrea del Segre. Aquest fet, com veurem més endavant, és pot atribuir al metamorfisme de contacte de la granodiorita d'Andorra (Taula n<sup>o</sup> 8.1.1).

---

TAULA 8.1.1.- Composicions isotòpiques de les calcàries devonianes regionals de l'àrea del Segre i de la Tossa d'Alp.

---

UNITAT CADÍ

Mostra n <sup>o</sup>	Formació	$\delta^{13}\text{C}$ per mil	$\delta^{18}\text{O}$ per mil
CO-5	Rueda	2.3	23.3
CO-11	Baciver	1.9	25.2
D-10	Villec	0.3	25.1
CO-90	El Comte A	3.0	24.4
CO-34	El Comte B	1.5	24.5

UNITAT SEGRE

Mostra n <sup>o</sup>	Formació	$\delta^{13}\text{C}$ per mil	$\delta^{18}\text{O}$ per mil
R1	Rueda	0.2	21.6
R2	Rueda	0.6	22.3
V-13	Villec	1.6	22.1
486	El Comte	0.5	18.9

---

**8.1.1.3.-INTRODUCCIO ALS ISOTOPS ESTABLES DE C i O.**

Segons Valley (1986) la composició en isòtops estables d'una roca metamòrfica és controlada per quatre factors:

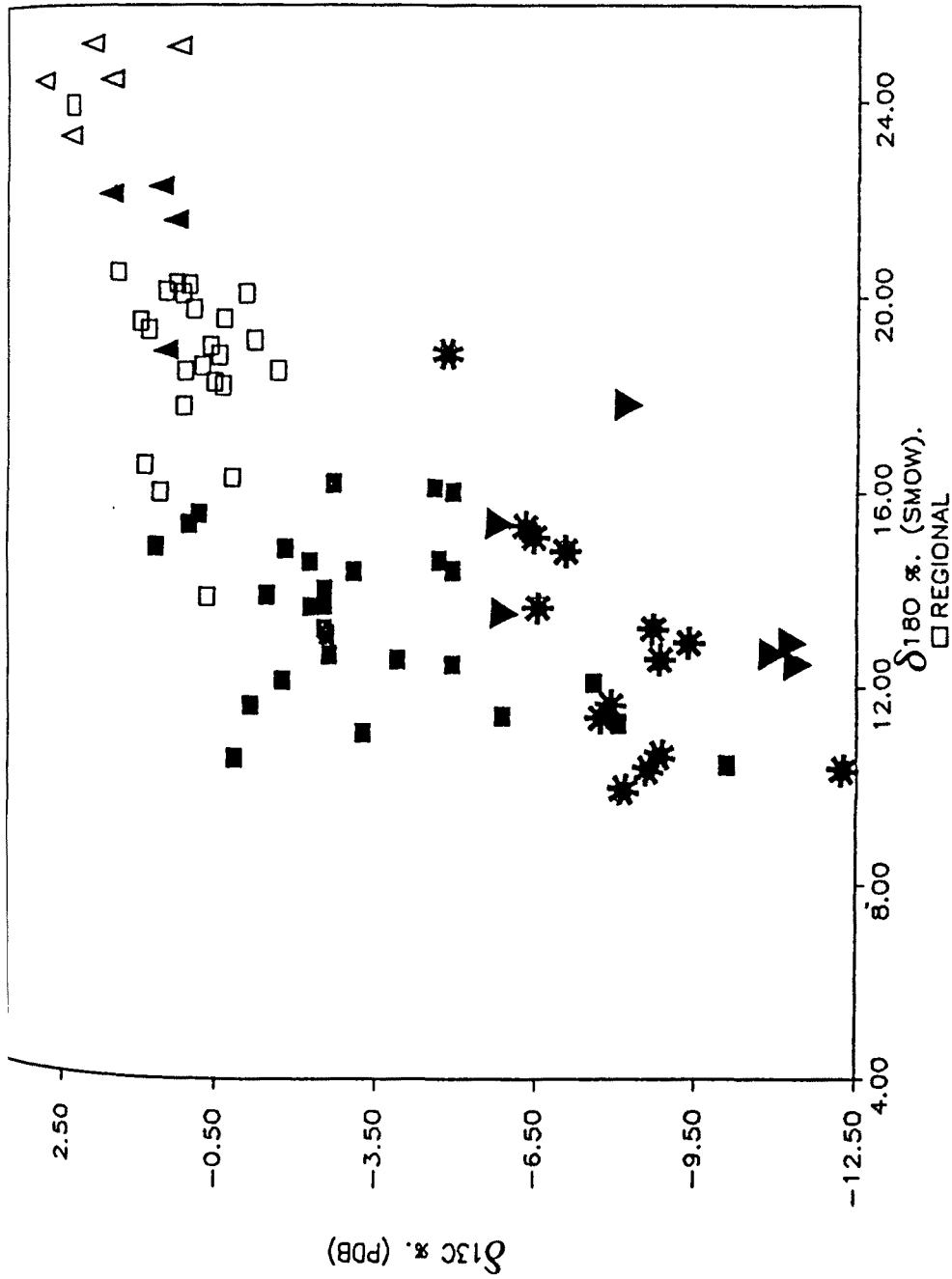


Fig. 8.1.3.- Diagrama  $\delta^{13}\text{C}$  /  $\delta^{18}\text{O}$  de les diferents calcites analitzades. Observeu el empobriment gradual de les mostres des de les composicions de les calcàries regionals cap a valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  més empobrits. Legenda:

- △ Calcites de les calcàries de l'àrea de l'unitat Cadi.
- ▲ Calcites de les calcàries de l'àrea del Segre.
- Calcites dels marbres associats als skarns.
- ▼ Calcites dels marbres amb grafit.
- Calcites associades als silicats dels skarns.
- \* calcites filonianes o geòdiques.



1- La composició isotòpica de la roca pre-metamòrfica.

2- Els efectes de la volatilització.

3- L'intercanvi amb els fluids infiltrats (de composició i relació fluid roca variables).

4- La temperatura de l'intercanvi isotòpic.

La gran diferència entre les composicions de  $\delta^{18}\text{O}$  dels carbonats (20 a 28 per mil) i la de les roques ignies intrusives (6 a 13 per mil) permet obtenir informació sobre la font dels fluids, les relacions  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , el sentit del flux del fluid, la relació fluid/roca i la temperatura a la qual ha tingut lloc el procés metamòrfic.

#### **8.1.1.4.- COMPOSICIÓ ISOTOPICA DE LES CALCITES DELS SKARNS.**

Les calcites dels skarns estudiats presenten composicions isotòpiques de carboni i d'oxigen significativament empobrides respecte a les calcites dels marbres regionals. Aquest empobriment en isòtops pesants és progressiu des de les composicions del carbonat regional, vistes anteriorment, fins a valors de  $\delta^{13}\text{C} = -12.2$  per mil i  $\delta^{18}\text{O} = 9.2$  per mil (Fig. 8.1.3).

Aquests empobriments són similars als observats per altres autors a diferents skarns: Rye, 1966; Rye et al., 1974; Taylor i O'Neil, 1977; Guy, 1979; Rumble et al., 1982; Nabelek et al., 1984; Valley i O'Neil, 1984; Brown, et al., 1985; Bowman, 1985; Bowman 1985; Taylor i Bucher-Nurminen, 1986; Guy, 1988; Guy et al. 1988.

Els empobriments d'aquest estil han estat atribuïts tant a fenòmens de decarbonatació en skarns (Sieh i Taylor, 1969) i en metamorfisme de contacte de marbres (Lattanzi i al, 1980), com a fenòmens d'intercanvi entre dos reservoris, la roca regional i el fluid metasomàtic (Bowman et al., 1985; Brown et al., 1985; i Taylor i Bucher-Nurminen, 1986).

Per tal d'evidenciar si aquest empobriment és degut a fenòmens de decarbonatació, o bé a fenòmens d'intercanvi amb un fluid metasomàtic s'ha realitzat un model matemàtic de l'empobriment produït per cada un d'aquests processos. Amb aquesta finalitat s'ha realitzat el programa "isotop3" (veure apendix nº 8), el qual calcula les composicions finals de les calcites a partir de les composicions del carbonat regional ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$  inicial) i les del fluid metasomàtic ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{co2}}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H2O}}$  inicials), en processos d'intercanvi isotòpic, barreja i decarbonatació (volatilització).

#### 8.1.1.5.- CALCUL DE LES CORBES DE DECARBONATACIO.

L'alliberament del fluids metamòrfics té una important influència sobre la composició isotòpica de la roca residual. En conseqüència, la relació isotòpica d'aquesta, dona informació relativa a la natura i quantitat de volatilització que ha tingut lloc durant el procés metamòrfic. Segons Valley (1986) els efectes de la volatilització es poden modelitzar com a dos processos extrems:

\* Volatilització tipus "batch", on tot el fluid és isotòpicament equilibrat abans de sortir del sistema.

\* Volatilització tipus "Rayleigh" on cada molècula volàtil és immediatament isolada de llur roca d'origen, degut a llur contínua i possiblement lenta expulsió.

### **Volatilització tipus "batch".**

Aquest tipus de volatilització va ésser anomenada tipus "batch" per Nabelek et al. (1984). però també és anomenada "closed-system" per Brown et al. (1985), "one step fluid scape" per Valley i O'Neil (1984), i "single stage" per Bowman et al. (1985).

En aquest tipus de fenomen com que la volatilització de la roca es produeix en un sistema tancat, i tot el fluid s'equilibra amb la roca, la relació isotòpica (C,O) de la roca augmentarà o disminuirà depenent del fraccionament dels isòtops pesants o lleugers respecte del fluid.

### **Volatilització tipus "Rayleigh".**

Aquest tipus de volatilització també és anomenada "open system" per Brown et al. (1985), i "continuos decarbonation" per Bowman et al. (1985a, 1985b).

El procés de volatilització tipus Rayleigh, implica l'intercanvi isotòpic i la sortida constant de volums de fluid infinitament petits abans de de l'arribada del següent infinitesimal de volum (Rayleigh, 1896; Epstein, 1959, Valley, 1986).

#### **8.1.1.5.1.- CALCUL DE LA $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ EN UN PROCES DE VOLATILITZACIÓ TIPUS "RAYLEIGH".**

Per calcular les corbes de decarbonatació rayleigh pel carboni hem utilitzat l'equació (R8.1.1):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{co2}(i)} + 1000) * f^{(\alpha_{\text{co2-cc}} - 1)} - 1000$$

donada per Bowman et al (1985). On "f" és la fracció residual de carboni del sistema,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}$  la composició isotòpica final de la calcita a cada un dels estadis de la decarbonatació,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{co}_2}$  la composició isotòpica inicial del fluid i  $\alpha_{\text{co}_2\text{-cc}}$  el fraccionament  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-calcita}}$  a una temperatura donada.

Per calcular "f" hem d'imaginar-nos el sistema des d'un moment abans de començar la volatilització fins que tota la roca s'ha volatilitzat. D'aquesta manera abans que tingui lloc l'inici de la volatilització la quantitat de carboni que hi ha a la roca és del 100 %, per tant la  $X_{\text{co}_2} = 0$  (és a dir no hi ha formació de  $\text{CO}_2$ ) i la fracció residual de carboni = 1. Quan per exemple el 40 % de la roca s'hagi volatilitzat restaran un 60% dels mols de carboni inicials a la roca, per tant la fracció molar de  $\text{CO}_2$  després serà igual a 0.4 i consegüentment la  $f = 0.6$ , etc.

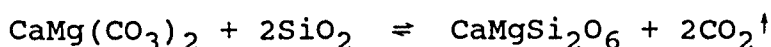
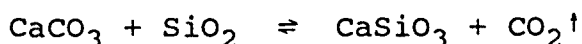
Els fraccionaments  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-calcita}}$  s'han calculat a partir de les equacions de Bottinga (1968a, b).

L'oxigen ha estat calculat d'una forma semblant mitjançant l'equació donada per Bowman et al. (1985) (R8.1.2):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(i)} + 1000) * f^{(\alpha_{\text{H}_2\text{O-roca}} - 1)} - 1000$$

On la "f" és la fracció residual d'oxigen del sistema,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}$  la composició isotòpica final de la calcita a cada un dels estadis de la decarbonatació,  $\delta^{18}_{\text{H}_2\text{O}}$  la composició isotòpica inicial del fluid i  $\alpha_{\text{H}_2\text{O-cc}}$  el fraccionament  $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O-calcita}}$  a una temperatura donada.

Per calcular la fracció residual d'oxigen en cadascun dels estadis de la decarbonatació hem de tenir en compte la reacció de decarbonatació present (Bowman et al., (1985); Brown et al., (1985). Així a les reaccions:



per cada mol de carbonat que reacciona, 2/3 parts dels mols d'oxigen de la calcita s'utilitzen per formar  $\text{CO}_2$  i 1/3 part es consumeix per formar el silicat corresponent. D'aquesta manera la fracció d'oxigen residual mai serà igual a zero, sinó que sempre haurà d'ésser igual o superior a 0.33. Aquestes dues reaccions també involucren l'adició de dos mols d'oxigen per cada mol de calcita en forma de  $\text{SiO}_2$ , per part del fluid metasomàtic. Aquesta adició d'oxigen en forma de  $\text{SiO}_2$  no ha pogut considerar-se en els càlculs per no conèixer la composició isotòpica del quars dels skarns estudiats, mitjançant la qual podríem haver conegut la composició isotòpica de la silice.

D'aquesta manera abans que tingui lloc l'inici de la volatilització el nombre de mols d'oxigen que restaran a la roca serà del 100 %, i per tant la fracció residual d'oxigen a la roca serà igual a 1. Quan el 10 % de la roca hagi volatilitzat restaran un 90% de mols d'oxigen a la roca; com que del 10 % dels mols d'oxigen volatilitzats, 2/3 parts donaran lloc al  $\text{CO}_2$  i una 1/3 al silicat, la fracció d'oxigen residual a la roca serà de 0.9 a la calcita més 0.033 al silicat, o sigui 0.933 en total. Quan el 40 % de la roca s'hagi volatilitzat restaran un 60% de mols d'oxigen; com que del 40 % de mols volatilitzats 2/3

parts donaran lloc al  $\text{CO}_2$  i una 1/3 al silicat, la fracció d'oxigen residual a la roca serà de 0.6 a la calcita més 0.133 al silicat ( $0.4/3$ ), o sigui 0.733 en total, i així successivament.

El factor de fraccionament  $A_{\text{co2-roca}}^{18\text{O}}$  no es constant, ja que varia segons varia la proporció de calcita i silicat conjuntament amb la decarbonatació progressiva. Evidentment el factor de fraccionament  $^{18}\text{O}_{\text{co2-roca}}$  serà igual a la suma del factor de fraccionament del  $\text{H}_2\text{O}$  amb cada mineral per la proporció d'aquest (R8.1.3).

$$A_{\text{co2-roca}} = A_{\text{co2-cc}} * X_{\text{cc}} + A_{\text{co2-woll}} * X_{\text{woll}}$$

essent  $X_{\text{cc}}$  la fracció molar de calcita i  $X_{\text{woll}}$  la de wollastonita, presents al sistema.

Per tant haurem de calcular el factor de fraccionament  $A_{\text{co2-roca}}^{18\text{O}}$  per a cada un dels estadis de la decarbonatació. En augmentar la fracció de roca volatilitzada, tenim una pèrdua de massa en forma de  $\text{CO}_2$ , per tant cal a cada estadi de la decarbonatació recalcular les proporcions molars dels minerals a 1. Els fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{co2-wollastonita}}$  a diferents temperatures, s'han obtingut a partir de restar dels fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{wollastonita-H}_2\text{O}}$  i (Matthews et al, 1983), els fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{calcita-H}_2\text{O}}$  (O'neil et al, 1969) i  $^{18}\text{O}_{\text{co2-calcita}}$  (Bottinga, 1968a, b). Els fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{co2-diòpsid}}$  s'han obtingut a partir de restar dels fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{diòpsid-H}_2\text{O}}$  i (Matthews et al, 1983), els fraccionaments  $^{18}\text{O}_{\text{calcita-H}_2\text{O}}$  (O'neil et al, 1969) i  $^{18}\text{O}_{\text{co2-calcita}}$  (Bottinga, 1968a, b).

**8.1.1.5.2.- CALCUL DE LA  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  EN UN PROCES DE VOLATILITZACIÓ TIPUS "BATCH".**

Per calcular les corbes de volatilització "batch" hem utilitzat l'equació (R8.1.4):

$$X_{(\text{CO}_2)} * (\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} - A_{\text{cc-CO}_2}) + (1 - X_{(\text{CO}_2)}) * \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} = \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}$$

donada per Bowman et al. (1985). On  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}$  representa la composició inicial de la calcita del carbonat i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}$  la composició final de la calcita després de la volatilització, i  $A^{13}\text{C}_{\text{cc-CO}_2}$  el fraccionament calcita-CO<sub>2</sub>. El fraccionament  $A^{13}\text{C}_{\text{cc-CO}_2}$ , s'ha obtingut de les equacions de Bottinga (1968a,b).

Aïllant de l'equació (R8.1.4) la composició final de la calcita, ens queda:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} = X_{(\text{CO}_2)} * A_{\text{cc-CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)} \quad (\text{R8.1.5})$$

L'oxigen ha estat calculat a partir de l'equació (R8.1.6):

$$X_{(\text{O}_2)} * (\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} - A_{\text{roca-CO}_2}) + (1 - X_{(\text{O}_2)}) * \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} = \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}$$

donada per Bowman et al. (1985). On  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}$  representa la composició inicial de la calcita del carbonat,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}$  la composició final de la calcita després de la volatilització,  $X_{(\text{O}_2)}$  representa el número de mols d'oxigen involucrats en cada estadi de la decarbonatació i  $A^{18}\text{O}_{\text{roca-CO}_2}$  el factor de fraccionament  $^{18}\text{O}_{\text{roca-CO}_2}$  a cada estadi de la decarbonatació. Aquest es calcula tal com ja hem vist anteriorment a la volatilització tipus "Rayleigh".

Aïllant de l'equació (R8.1.6) la composició final de la calcita, ens queda l'equació (R8.1.7):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} = X_{(\text{O}_2)} * A_{\text{roca-CO}_2} + \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}$$

TAULA nº 8 L2. CALCUL DELS EMPOBRIMENTS EN <sup>13</sup>C i <sup>18</sup>O PER DECARBONATACIÓ DEL CARBONAT. d18 O = 25 ‰, d13 C = 2 ‰.

T (°C)	Fraccio Molar d' O que resta a la roca.	Tant per cent de C que resta a la roca.	X <sub>CO2</sub>	f	CO <sub>2</sub> -roca (Wollastonita)	CO <sub>2</sub> -roca (Diopside)	d <sup>18</sup> O final (‰) (Wollastonita.)		d <sup>18</sup> O final (‰) (Diopside.)		d <sup>13</sup> C final (‰)	
							Rayleigh.	batch.	Rayleigh.	batch.	Rayleigh.	batch.
300 °C	0.933	90	0.1	0.9	10.4	10.4	24.3	24.3	24.3	24.3	1.8	1.8
	0.867	80	0.2	0.8	10.7	10.6	23.4	23.6	23.4	23.6	1.6	1.6
	0.800	70	0.3	0.7	10.9	10.9	22.5	22.8	22.5	22.8	1.4	1.5
	0.733	60	0.4	0.6	11.2	11.2	21.4	22.0	21.5	22.0	1.1	1.3
	0.667	50	0.5	0.5	11.6	11.5	20.2	21.1	20.2	21.2	0.7	1.1
	0.600	40	0.6	0.4	12.0	11.9	18.7	20.2	18.8	20.2	0.3	0.9
	0.533	30	0.7	0.3	12.6	12.4	17.0	19.1	17.0	19.2	-0.2	0.7
	0.467	20	0.8	0.2	13.3	13.1	14.7	18.0	14.8	18.0	-1.0	0.5
	0.400	10	0.9	0.1	14.2	14.0	11.7	16.5	12.0	16.6	-2.2	0.4
	0.367	1	0.99	0.01	14.8	14.5	9.9	16.0	10.2	16.1	-6.4	0.2
400 °C	0.933	90	0.1	0.9	9.2	9.2	24.4	24.4	24.4	24.4	1.8	1.8
	0.867	80	0.2	0.8	9.3	9.3	23.6	23.8	23.6	23.8	1.5	1.5
	0.800	70	0.3	0.7	9.5	9.5	22.8	23.1	22.8	23.1	1.2	1.3
	0.733	60	0.4	0.6	9.8	9.7	21.9	22.4	22.0	22.4	0.8	1.1
	0.667	50	0.5	0.5	10.1	1.0	20.8	21.6	20.9	21.7	0.3	0.8
	0.600	40	0.6	0.4	10.4	10.3	19.6	20.8	19.6	20.9	-0.1	0.6
	0.533	30	0.7	0.3	10.9	10.7	18.0	20.0	18.1	20.0	-0.8	0.4
	0.467	20	0.8	0.2	11.4	11.3	16.1	19.0	16.2	19.0	-1.8	0.1
	0.400	10	0.9	0.1	12.2	12.0	13.6	17.7	13.8	17.8	-3.4	-0.1
	0.367	1	0.99	0.01	12.7	12.4	12.1	17.3	12.3	17.4	-8.7	-0.3
500 °C	0.933	90	0.1	0.9	8.0	8.0	24.4	24.4	24.4	24.4	1.7	1.8
	0.867	80	0.2	0.8	8.2	8.2	23.8	24.0	23.8	24.0	1.5	1.5
	0.800	70	0.3	0.7	8.3	8.3	23.1	23.3	23.1	23.3	1.1	1.3
	0.733	60	0.4	0.6	8.5	8.5	22.3	22.7	22.3	22.7	0.7	1.0
	0.667	50	0.5	0.5	8.7	8.7	21.4	22.1	21.4	22.1	0.3	0.8
	0.600	40	0.6	0.4	9.0	8.9	20.3	21.4	20.3	21.4	-0.3	0.5
	0.533	30	0.7	0.3	9.3	9.2	19.0	20.7	19.1	20.7	-1.0	0.3
	0.467	20	0.8	0.2	9.7	9.6	17.5	19.8	17.5	19.9	-2.0	0.0
	0.400	10	0.9	0.1	10.2	10.1	15.4	18.9	15.6	19.0	-3.7	-0.2
	0.367	1	0.99	0.01	10.6	10.4	14.2	18.5	14.3	18.6	-9.3	-0.4
600 °C	0.933	90	0.1	0.9	7.1	7.1	24.5	24.5	24.5	24.5	1.7	1.8
	0.867	80	0.2	0.8	7.2	7.2	24.0	24.0	24.0	24.0	1.5	1.5
	0.800	70	0.3	0.7	7.3	7.3	23.3	23.5	23.3	23.6	1.1	1.3
	0.733	60	0.4	0.6	7.4	7.4	22.7	23.0	22.7	23.0	0.8	1.0
	0.667	50	0.5	0.5	7.5	7.5	21.9	22.5	21.9	22.5	0.3	0.8
	0.600	40	0.6	0.4	7.7	7.7	21.0	22.0	21.0	22.0	-0.2	0.6
	0.533	30	0.7	0.3	7.9	7.9	20.0	21.3	20.0	21.3	-0.9	0.3
	0.467	20	0.8	0.2	8.2	8.1	18.6	20.6	18.7	20.7	-1.9	0.1
	0.400	10	0.9	0.1	8.6	8.5	17.0	19.9	17.1	20.0	-3.5	-0.2
	0.367	1	0.99	0.01	8.8	8.7	16.0	19.6	16.1	19.6	-9.0	-0.4



### 8.1.1.5.3.- INTERPRETACIO DE LES CORBES DE VOLATILITZACIO.

S'han realitzat els càlculs anteriors per reaccions de decarbonatació amb formació de wollastonita, així com de diòpsid, a temperatures compreses, entre 300 i 600 °C que com veurem més endavant són les temperatures extremes a les que és formen els diferents skarns estudiats. Aquests càlculs s'han realitzat amb l'ajut del programa "ISOTOP3" (veure annex 5). A la Taula 8.1.2, es troben els resultats dels càlculs anteriors.

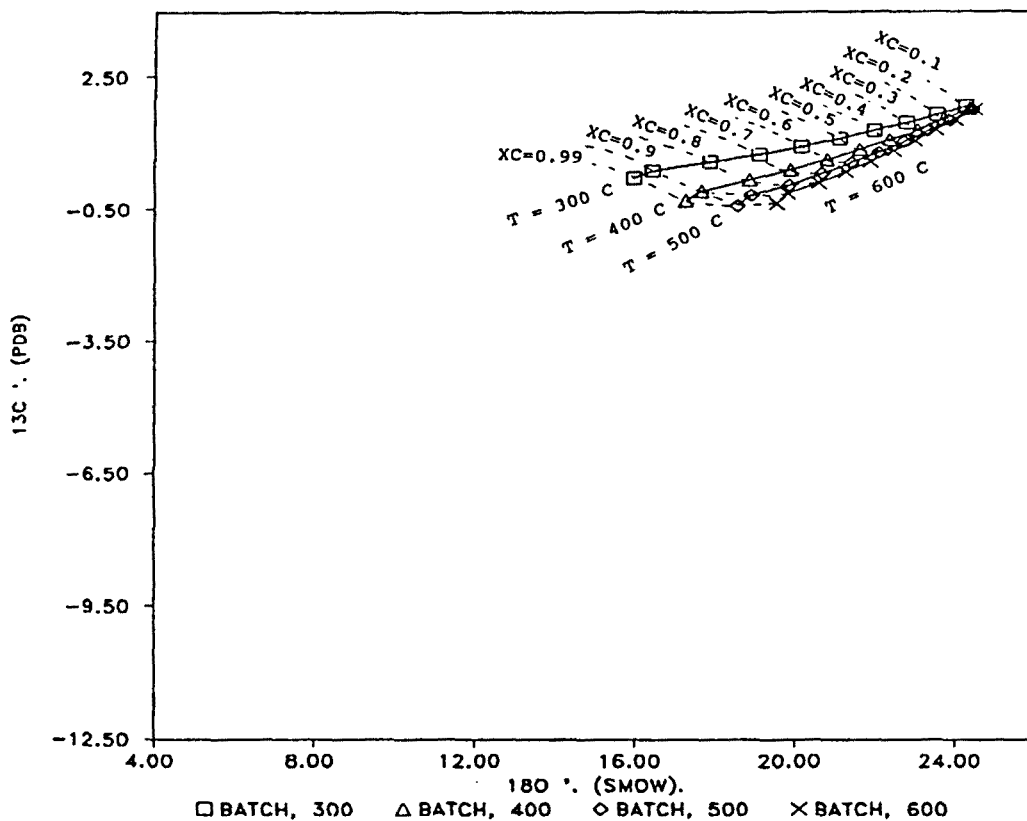
Les corbes calculades per volatilitzacions tipus "batch", no generen empobriments importants en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$ . Mentre que les calculades per processos tipus "Rayleigh", generen empobriments més significatius, tant en  $^{13}\text{C}$  com  $^{18}\text{O}$ . La temperatura influència les corbes de volatilització, tant tipus "batch" com "Rayleigh", de tal manera que un increment de la mateixa produeix un major empobriment de  $^{18}\text{O}$  i un menor empobriment en  $^{13}\text{C}$  (Fig. 8.1.4).

El fet que el procés de volatilització sigui degut a les reaccions de formació de la wollastonita o del diòpsid, no produeix diferències apreciables en quan als empobriments de  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  (Fig 8.1.5).

A la figura 8.1.6, podem veure la representació de les corbes de volatilització per temperatures compreses, entre 300 i 600 °C junt amb les calcites analitzades. Hom pot observar clarament que la volatilització tipus "batch", no produeix suficient empobriment en  $^{13}\text{C}$ , ni en  $^{18}\text{O}$ . Mentre que la destilació "Rayleigh", dóna lloc a empobriments en carboni pesant, semblants als observats en els skarns, però no dóna lloc a empobriments en oxigen pesant suficients.

La volatilització Rayleigh, malgrat que pot modelitzar els empobriments en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  observats a les

## CORVES DESTILACIO BATCH T=300-600C



## CORVES DESTILACIO T=300 - 600 °C

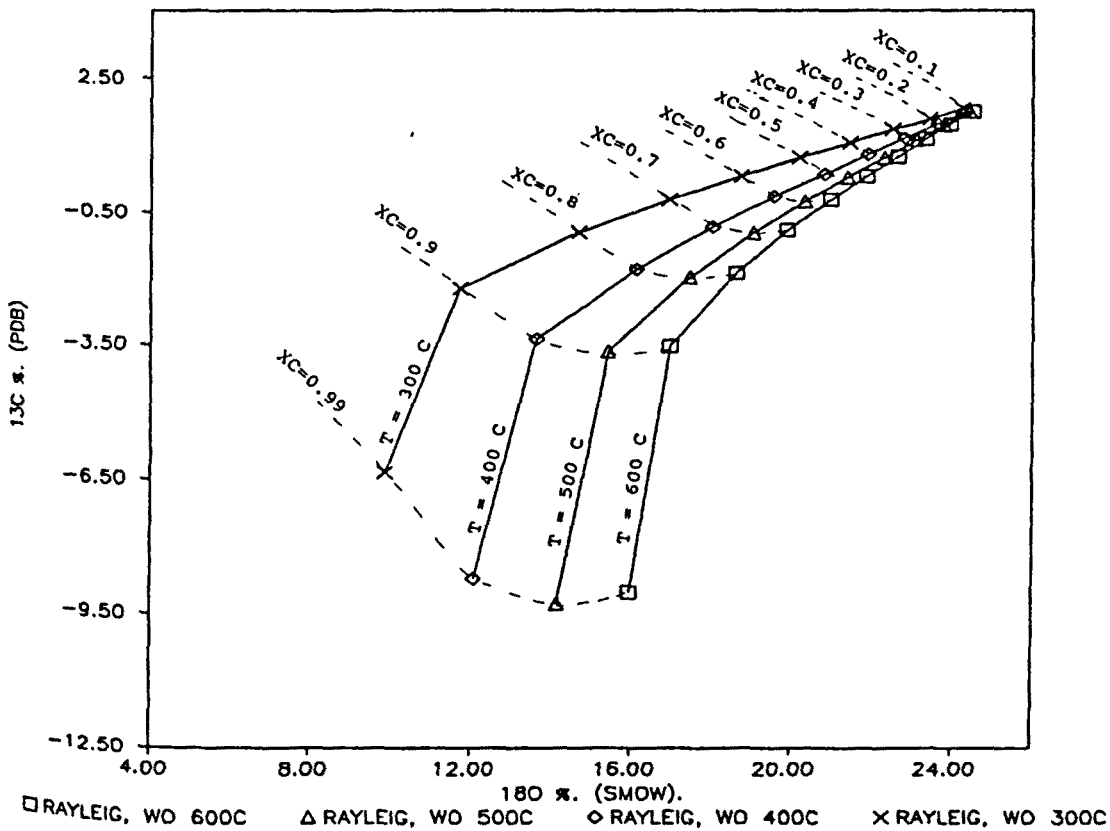


Fig. 8.1.4 - A) Modelització de l'empobriment produït per processos de volatilització tipus Rayleigh a partir de la reacció de formació de wollastonita entre 300 i 600 °C. Observis que al disminuir la temperatura es produeixen empobriments majors de  $^{18}\text{O}$ , i menors en  $^{13}\text{C}$ . B) Modelització de l'empobriment produït per processos de volatilització tipus "Batch" a partir de la reacció de formació de wollastonita entre 300 i 600 °C. Observis que la volatilització tipus Rayleigh dona lloc a empobriments en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  més importants que la volatilització tipus "Batch". Els càlculs s'han realitzat mitjançant el programa "isotop3" (veure annex 8) per una composició del marbre i del fluid com les indicades en el text.

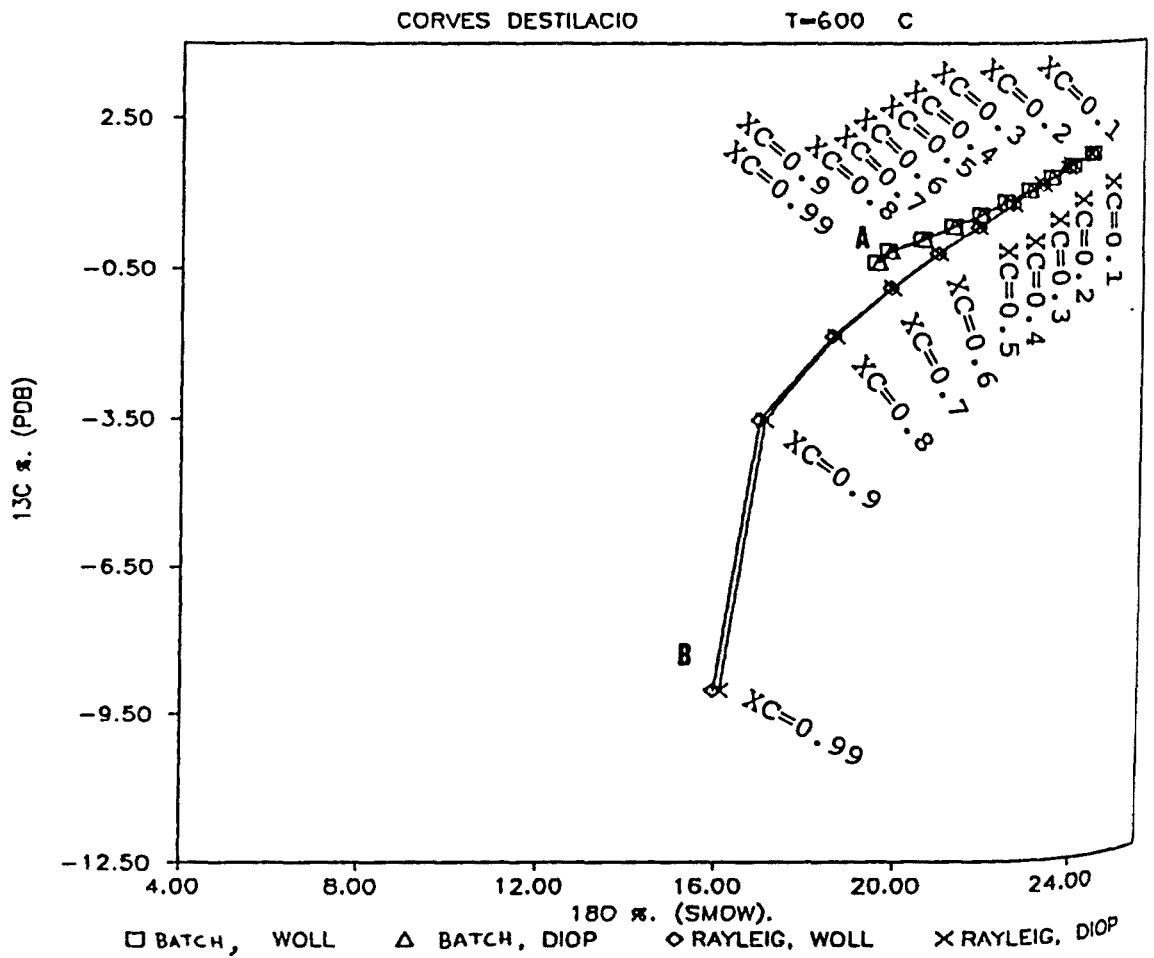
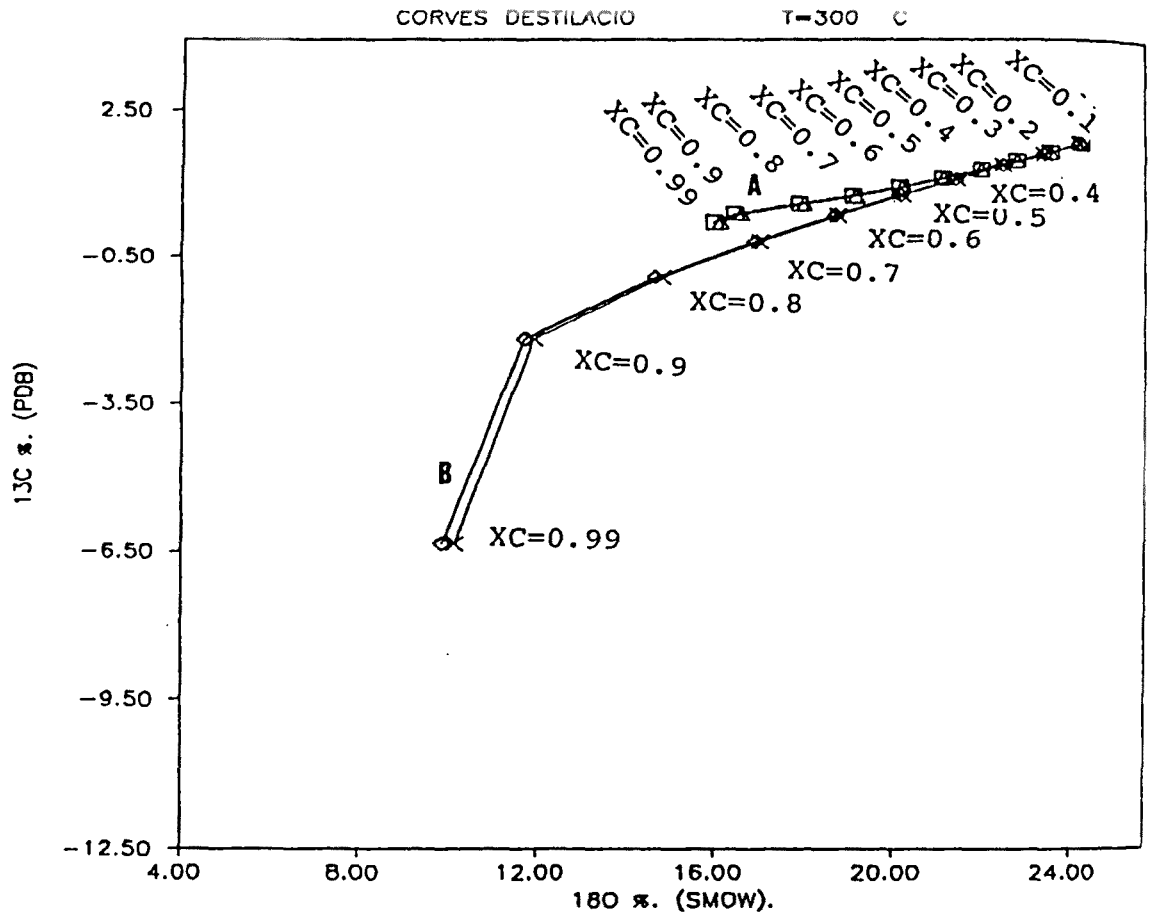


Fig. 8.1.5- Modelització de l'empobriment produït per processos de volatilització tipus "batch" (A) i Rayleigh (B) a 300 i 600 °C, a partir de les reaccions de formació de wollastonita (Woll) i diòpsida (diop). Observeu que la formació de wollastonita o diòpsid no produeix variacions significatives.

mostres (Fig. 8.1.6), no es el proces isotòpic esdevingut, ja que modelitza els empobriments a temperatrues incongruents amb les trobades mitjançant diversos geotermomètres.

Hom pot observar que les mostres regionals de l'unitat Segre presenten valors més empobrits que les de la zona de la Tossa d'Alp (Fig. 8.1.3). Entre els dos grups de mostres és descriu un recorregut en el mateix sentit que les corbes de destil·lació calculades, la qual cosa podria interpretar-se com el procés de decarbonatació sofert per la calcària per efecte de l'aurèola de metamorfisme de contacte de la granodiorita d'Andorra. més endavant, al parlar dels processos d'intercanvi isotòpic tornarem sobre aquesta qüestió.

#### 8.1.1.6.- CALCUL DE LES CORBES D'INTERCANVI ISOTOPIC.

Com que la magnitud de l'empobriment en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  causat pels fenòmens de volatilització no és suficient per generar els empobriments observats a la fig. 8.1.3, aquests podrien haver estat generats per un procés d'intercanvi isotòpic entre el fluid metasomàtic i la roca. Per tal de comprovar aquesta hipòtesi s'ha realitzat un model matemàtic de les corbes teòriques que es generarien per un intercanvi d'aquest estil.

En un intercanvi isotòpic entre un fluid aquós que conté  $\text{CO}_2$  i un carbonat regional, la composició isotòpica de la calcita resultant depen de:

1) Composició isotòpica inicial del fluid ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

2) Composició isotòpica de la roca regional.

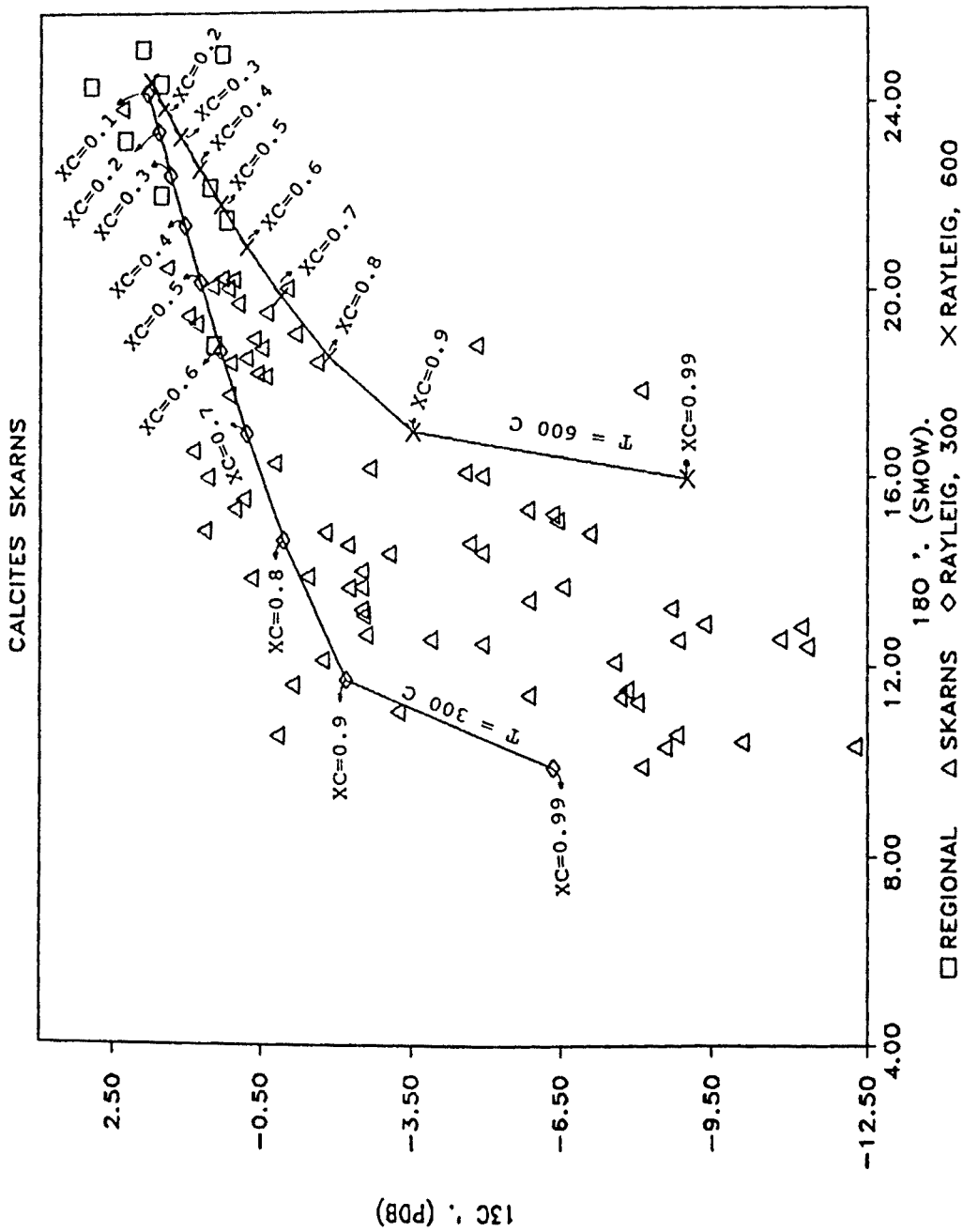


Fig. 8.1.6 - Diagrama  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , on es mostren les diferents calcites analitzades dels skarns, i les corbes de volatilització teòriques calculades per  $T=600 - 300 \text{ C}$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcària inicial}} = + 2$  per mil,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcària inicial}} = 25$  per mil,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ fluid}} = - 6$  per mil,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O fluid}} = + 8$  per mil.

3) Temperatura.

4) Relació aigua roca, és a dir la quantitat de fluid que s'ha infiltrat i intercanviat amb una roca.

L'intercanvi isotòpic en sistema obert és aquell en el que el fluid una vegada ha intercanviat isotòpicament és continuament substituït per fluid de la mateixa composició isotòpica inicial, de manera que la composició isotòpica del fluid és controlada externament. L'intercanvi isotòpic en sistema tancat és aquell en el que tot el fluid entra de cop en el sistema i s'equilibra simultàniament amb la roca abans de sortir, de forma que la composició isotòpica del fluid canvia gradualment al llarg del procés d'intercanvi.

Al no ser possible definir exactament el temps de residència dels fluids, particularment des de el punt de vista de la cinètica de l'intercanvi isotòpic, cap sistema no pot ésser considerat com a completament obert o tancat (Rye i Bradbury, 1988), i en conseqüència, probablement cap dels dos models expliquen totalment els intercanvis isotòpics observats a la natura.

#### 8.1.1.6.1.- CALCUL DE LA $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ EN UN PROCES D'INTERCANVI "SISTEMA TANCAT".

La corba d'intercanvi isotòpic per l'oxigen de les calcites la podem calcular a partir l'equació de balanç de masses (R8.1.8) donada per Sverjensky (1980):

$$\frac{W}{R} = n_0 * \left[ \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}}{A^{18}\text{O}_{\text{cc-H}_2\text{O}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(i)} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}} \right]$$

On "no" és el número de mols d'oxigen que hi ha en cada mol de calcita,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}$  la composició isotòpica final de l'oxigen de la calcita (després de l'intercanvi),  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}$  la composició isotòpica inicial de la calcita,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H2O}(i)}$  la composició isotòpica inicial del fluid metasomàtic (abans de l'intercanvi),  $A^{18}\text{O}_{\text{cc-H2O}}$  és el factor de fraccionament entre calcita i aigua i W/R representa la relació molar d'aigua/roca. Aquesta equació (R8.1.8) es diferencia de la utilitzada per Taylor (1974) en que la relació aigua/roca es molar.

En aquests cas com que per cada molècula de calcita tenim 3 mols d'oxigen "no" serà igual a tres.

Aïllant la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}$  de l'equació (R8.1.8) ens queda l'equació (R8.1.9):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} = \frac{(W/3R) * A^{18}\text{O}_{\text{cc-H2O}} + (W/3R) * \delta^{18}\text{O}_{\text{H2O}(i)} + \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}}{(1 + (W/3R))}$$

A partir d'aquesta equació podem calcular la composició teòrica de la calcita final per diferents relacions aigua/roca. El fraccionament  $A^{18}\text{O}_{\text{cc-H2O}}$ , s'ha obtingut a partir de l'equació d'Oneil et al. (1969).

La corba d'intercanvi isotòpic per el carboni la podem calcular a partir de l'equació de balanç de masses (R8.1.10) donada per Sverjensky (1980):

$$\frac{W}{R} = \frac{nc}{X_{\text{CO2}}} * \left[ \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}}{A^{13}\text{C}_{\text{cc-CO2}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CO2}(i)} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}} \right]$$

On "nc" és el numero de mols de carboni que hi ha per cada mol de calcita,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}$  la composició isotòpica final de l'oxigen de la calcita (després de

l'intercanvi),  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}$  la composició isotòpica inicial de la calcita,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{co2}(i)}$  la composició isotòpica inicial del fluid metasomàtic,  $A^{13}\text{C}_{\text{cc-co2}}$  és el factor de fraccionament entre calcita i aigua i W/R representa la relació molar d'aigua/roca. El fraccionament  $A^{13}\text{C}_{\text{cc-co2}}$ , s'ha obtingut de les equacions de Bottinga (1968a, b)

En aquests cas com que per cada molècula de calcita tenim 1 sol mol de carboni "nc" serà igual a ún.

Aïllant la  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}$  de l'equació (R8.1.10) ens queda l'equació (R8.1.11):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} = \frac{(W/R) \cdot X_{\text{co2}} \cdot A^{13}\text{C}_{\text{cc-co2}} + (W/R) \cdot X_{\text{co2}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{co2}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}}{(1 + (W/R) \cdot X_{\text{co2}})}$$

A l'equació R8.1.11 podem observar que la composició final de la calcita (després de l'intercanvi), depèn de la fracció molar de  $\text{CO}_2$  del fluid.

A partir d'aquesta equació podem calcular la composició teòrica final de la calcita per diferents relacions aigua/roca i fluids de diferents fraccions molars de  $\text{CO}_2$ .

#### 8.1.1.6.2.- CALCUL DE LA $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ EN UN PROCES D'INTERCANVI "SISTEMA OBERT".

Per un cas d'intercanvi isotòpic en un sistema obert, podem recalculer la corba d'intercanvi mitjançant l'integració donada per Taylor (1974, 77):

$$(W/R)_O = \ln [(W/R)_T + 1] \quad (\text{R8.1.12})$$

on  $(W/R)_O$  i  $(W/R)_T$  representen les relacions aigua/roca en un sistema obert i tancat respectivament.



Taula nº 8.1.3. INTERCANVI ISOTOPIC EN UN SISTEMA TANCAT.

Temperatura	RELACIO AIGUA/ROCA	$d^{18}O_{cc}$ final (‰)	$X_{CO_2} = 0.01$ $d^{13}C_{cc}$ final (‰)	$X_{CO_2} = 0.05$ $d^{13}C_{cc}$ final (‰)	$X_{CO_2} = 0.1$ $d^{13}C_{cc}$ final (‰)
300 °C	0.5	23.4	1.9	1.8	1.5
	1	22.1	1.9	1.5	1.1
	5	17.9	1.5	0.0	-1.3
	10	16.2	1.1	-1.2	-2.9
	30	14.6	-0.3	-3.8	-5.4
	70	14.0	-2.0	-5.6	-6.6
	100	13.9	-2.9	-6.2	-6.9
	200	13.7	-4.5	-6.9	-7.4
400 °C	0.5	23.0	1.9	1.7	1.5
	1	21.6	1.9	1.5	1.0
	5	16.4	1.5	-0.1	-1.4
	10	14.4	1.1	-1.4	-3.2
	30	12.5	-0.4	-4.2	-5.8
	70	11.8	-2.3	-6.0	-7.0
	100	11.6	-3.2	-6.6	-7.4
	200	11.4	-4.9	-7.4	-7.8
500 °C	0.5	22.8	2.0	1.7	1.5
	1	21.2	1.9	1.5	1.0
	5	15.5	1.5	-0.1	-1.5
	10	13.3	1.0	-1.5	-3.2
	30	11.1	-0.4	-4.3	-5.8
	70	10.4	-2.3	-6.1	-7.1
	100	10.2	-3.2	-6.7	-7.5
	200	10.0	-5.0	-7.5	-8.0
600 °C	0.5	22.7	2.0	1.7	1.5
	1	21.0	1.9	1.5	1.1
	5	14.8	1.5	-0.1	-1.5
	10	12.5	1.1	-1.5	-3.2
	30	10.2	-0.4	-4.2	-5.8
	70	9.4	-2.3	-6.1	-7.1
	100	9.2	-3.2	-6.7	-7.5
	200	9.0	-5.0	-7.5	-8.0
500	8.9	-6.7	-8.0	-8.2	

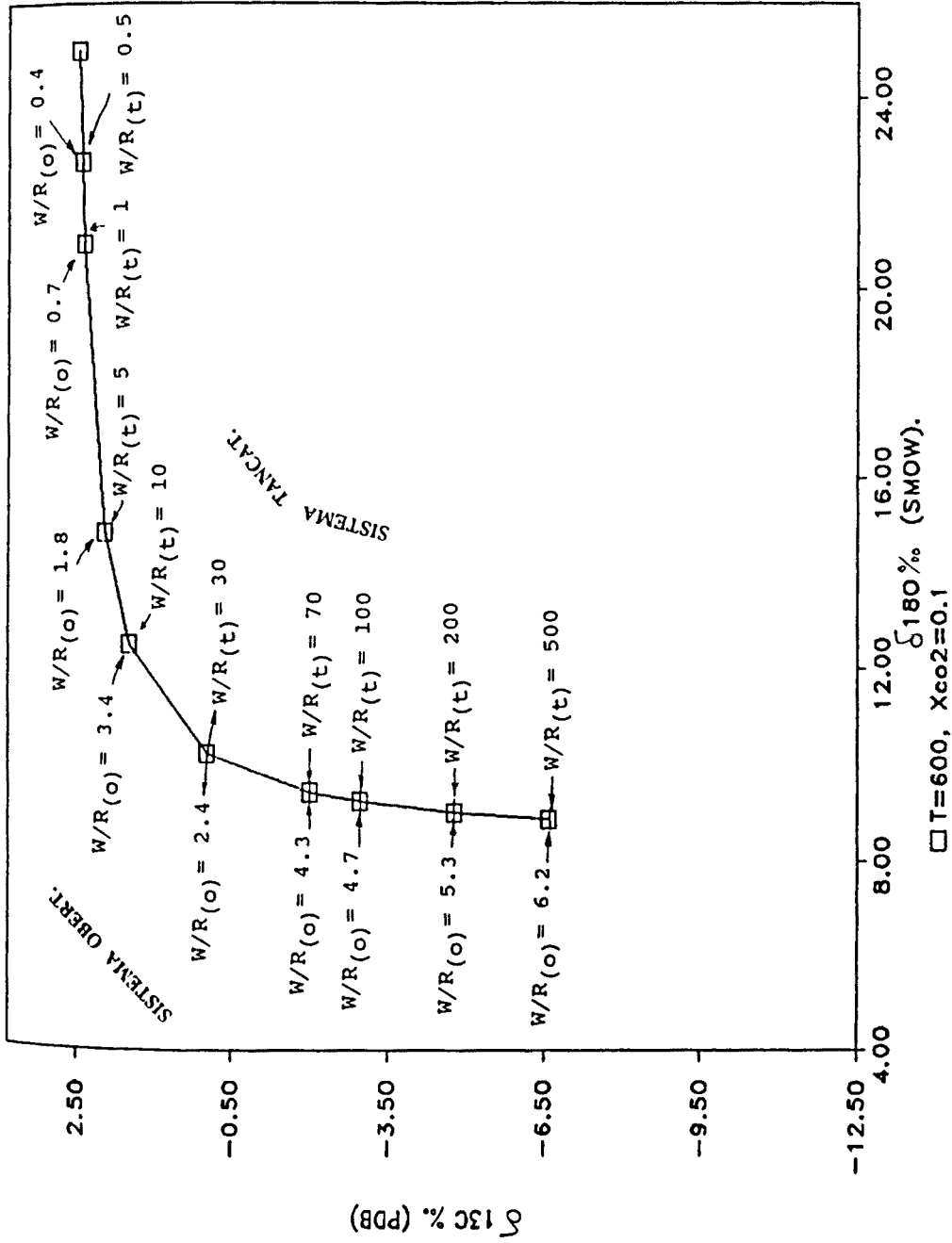


Fig. 8.1.7.- Modelització dels empobriments en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  produïts per processos d'intercanvi isotòpic. Observeu que la relació aigua/roca per un mateix estadi d'evolució és menor en sistema obert que en sistema tancat.

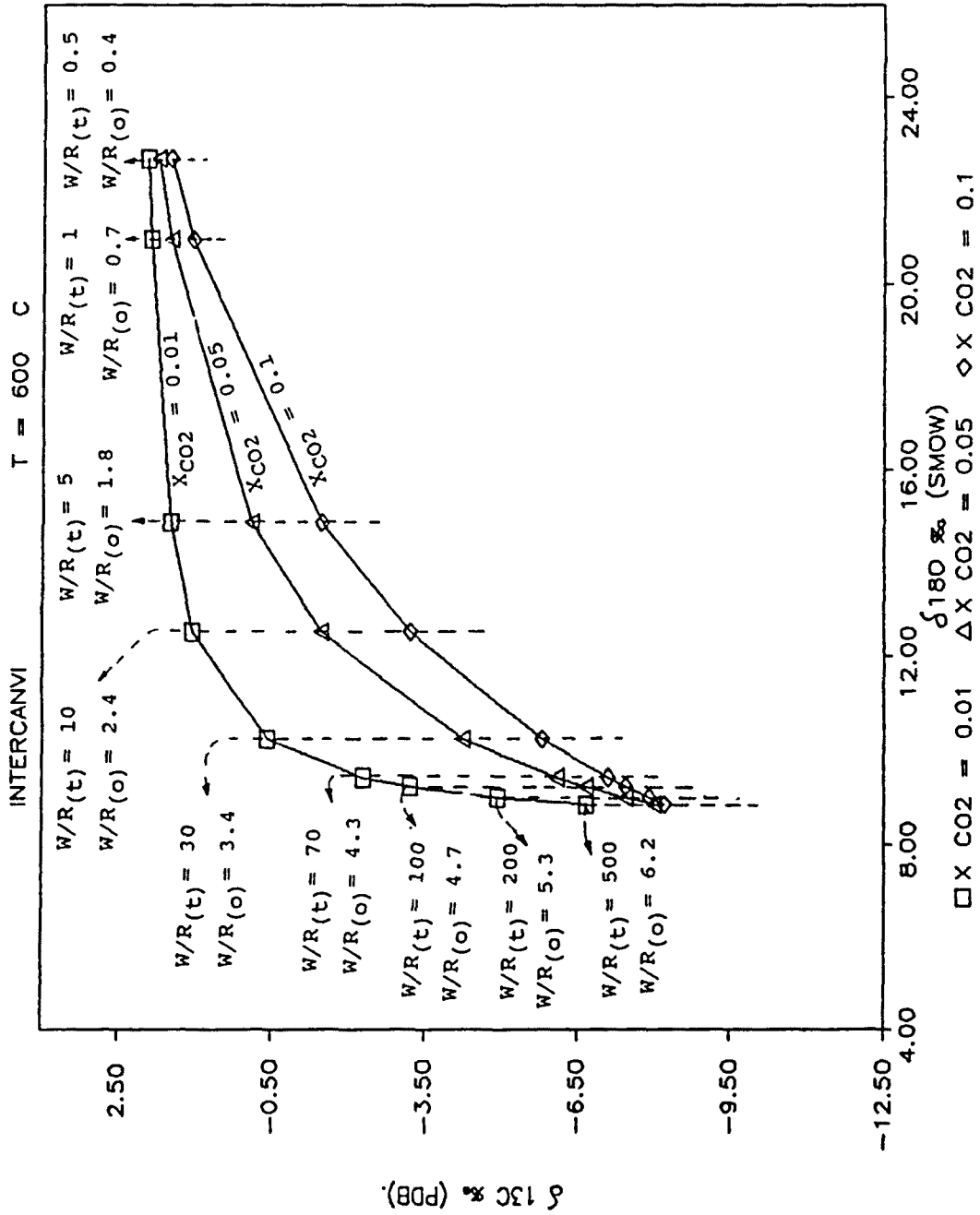


Fig. 8.1.8.- Modelització de les corbes d'intercanvi isotòpic per diferents  $X_{\text{CO}_2}$  del fluid. Observeu que ha major  $X_{\text{CO}_2}$  més gradual és l'empobriment en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ .  $W/R(o)$  = relació aigua/roca sistema obert,  $W/R(t)$  = relació aigua/roca sistema obert

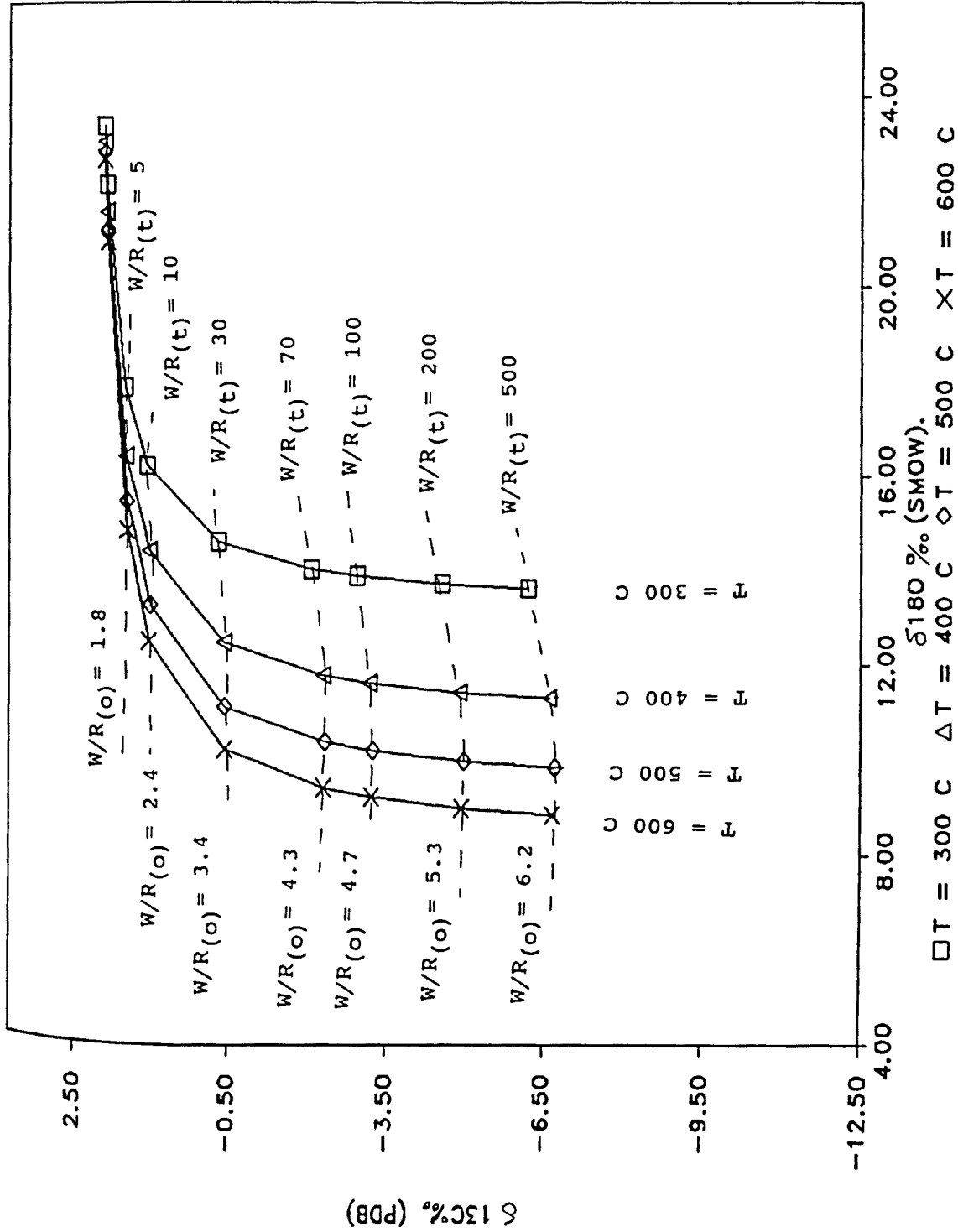


Fig. 8.1.9.- Modelització de les corbes d'intercanvi isotòpic a 300 i 600 °C. Observeu que a major temperatura, major és l'empobriment en  $^{18}\text{O}$ .

D'aquesta manera a les mateixes condicions de temperatura,  $X_{CO_2}$  i composicions isotòpiques inicials del fluid i de la roca, la quantitat de fluid necessari per aconseguir un determinat empobriment serà menor si el sistema és obert que si és tancat (Fig. 8.1.7).

#### 8.1.1.6.3.- INTERPRETACIO DE LES CORBES D'INTERCANVI ISOTOPIC.

S'han realitzat els càlculs anteriors per temperatures compreses entre 300 i 600 °C, que com veurem més endavant són les temperatures extremes a les que és formaren els skarns estudiats. Aquests càlculs s'han realitzat mitjançant el programa "isotop3" (veure annex 8). A la taula 8.1.3, és troben els resultats dels càlculs.

Les corbes d'intercanvi isotòpic generades, descriuen un empobriment progressiu en  $^{18}O$  i  $^{13}C$ . L'increment de la fracció molar de  $CO_2$  del fluid, provoca un empobriment més progressiu, (Fig. 8.1.8). La temperatura influencia principalment l'empobriment en  $^{18}O$ . Una disminució de la mateixa dona lloc a un menor empobriment en  $\delta^{18}O$  (Fig 8.1.9), de tal manera que per una mateixa composició del fluid, la composició isotòpica d'una calcita equilibrada amb aquest, depen directament de la temperatura.

El lleuger empobriment en  $^{13}C$  i  $^{18}O$ , esmentat anteriorment, dels carbonats de la unitat Segre respecta als de la Tossa d'Alp, podria correspondre tant a un proces de volatilització com a un proces d'intercanvi isotòpic entre la calcària i un fluid situat en la porositat dels carbonats. En el darrer cas, al augmentar la temperatura per efecte del metamorfisme de contacte, aquest fluid inicialment en equilibri amb la roca, donaria lloc al fraccionament

isotòpic amb el carbonat donant com a resultat una composició isotòpica del carbonat més lleugera en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$ .

A la Fig. 8.1.10 podem observar com les corbes d'intercanvi isotòpic calculades per 300 i 600 °C, generades a partir d'un fluid ( $\delta^{13}\text{C} = -6$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 8$  i  $X_{\text{CO}_2}=0.01$ ) i una calcària ( $\delta^{13}\text{C} = 1$  i  $\delta^{18}\text{O} = 22$ ) modelitzen perfectament l'evolució de les calcites analitzades. Més endavant en els apartats específics de cadascuna de les tipologies de skarns de l'àrea modelitzarem alguns skarns en concret, per tal d'obtenir dades sobre llurs condicions fisicoquímiques de formació.

#### 8.1.1.6.4.- CALCUL DE LA FRACCIO MOLAR DE $\text{CO}_2$ .

Com hem vist anteriorment les diferents corbes generades per un procés d'intercanvi isotòpic, són funció de la concentració en espècies de carboni del fluid, de la temperatura, de la relació molar d'aigua/roca i de la composició inicial de la calcària i del fluid metasomàtic.

Per una mateixa temperatura i composició isotòpica inicial de la calcària, les mostres situades prop dels valors de les calcàries regionals corresponen a relacions aigua/roca baixes. Això significa que la quantitat d'aigua que ha circulat per la roca és petita comparada amb el volum de calcària travessat. En conseqüència la composició isotòpica de les calcites estara controlada per la composició isotòpica de la roca.

Les mostres més empobrides en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  corresponen a relacions d'aigua/roca altes. Per tant la quantitat d'aigua que ha circulat per la calcària és alta

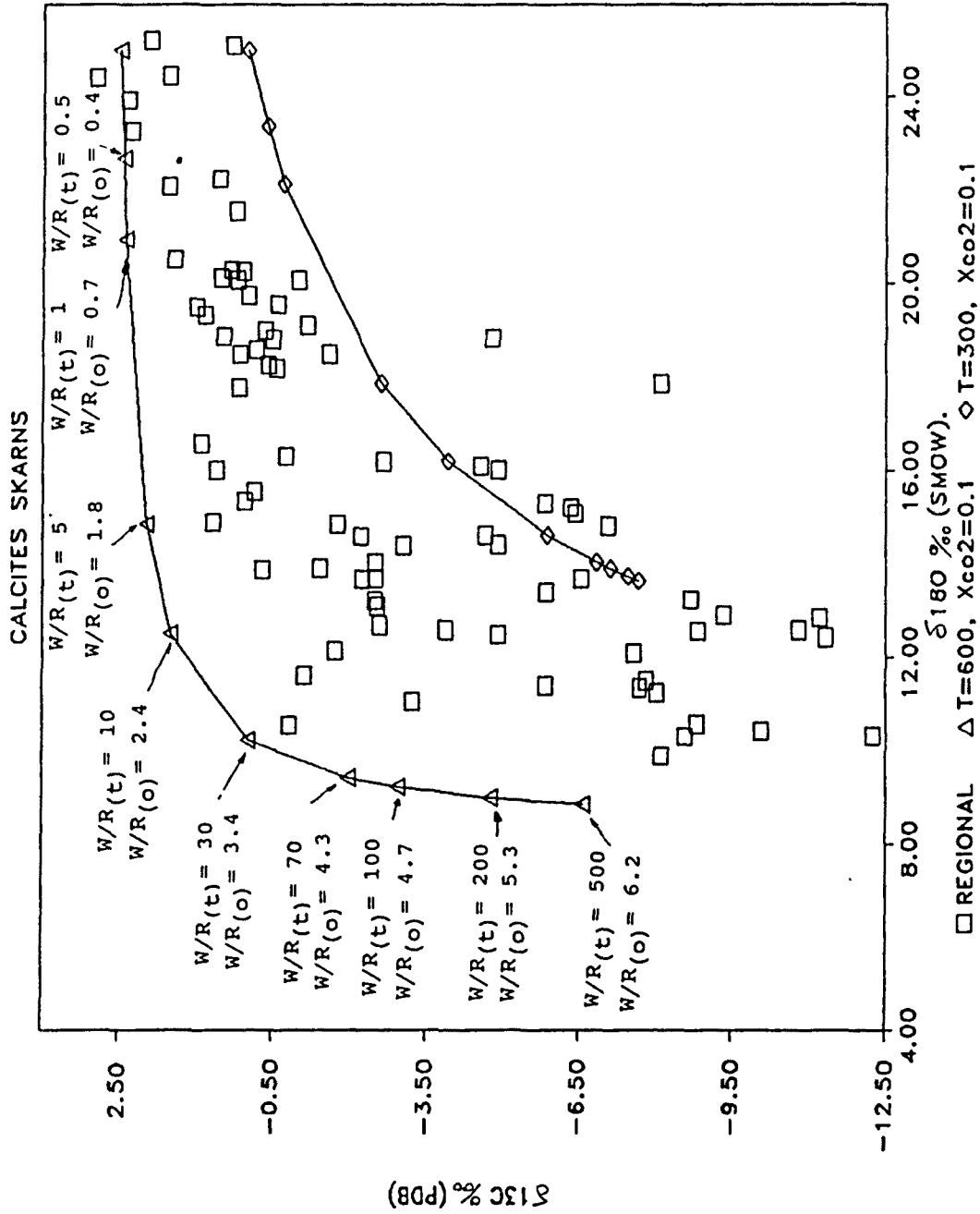


Fig. 8.1.10.- Diagrama  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , on es mostren les diferents calcites analitzades, en els skarns, i les corbes d'intercanvi isotòpic modelitzades a  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{CO}_2}=0.01$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcària inicial}} = +2$  per mil,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcària inicial}} = 25$  per mil,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ fluid}} = -6$  per mil,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O fluid}} = +8$  per mil.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcària inicial}} = 0$  i  $2$  per mil.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2 \text{ fluid}} = 25$  per mil.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ fluid}} = 0$  i  $2$  per mil.

comparada amb el volum de calcària travessat, o sigui la composició isotòpica de les calcites estara controlada pel fluid.

Així a la figura 8.1.3 es pot observar com les calcites dels filons és situen a les zones de valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  més empobrides de la gràfica, i com les calcites dels marbres es situen prop dels valors isotòpics de la calcària regional. La quantitat de fluid que ha circulat respecte al volum de roca es pot calcular mitjançant les equacions d'intercanvi R8.1.8 i R8.1.10 vistes anteriorment.

De tota manera, donat que  $A^{18}\text{O}_{\text{cc-H}_2\text{O}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(i)}$  és igual al valor de  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcita en equilibri amb el fluid inicial ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{A-d}(i)}$ ) abans de l'intercanvi, es pot substituir en el denominador de l'equació R8.1.8 l'expressió  $A^{18}\text{O}_{\text{cc-H}_2\text{O}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(i)}$  per  $\delta^{18}\text{O}_{\text{A-d}(i)}$  (Shelton, 1982; Rye i Bradbury, 1988). D'una forma similar pel carboni l'expressió  $A^{13}\text{C}_{\text{cc-co}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{co}_2(i)}$  de l'equació R8.1.10 la substituïrem per  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CA-d}(i)}$ . Així les equacions R8.1.8 i R8.1.10 queden de la següent manera:

$$(\text{aigua/roca}) = n^2 * \left[ \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)}}{\delta^{18}\text{O}_{\text{A-d}(i)} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)}} \right] \quad (\text{R8.1.13})$$

$$(\text{aigua/roca}) = \frac{n^2}{X_{\text{co}_2}} * \left[ \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(i)}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{A-d}(i)} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}(f)}} \right] \quad (\text{R8.1.14})$$

Aïllant la composició de la calcita final trobarem les equacions R8.1.15 i R8.1.16.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(f)} = \frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}(i)} + ((W/R)/3) * \delta^{18}\text{O}_{\text{A-d}(i)})}{(((W/R)/3) + 1)} \quad (\text{R8.1.15})$$



$$\delta^{13}_{C_{cc}(f)} = \frac{(((W/R)*X_{CO_2}) * \delta^{13}_{C_{A-d(i)}} + \delta^{13}_{C_{cc(i)}})}{(1+(W/R)*X_{CO_2})} \quad (R8.1.16)$$

Les equacions així trobades són independents de la temperatura.

Així les corbes calculades amb aquest mètode a diferents relacions d'aigua/roca dependran únicament de la fracció molar en espècies de carboni del fluid (Fig. 8.1.10). Per tant en un sistema d'intercanvi isotòpic, on les dades isotòpiques defineixin una de les corbes teòriques d'intercanvi, es pot estimar la fracció molar d'espècies de carboni del sistema.

La relacions molars d'aigua/roca calculades per una determinada calcita mitjançant les equacions R8.1.19 i R8.1.20, seràn iguals per un determinat valor de  $X_{CO_2}$ . Per tant igualant ambdues equacions podrem calcular la  $X_{CO_2}$  del fluid en el moment de la precipitació d'aquesta calcita.

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{\delta^{13}_{C_{cc}(f)} - \delta^{13}_{C_{cc(i)}}}{\delta^{13}_{C_{A-d(i)}} - \delta^{13}_{C_{cc}(f)}}}{3 * \frac{\delta^{18}_{O_{cc}(f)} - \delta^{18}_{O_{cc(i)}}}{\delta^{18}_{O_{A-d(i)}} - \delta^{18}_{O_{cc}(f)}}} \quad (R8.1.17)$$

Ahora de realitzar els càlculs de les fraccions molars de  $CO_2$ , ja sigui gràficament o bé numèricament, i per tal disminuir al màxim l'error, hem considerat com a roca regional de partida les mostres regionals de la unitat Segre. Ja que aquestes mostren, tal com ja hem esmentat anteriorment valors més empobrits en  $^{13}C$  i  $^{18}O$  que les mostres de la unitat de la Tossa d'Alp, i

SKARN HEDEMBERGITA

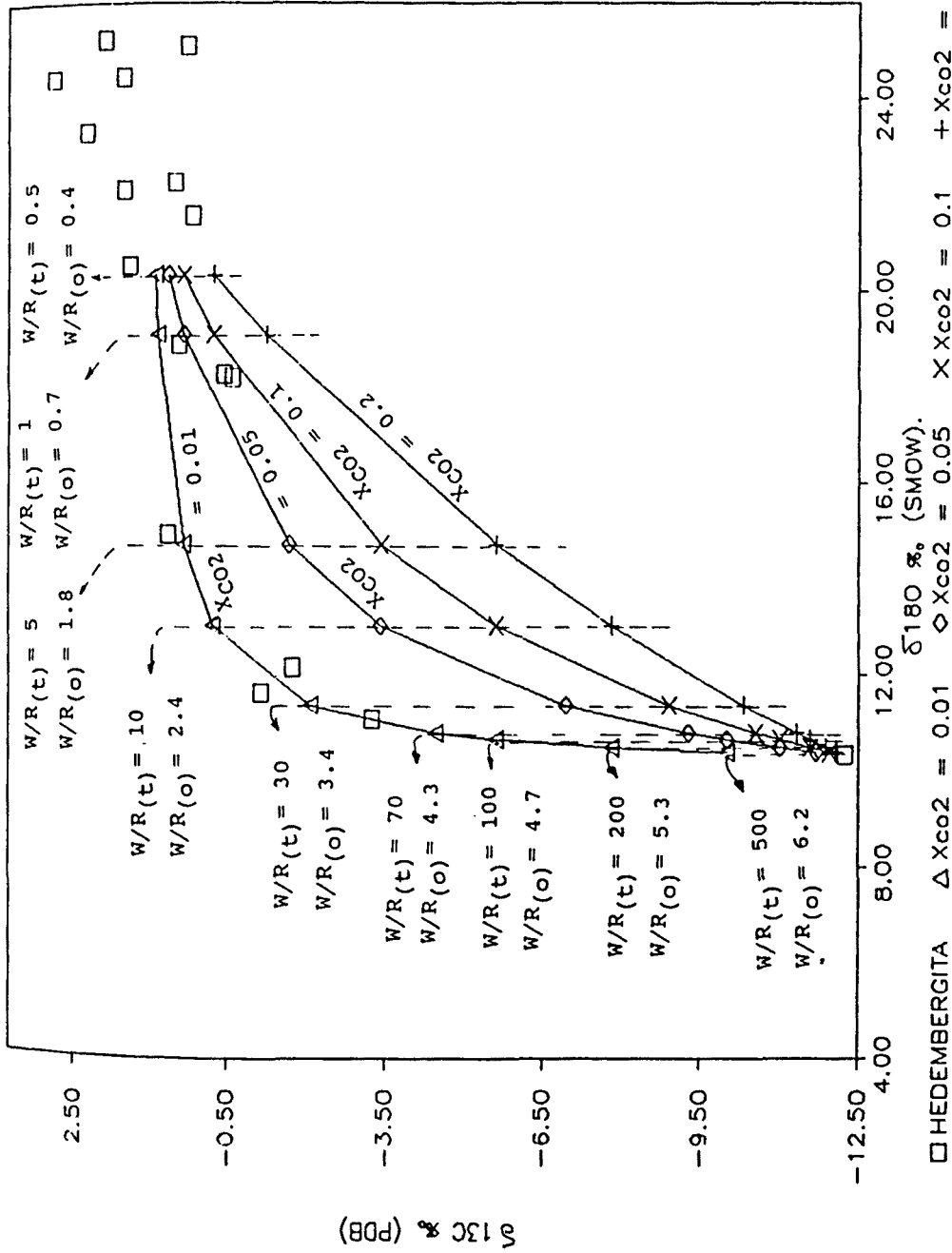


Fig. 8.1.11.- Representació de les corbes d'intercanvi isotòpic entre les calcites més empobrides en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  dels skarns d'hedembergita i el marbre regional. Observeu com les isocores de  $X_{\text{CO}_2}$  són més espaiades per a valors de la relació aigua/roca intermedis.

per altra banda constitueixen el substracte real dels skarns de l'àrea.

A la Figura 8.1.11 podem observar les diferents corbes calculades a diferents fraccions molars de  $\text{CO}_2$ , a partir de la calcita 187a (veure skarns d'hedenbergita, capítol 8.4). Aquestes es disposen molt juntes per relacions d'aigua/roca tant altes com baixes, mentres que per relacions aigua/roca intermèdies es separen. Així, les dades més fiables de la  $X_{\text{CO}_2}$  en el moment de la precipitació d'una calcita les obtindrem en les calcites amb relacions aigua roca intermèdies. Malgrat tot cal anar molt en compte amb les fraccions molars de  $\text{CO}_2$  així calculades, ja que en primer lloc estem suposant que tot el procés s'ha produït mitjançant un intercanvi isotòpic, en segon lloc que la temperatura es constant i en tercer lloc que la composició del fluid no varia. El mostreig és una part molt important a l'hora d'obtenir dades representatives. Aquest mètode és solament aplicable a aquells conjunt d'anàlisis del mateix skarn que s'adaptin clarament a una corba d'intercanvi isotòpic.

#### 8.1.2.- ISÒTOPS ESTABLES DE S

Han estat analitzades un total de 15 mostres de sulfurs que pertanyen a 9 localitats corresponents a 4 tipologies de skarns diferents i una mostra corresponent a un índex estratol·ligat al trànsit silurià-devonià. Concretament s'han analitzat 4 pirrotines dels skarns de pirrotina; 3 arsenopirites, 2 galenas, i una esfalerita dels skarns d'arsenopirita; 2 galenas i una esfalerita dels skarns d'hedenbergita; 2 arsenopirites dels skarns mixtes i una pirrotina dels sulfurs estratol·ligats al trànsit silurià-devonià.

#### 8.1.2.1.- METODE ANALITIC

Els sulfurs s'han oxidat a diòxid de sofre escalfant a 1000 °C, en un medi tamponat pel Cu-CuO per tal d'evitar la formació de SO<sub>3</sub> i llur fraccionament corresponent. El SO<sub>2</sub> recollit s'ha analitzat en un espectròmetre de masses "Nuclide -60-6°" del departament de "Geology and Geophysic" de la Universitat de Yale (U.S.A.). Les dades isotòpiques es presenten en termes de tants per mil ( $\delta^{34}\text{S}\%$ ) relatius a l'estandart CDT, l'error d'anàlisi és inferior a  $\pm 0.1$  per mil. Els resultats analítics es troben als capítols corresponents a cada tipologia de skarn (8.2, 8.3, ...).





## 8.2.- SKARNS ESTERILS.



## 8.2.- SKARNS ESTERILS.

### INTRODUCCIO.

Considerem skarns estèrils aquells sense minerals metal·lics. Malgrat això alguns d'aquests skarns poden tenir interès des d'un punt de vista econòmic, degut als minerals silicatats presents, ja sigui la presència de wollastonita, o bé el conjunt de la roca com a roca ornamental.

### 8.2.1.- SITUACIO.

Han estat trobats diversos skarns d'aquest tipus a l'àrea d'estudi, entre els que destaquen Sk-449, Sk-114, Sk-339 i Sk-139 (Fig 8.2.1). Sempre es desenvolupen en el mateix contacte intrusiu, i es troben distribuïts per tota l'àrea estudiada.

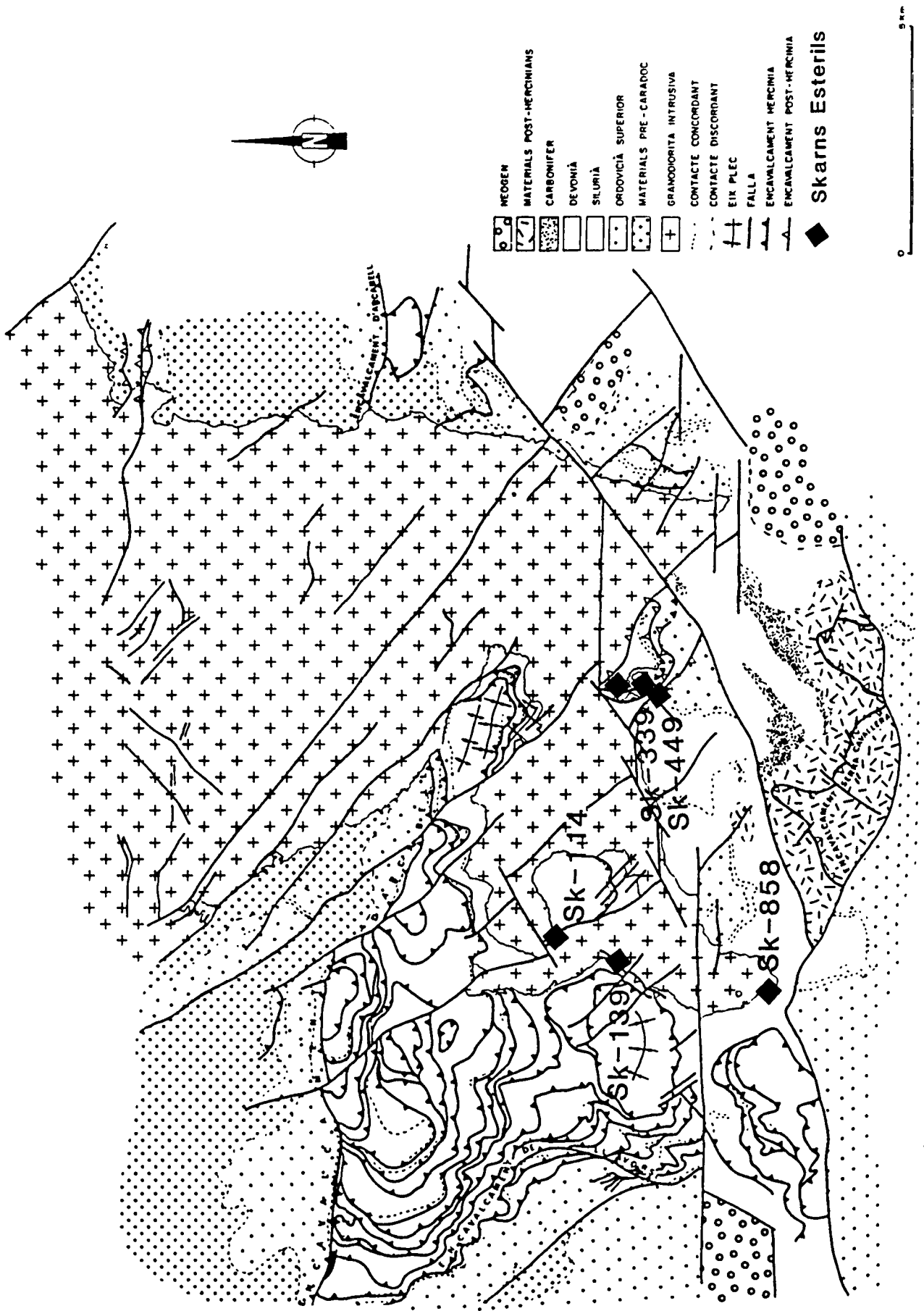
Tots els skarns trobats mostren grans similitutds mineralògiques i texturals, de tots ells, el skarn Sk-449 és el que presenta unes condicions d'aflorament millors pel seu estudi, pel que ens centrarem en aquest skarn i posteriorment farem una breu descripció dels altres.

### 8.2.2.- CARACTERITZACIO MORFOLOGICA I ESTRUCTURAL.

#### **SKARN 449.**

Aquest skarn és troba situat a la carretera nacional de la Seu d'Urgell a Bellver de Cerdanya, prop del Km 151 en el indret conegut com a Pont d'Ardaix (Fig 8.2.1). Proper a aquest skarn és situa el greissen mineralitzat M-693, i el skarn de pirrotina SK-369 i Sk-337 (Fig. 8.2.2), encara que no hem observat cap relació entre el skarn estèril Sk-449 i aquestes mineralitzacions.





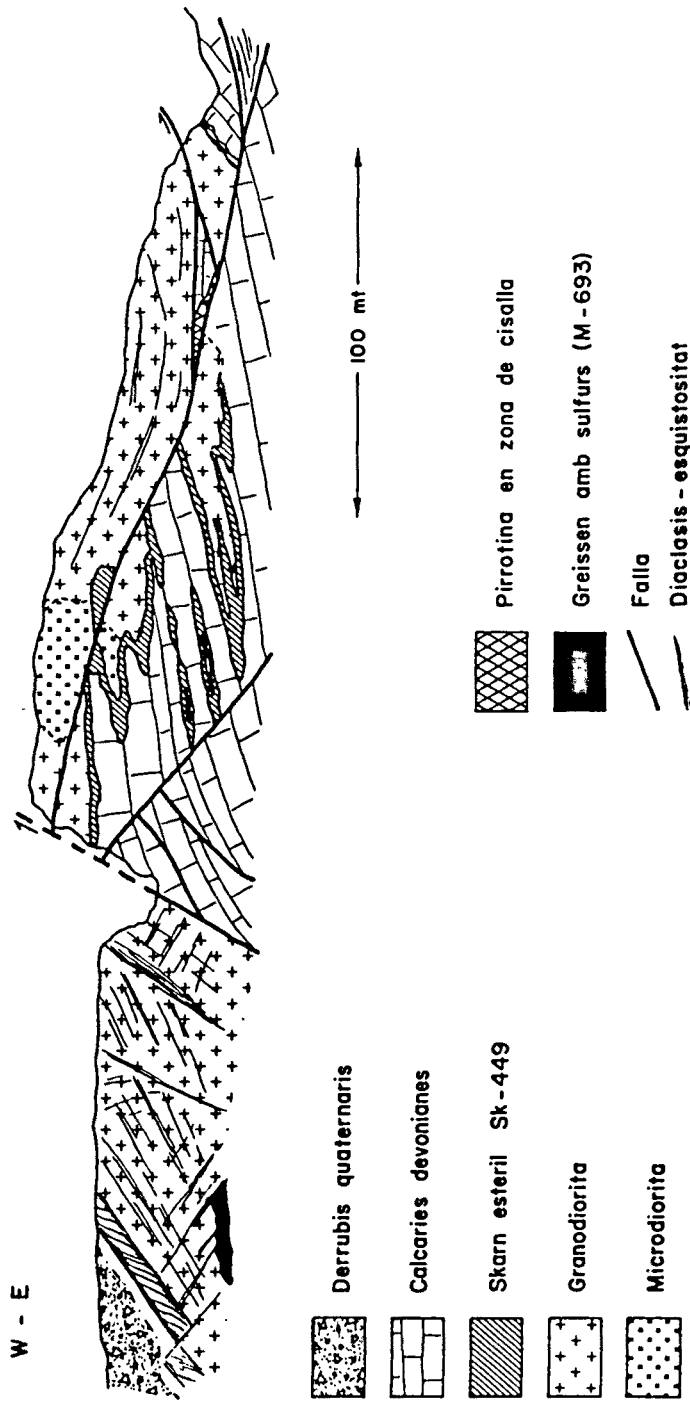


Fig. 8.2.2.- Tall geològic de les rodalies del skarn esteril Sk-449.

El skarn Sk-449 és desenvolupa en el mateix contacte intrusiu granodiorita-carbonats, en una situació en que aquest contacte és secant amb les juntes d'estratificació dels marbres. A partir del contacte secant intrueixen nombroses làmines granitiques paral·lelament a l'estratificació dels marbres (Fig. 8.2.3), així com per fractures (Fig. 8.2.4). El skarn es desenvolupa preferentment en les situacions secants, i en menor grau en les situacions en que el contacte intrusiu es paral·lel a l'estratificació (Fig 8.2.3).

El Skarn 449, presenta cinc zones molt ben desenvolupades que de la part externa a l'interna són (Fig 8.2.5): marbre; calcita; wollastonita, idocrasa verda; idocrasa marró; granodiorita modificada (amb hedenbergita).

La zona de la calcita consisteix només en un marbre de mida de grà centimètrica, que sembla estar íntimament associada a la de la wollastonita, ja que gradualment es passa d'una a l'altra. El desenvolupament de la zona de la calcita és de mida centi a decimètrica, però ocasionalment a les juntes d'estrat per on s'ha desenvolupat preferentment el skarn pot arribar a presentar mides mètriques.

La zona de la wollastonita pot presentar un desenvolupament important arribant a mides decimètriques. Aquesta zona és caracteritza per la presència de grans cristalls de wollastonita (2 a 8 cm) que creixen preferentment sobre la calcita del marbre, preservant els nivells calcosilicatats relictos de les antigues juntes d'estratificació. Sovint es troba calcita recristal·litzada junt amb la wollastonita, observant-se un pas gradual cap a la zona de la calcita.

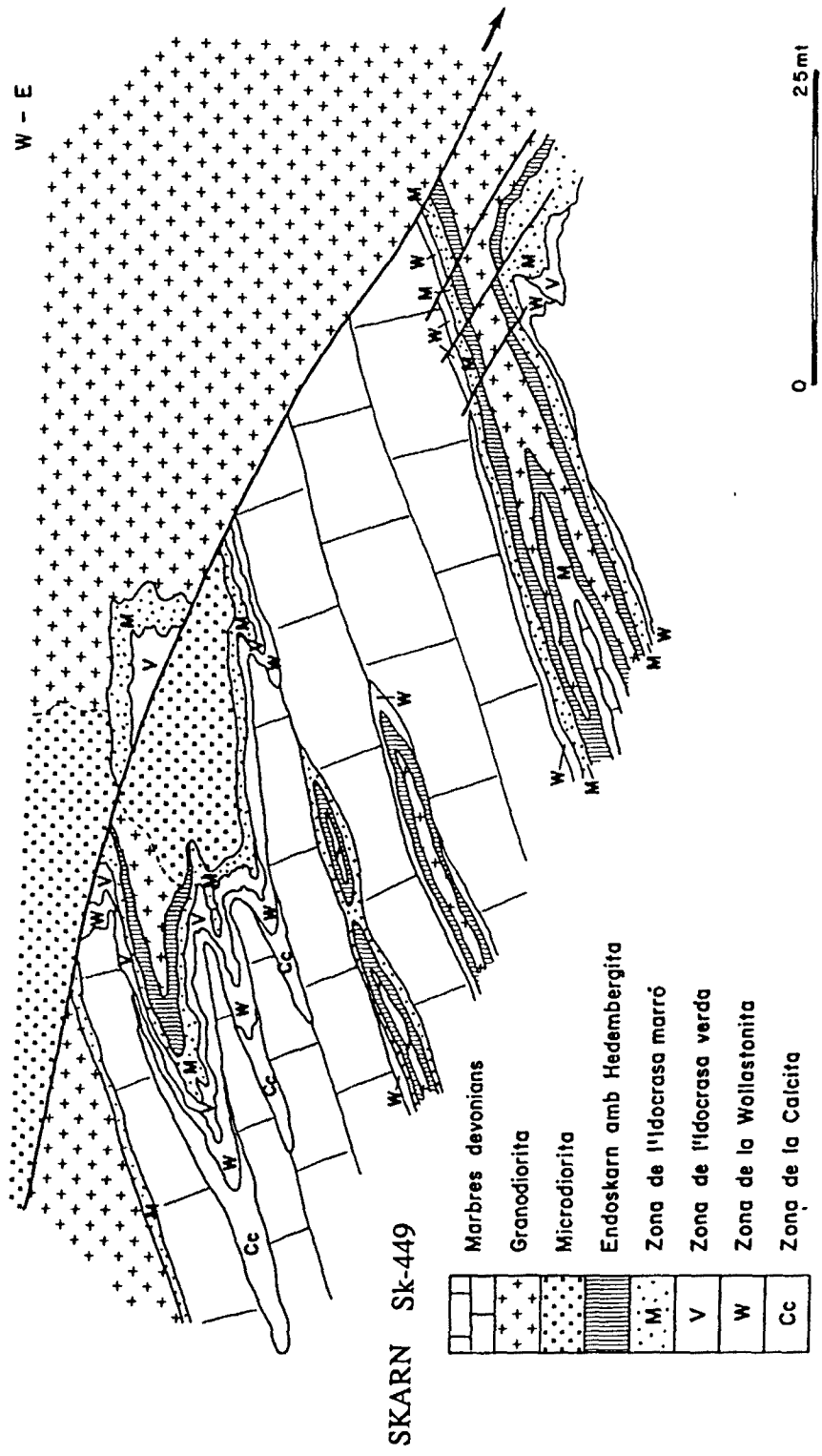


Fig. 8.2.3.- Tall geològic del skarn Sk-449, observeu el desenvolupament preferencial del skarn segons les juntes d'estratificació i el sistema de zones desenvolupat.

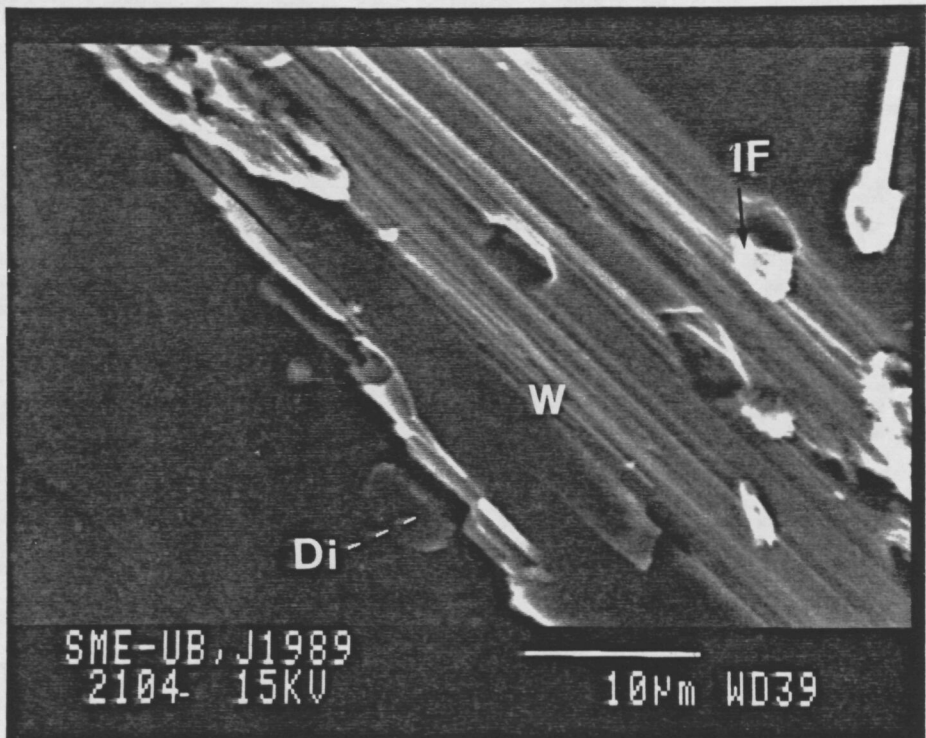


Foto 8.2.1.- Fotografia amb microscòpia de rastreig, on es pot observar inclusions de diòpsid en la wollastonita de la zona del mateix nom. Hom pot observar, també, els clorurs de Na, K, Ca i Mg precipitats al voltant d'una inclusió fluida de la wollastonita (IF).

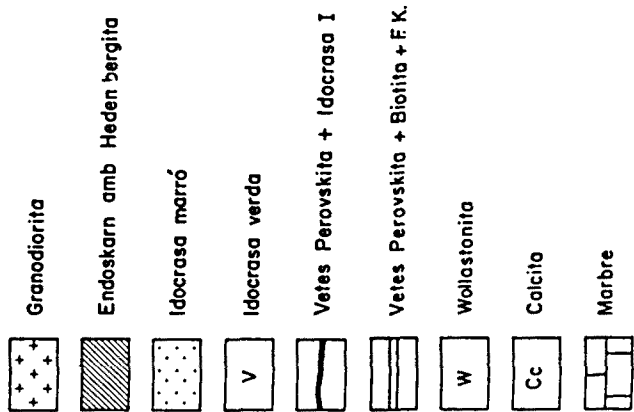
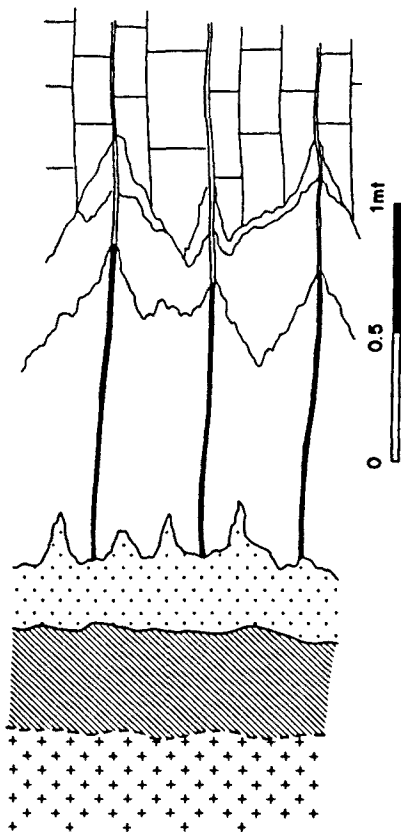


Fig. 8.2.5.- Detall d'un sector del skarn Sk-449, mostrant el sistema de zones desenvolupat. Observeu la formació controlada de la idocrasa rica en Ti sobre les vetes amb perovskita.

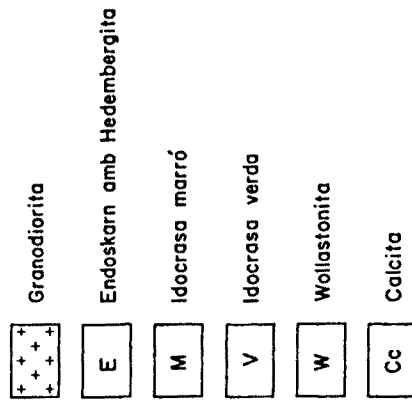
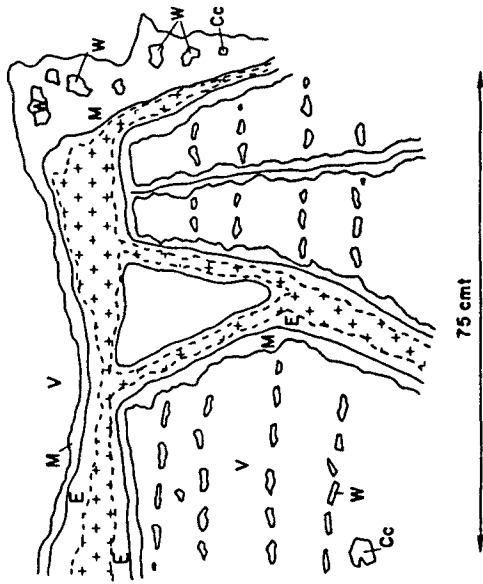
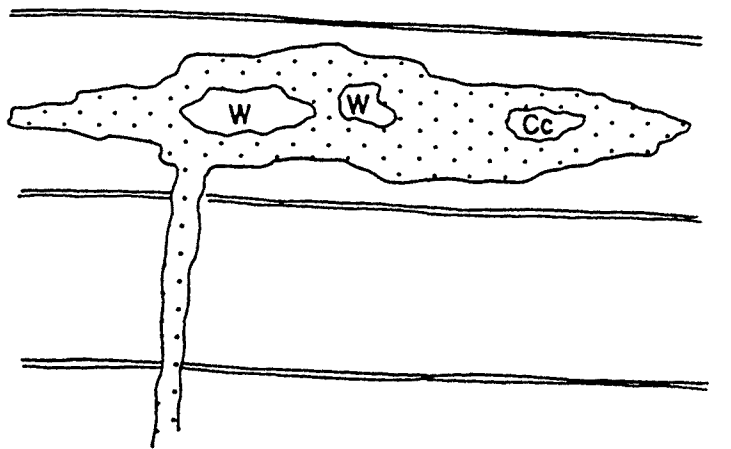


Fig. 8.2.4.- Detall d'un sector del skarn Sk-449, observant l'intrusió de la granodiorita i el desenvolupament del skarn segons fractures pre-existents.

Inclòs dins la wollastonita sol trobar-se granat cromífer amb composicions que oscil·len entre  $Uv_{50}-And_{35}-Gr_{15}$  en el nucli a  $And_{95}-Gr_5$  a la vora (Fig. 8.2.6). Les anàlisis es troven a l'annex. La wollastonita sol presentar inclusions microscòpiques de diòpsid i idocrasa (Foto 8.2.1).

La zona de la Idocrasa verda està constituïda per una massa de gra fi d'idocrasa de color vert-groguenc. Sovint s'observa la formació de perovskita i idocrasa rica en titani a partir dels nivells pelítics de les juntes d'estratificació (Foto 8.2.2), els quals sempre presenten potències molt minces, d'ordre mil·limètric. La idocrasa verda, també presenta inclusions de granat cromífer amb les mateixes composicions esmentades anteriorment (Fig. 8.2.3). Localment ha estat observada la presència de bandes alternants d'idocrasa verda i wollastonita de gra fi (Fig. 8.2.4). La idocrasa verda reemplaça a la wollastonita de l'anterior zona, mentre que és reemplaçada per la idocrasa marró de la següent zona.

La zona de la idocrasa marró és situa generalment sempre a la part més interna de l'exoskarn (Fotos 8.2.4 i 8.2.5) reemplaçant la idocrasa verda. Localment hom pot observar wollastonita associada a la idocrasa marró durant el reemplaçament de la idocrasa verda (Fotos 8.2.6 i 8.2.7), poden arribar a donar lloc a bandes alternants d'idocrasa marró i wollastonita (Foto 8.2.8). La idocrasa marró es presenta en cristalls idiomorfs a al·lotriomòrfics de mida centimètrica. Generalment associada a aquesta es troba una calcita de gra groller ( $> 2$  cms), color blau cel reomplent les cavitats geòdiques d'aquesta idocrasa (Fotos 8.2.9 i 8.2.10). Localment també s'observa la presència de wollastonita reomplent cavitats geòdiques de la idocrasa marró (Fig. 8.2.7).



0 1mt


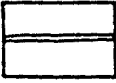

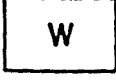
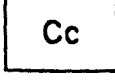
-  Idocrasa verda
-  Vetes de Perovskita i Idocrasa I
-  Idocrasa marró
-  Wollastonita
-  Calcita

Fig. 8.2.7.- Detall d'un sector del skarn Sk-449, mostrant el reemplaçament de l'idocrasa verda per l'idocrasa marró a partir d'una fractura. Observeu també la presència de wollastonita i calcita intersticial de l'idocrasa marró.



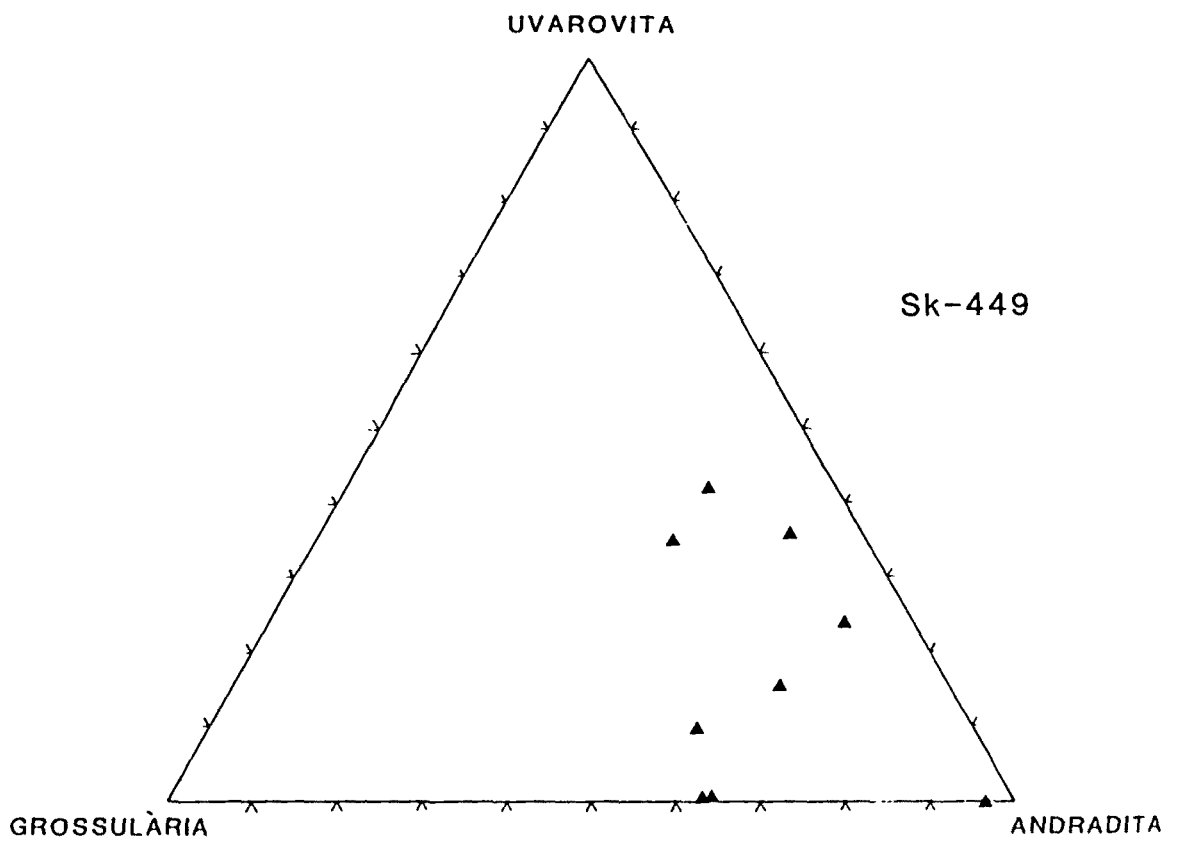


Fig. 8.2.6.- Diagrama triangular mostrant la composició dels granats associats a la wollastonita.

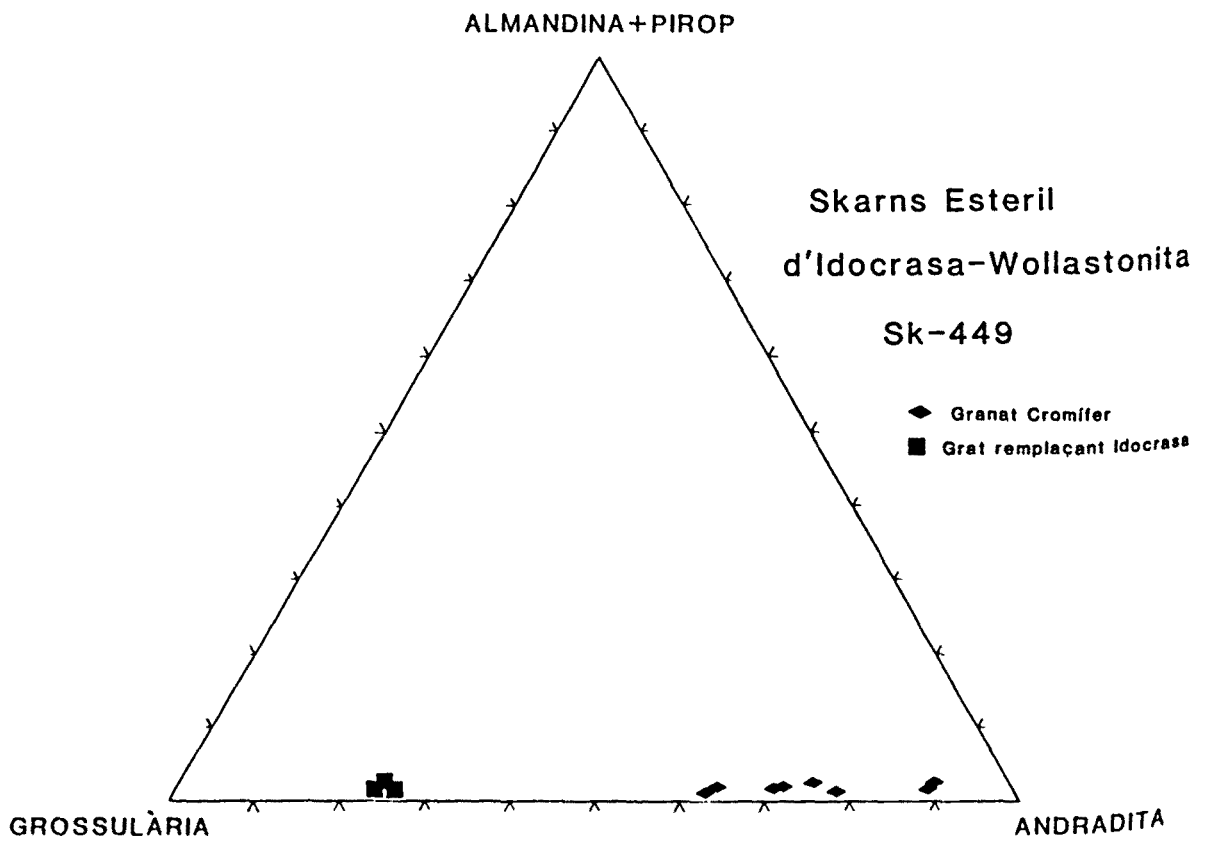


Fig. 8.2.8.- Diagrama triangular mostrant la composició dels diferents granats del skarn Sk-449.

A la part més interna de la zona, prop de la zona del endoskarn amb hedenbergita, s'observa un reemplaçament d'aquesta idocrasa per un granat de composició  $Gr_{25}-And_{75}$  (Fig 8.2.8 i Foto 8.2.11).

La zona de l'hedenbergita és desenvolupa sobre la roca granítica (endoskarn), i consisteix en una granodiorita en la que intersticialment a les plagiòclasis, cristal·litza hedenbergita junt amb el quars i l'ortosa (Fotos 8.2.12 i 8.2.13). Pròpiament aquesta zona no és un endoskarn (s.s), ja que no es tracta d'un fenomen hidrotermal que modifica una granodiorita pre-existent, sinò que es el propi magma residual de la cristal·lització fraccionada de la granodiorita el que és contaminat.

En aquesta zona hom pot diferenciar diferents subzones locals, ja que la hedenbergita sol trobar-se sempre agrupada cap a la part externa del "endoskarn s.l." (Foto 8.2.14, mentre que cap a la part més interna sòl trobar-se una facies leucogranítica molt sericititzada (Foto 8.2.4 i 8.2.5). Localment hom pot observar cristalls d'hedenbergita crescuts perpendicularment a la superfície de contacte amb la zona de la idocrasa marró p granat (Foto 8.2.15). Més internament la granodiorita sòl presentar una forta anfibolitització de l'ortopiroxé i clinopiroxé magmàtics (Foto 5.9). L'ortopiroxé i clinopiroxé magmàtics, es diferencien de l'hedenbergita per presentar morfologies idiomòrfiques i per tant no situar-se en posicions intersticials (Fig. 5.8). Finalment a la part més interna es troba ja una granodiorita biotítica típica amb presència d'hornblenda, així com clino i ortopiroxens accessoris, els quals localment presenten corones d'hornblenda. En els discs skarnificats que intrueixen en els marbres, aquestes subzones de l'endoskarn (s.l.) solen

simplificar-se en les dues primeres (Fotos 8.2.4 i 8.2.5).

A la Figura 8.2.9 és pot veure l'ordre de successió mineral.

#### **EL SKARN SK-339**

Aquest skarn es troba situat en el Pic de l'Aliga prop del poble de Musser (Fig 8.2.1), topogràficament per damunt del skarn Sk-449, separat d'aquest per la fractura del Pont d'Ardaix.

El skarn Sk-339, és de mida decamètrica i les condicions d'aflorament no permeten observar clarament la morfologia del contacte.

Mineralògicament aquest skarn és idèntic al Sk-449, presentant les mateixes zones. En aquest skarn la zona de la wollastonita pot arribar a mides mètriques, la qual cosa li confereix un potencial des de el punt de vista econòmic (Foto 8.2.15). Intersticialment entre els cristalls de wollastonita es situa la idocrasa verda i marró (Fig 8.2.15). Tambè ha estat observada la formació de perovskita i idocrasa rica en titani a partir dels nivells pelítics de les juntes d'estratificació, els quals sempre presenten potències molt minces, d'ordre mil·limètric.

A l'igual que en el skarn Sk-449, el skarn presenta la formació d'endoskarns amb el creixement d'hedenbergita intersticial a les plagiòclasis de la granodiorita.

#### **EL SKARN Sk-391.**

El skarn Sk-391 es situa a la vessant oriental del Roc Beneidó (Fig 8.2.1), és de mida mètrica i es desenvolupa en una situació on el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació. La

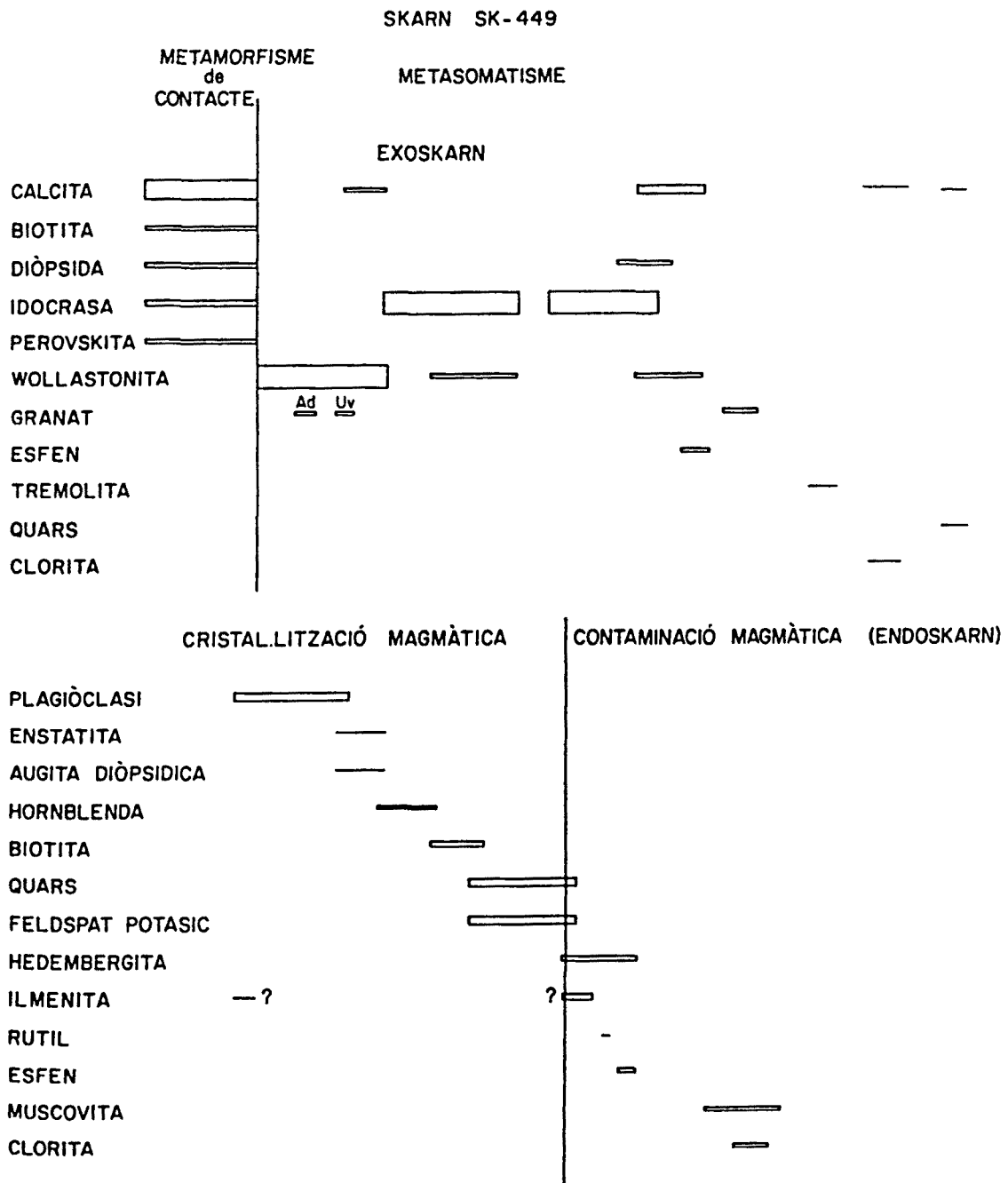


Fig. 8.2.9.- Successió mineral del skarn Sk-449.

SKARN ESTERIL SK-114 (Castellnou de Carcolze).

O - E

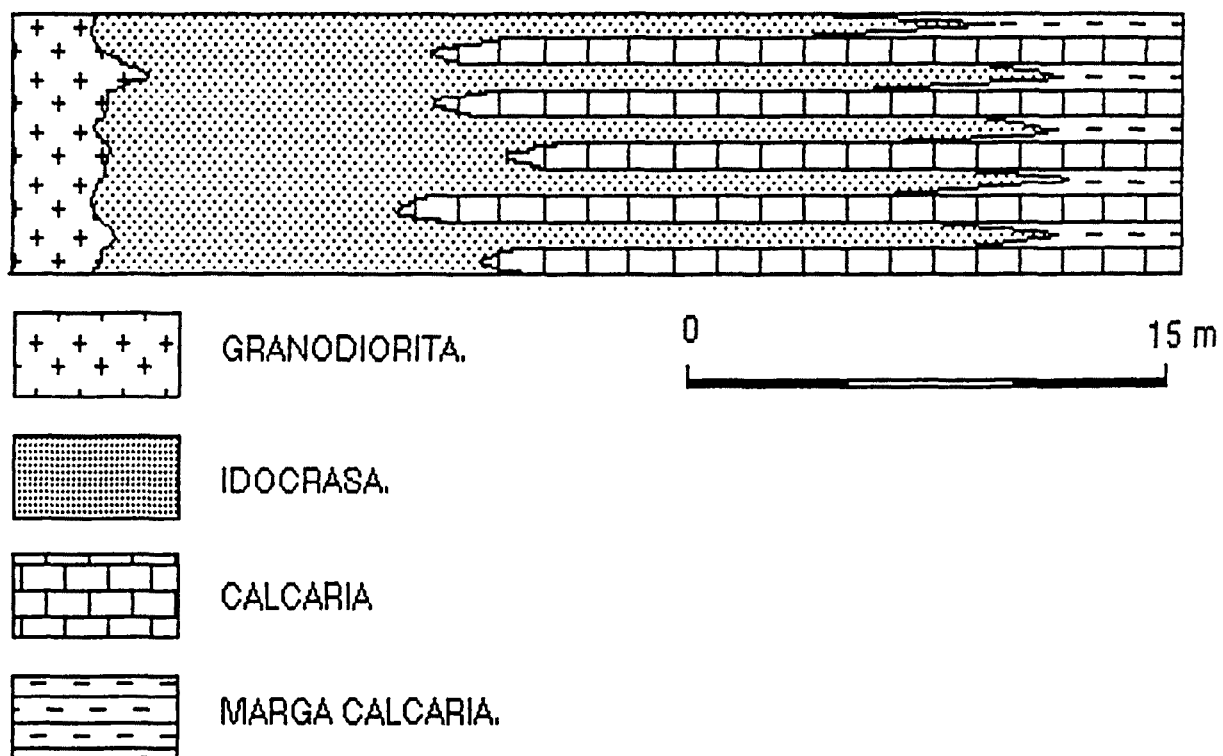


Fig. 8.2.10.- Tall geològic del skarn estèril Sk-114.

mineralogia és representada principalment per idocrasa de color groc i wollastonita minoritària.

#### **EL SKARN Sk-114.**

El skarn Sk-114 és situa al poble de Castellnou de Carcolse. El skarn és de mida mètrica i aflora en un tascó de la falla de Castellnou (Fig. 8.2.1). El skarn és desenvolupa en una situació on el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació d'una alternança de calcàries i lutites carbonàtiques de la formació Rueda (Devonià). La mineralogia consisteix en una massa d'idocrasa de colors grocs, verds i marrons, disposades en bandes paral·lelament a les juntes d'estratificació. No ha estat observada la formació de wollastonita, ni tampoc no s'ha observat l'existència de cap front de sílice anterior a la idocrasa. Assumint una semblança amb els skarns Sk-449 i Sk-339 hom pot suposar que la wollastonita, a nivell de l'aflorament estudiat, ha estat reemplaçada totalment per la idocrasa. El skarn passa gradualment a l'alternança de calcàries i lutites carbonàtiques. (Fig. 8.2.10).

#### **8.2.3.- GEOQUIMICA.**

Hem realitzat anàlisis sistemàtiques en el skarn Sk-449 de les diferents zones formades en la skarnificació produïda sobre una lamina granítica (s.l.) que intrueix seguint una junta d'estratificació. A la Figura 8.2.11 es pot observar les diferents mostres analitzades.

Hem diferenciat sis zones:

**ZONA -1:** constituïda per la granodiorita biotítica amb hornblenda.



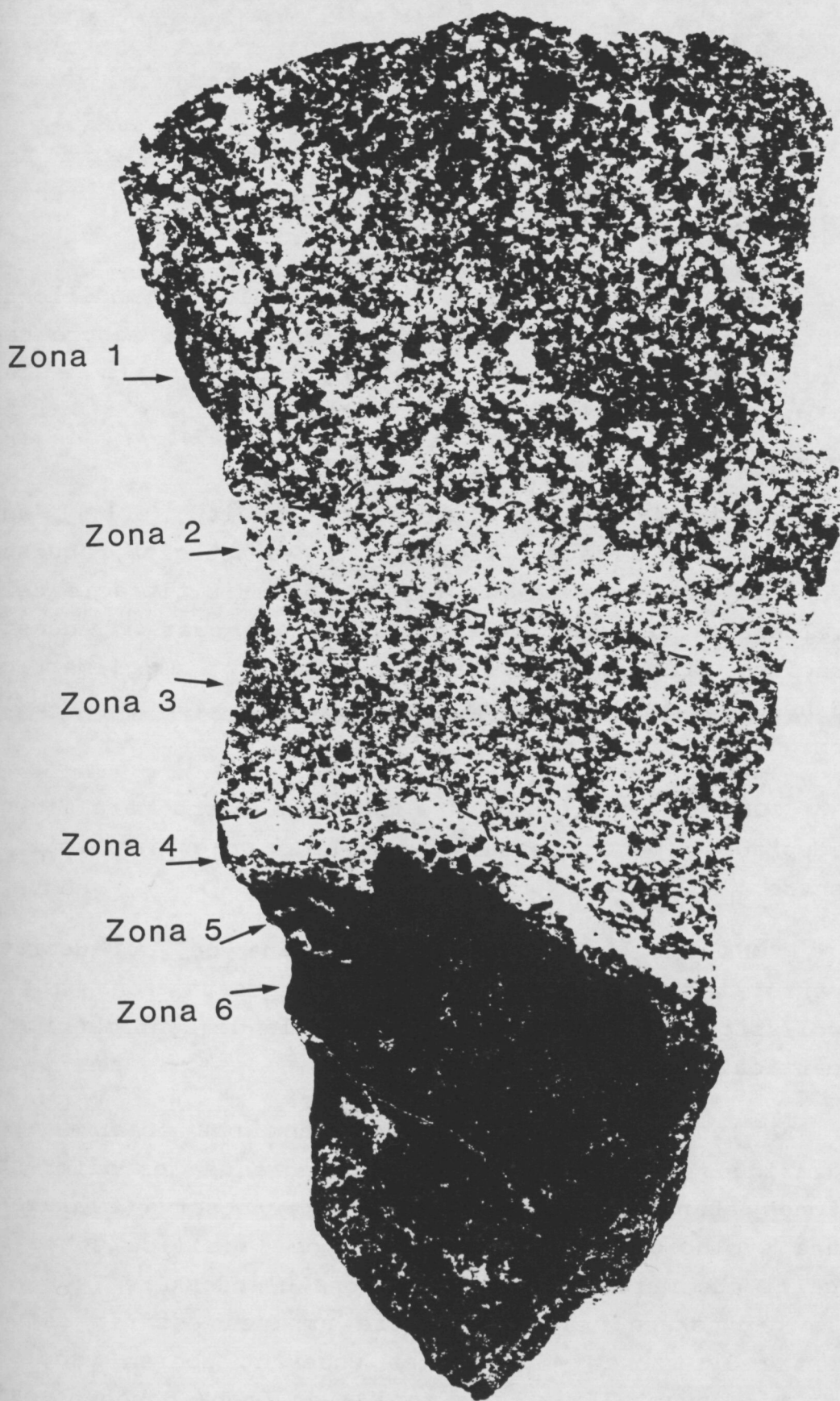


Fig. 8.2.11.- Fotografia on es poden observar les diferents zones de l'endoskarn i part de l'exoskarn. també es pot observar la situació de les mostres analitzades.



**ZONA -2:** constituïda per una fàcies fèlsica amb hornblenda ocasional. L'ur potència oscil·la entre els 4 i 0 cm.

**ZONA -3:** constituïda per la granodiorita modificada de tal forma que tota la biotita és absent, mentre que presenta nombroses hedenbergites intersticials a les plagioclasis. L'ur potència oscil·la entre els 7 i 20 cm.

**ZONA -4:** constituïda per granit (s.l.) amb cristalls de mida mil·limètrica d'hedenbergita, aquesta zona es representa per una forta sericitització dels feldspats associada a la dissolució del quarz. Aquesta fàcies presenta cristalls de mida mil·limètrica d'hedenbergita. L'ur potència oscil·la entre 1 i 10 cm.

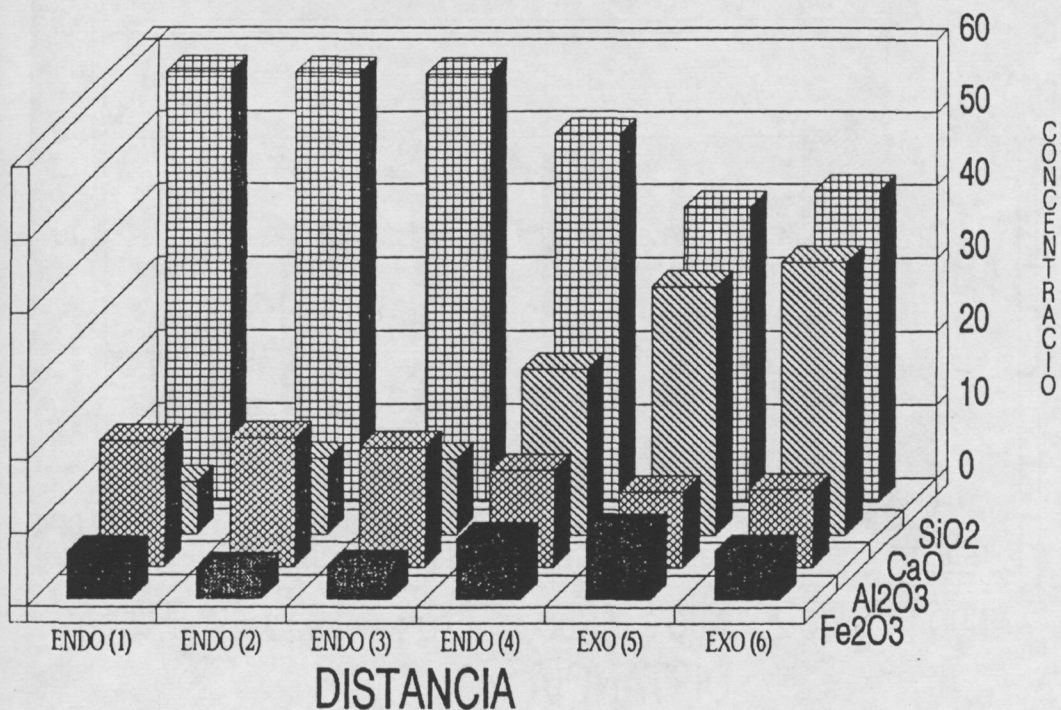
**ZONA 5:** constituïda per Idocrasa marró parcialment reemplaçada per grossularia. L'ur potència oscil·la entre 1 i 20 cm.

**ZONA -6:** constituït per la zona de la idocrasa marró, a la part més externa d'aquesta zona hi ha wollastonita. L'ur potència oscil·la de centimètrica a mètrica.

A les Figures 8.2.12a,b,c,d hom pot observar les gràfiques d'evolució de la composició de les diferents zones abans esmentades; en elles s'observa clarament una evolució inversa, i lògica, de la sílice sobre el calci que marca clarament la zona d'endoskarn (s.s.) i la d'exoskarn, el límit entre ambdues estaria situat entre les zones 4 i 5, més endavant podrem precisar millor aquest límit. La zona 6 es troba desenvolupada sobre la roca carbonàtica (exoskarn), tal com indica la presència de wollastonita.

# SKARN ESTERIL DEL PONT D'ARDAIX

## ELEMENTS MAJORS



# SKARN ESTERIL DEL PONT D'ARDAIX

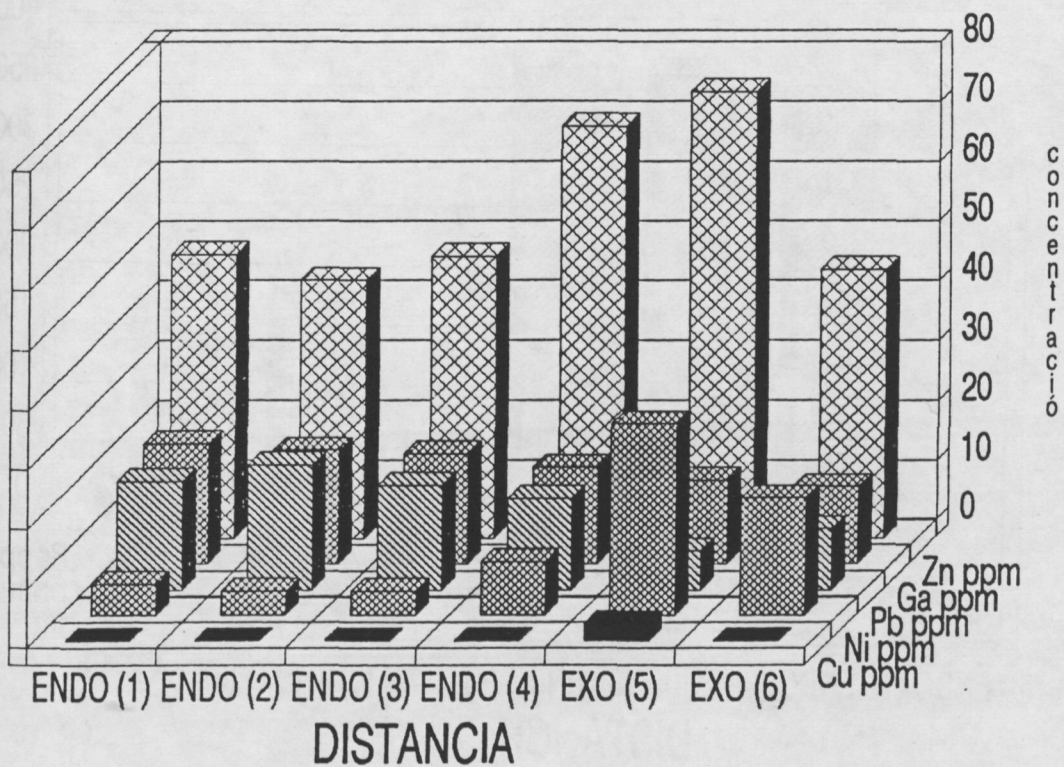
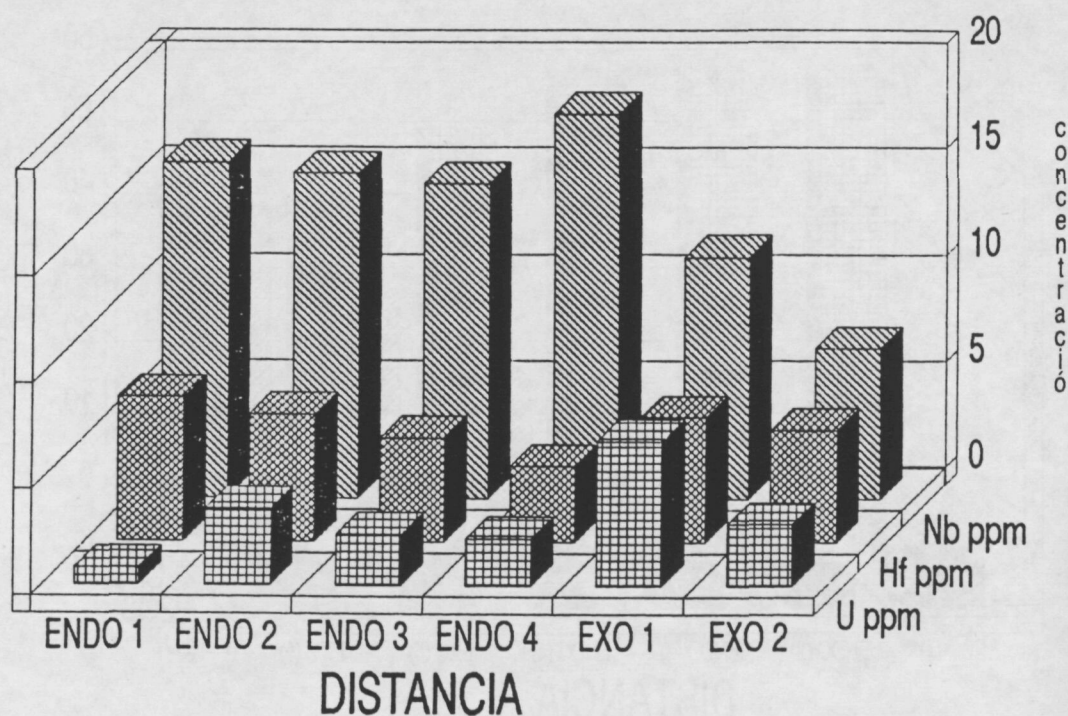


Fig. 8.2.12.- Diagrames on es pot observar l'evolució dels diferents elements analitzats al llarg de les diferents zones diferenciades.

# SKARN ESTERIL DEL PONT D'ARDAIX

## TRACES



# SKARN ESTERIL DEL PONT D'ARDAIX

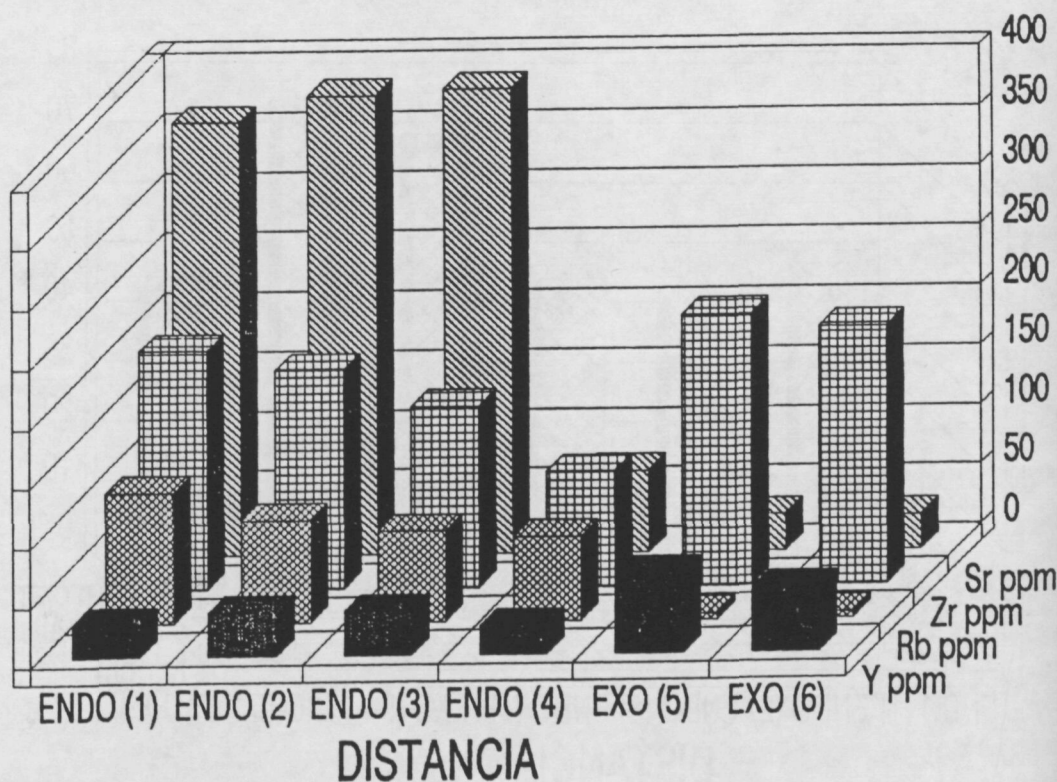


Fig. 8.2.12.- Diagrames on es pot observar l'evolució dels diferents elements analitzats al llarg de les diferents zones diferenciades.

El ferro presenta un relatiu empobriment des de la granodiorita fins a les zones més externes del endoskarn (ZONA-4), augmentant relativament a les zones 4, 5 i 6. Aquests augments són produïts per la formació d'hedenbergita en la zona-4, i per la formació d'idocrasa i granat a les zones 5 i 6.

L'alumini presenta un empobriment a les zones 5 i 6, respecte tant a la granodiorita, com a les altres zones internes (2,3 i 4), reflex del menor contingut en alumini de la idocrasa i del granat respecte els feldspats de l'endoskarn i la granodiorita.

En quan als elements traces, l'estronci i el rubidi, presenten un empobriment a les zones 5 i 6, mentre que per contra el zirconi, hafni, urani i itri augmenten. El major contingut en traces com estronci i rubidi esta clarament relacionat amb la facilitat que tenen aquests elements d'entrar a la xarxa dels feldspats durant llur formació. Mentre que l'alt contingut de zirconi, urani i hafni, és relacionat amb la presència de zircons a la zona 5 i 6.

Aquests zircons poden tenir tant un origen magmàtic com detrític es a dir, la presència anterior al skarn de zircons a les juntes d'estratificació, per les que intrueix precisament la làmina granítica..

És de remarcar la variació del contingut en metalls en la zona de contacte endoskarn-exoskarn per els metalls: el Zn pràcticament dobla llur contingut a les zones més externes de l'endoskarn (zones 4 i 5), el Ni augmenta clarament a les zones 5 i 6, mentre que el plom presenta un lleuger empobriment a les zones 5 i 6. Aquest fet pot ser degut als canvis fisico-químics del fluid que transporta els metalls, a resultes de les diferents reaccions de formació del skarn.

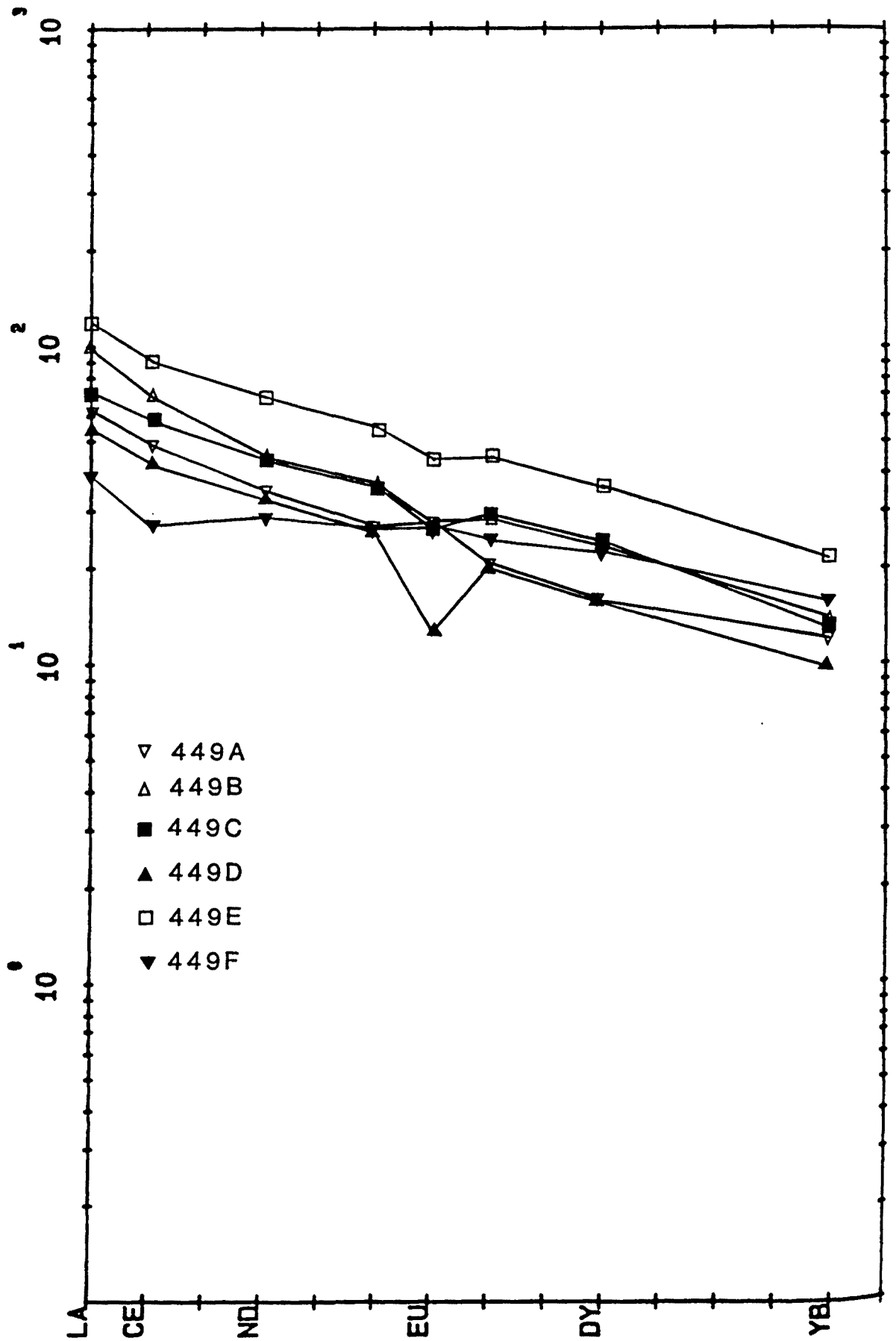


Fig. 8.2.13.- Diagrama de terres rares normalitzat respecte als condrits.

En definitiva l'evolució dels elements al llarg del sector de skarn analitzat és lògica, mostrant una disminució de contingut de Si, Al, Sr i Rb i un augment de Ca i Fe cap al exoskarn. Mentre que altres elements és troben enriquits prop del límit endo-exoskarn, tal com s'observa amb el Pb i el Zn.

S'han analitzat en aquestes mateixes zones els continguts en diverses terres rares (La, Ce, Nd, Eu, Dy i Yb), la normalització dels resultats respecte els condrits mostra una anomalia negativa en europi a totes les zones, a excepció de la zona 4 (Fig. 8.2.13). Aquesta podria estar associada a la forta sericitització que mostren els feldspats d'aquesta zona.

#### **8.2.4.- CONDICIONS DE FORMACIÓ.**

##### **8.2.4.1.- L'ENDOSKARN MAGMATIC.**

Tal com ja hem vist al capítol 4, la coexistència de clino i ortopiroxè és susceptible d'ésser utilitzat com geotermòmetre (Wood i Banno, 1973; Wells, 1977). Els resultats trobats per la coexistència en equilibri d'aquests dos minerals (capítol 4) ens dona una temperatura d'aproximadament 915 °C. Per tant la temperatura de formació de l'endoskarn màgmic serà inferior als 915 °C.

##### **8.2.4.2.- LA PARAGENESI WOLLASTONITA + IDOCRASA.**

Les alternances d'iocrasa marró i wollastonita observades, bé podrien correspondre a les alternances recurrents descrites a la literatura (Van marcke, 1983), i que han estat objecte d'estudi per Guy (1981). Segons aquest darrer autor, aquestes estructures estan lligades a la reacció entre un fluid i una roca monomineral. Les condicions durant aquestes reaccions, són tals que els dos minerals A i B són susceptibles de formar-se simultaniament. Les lleis que regeixen els

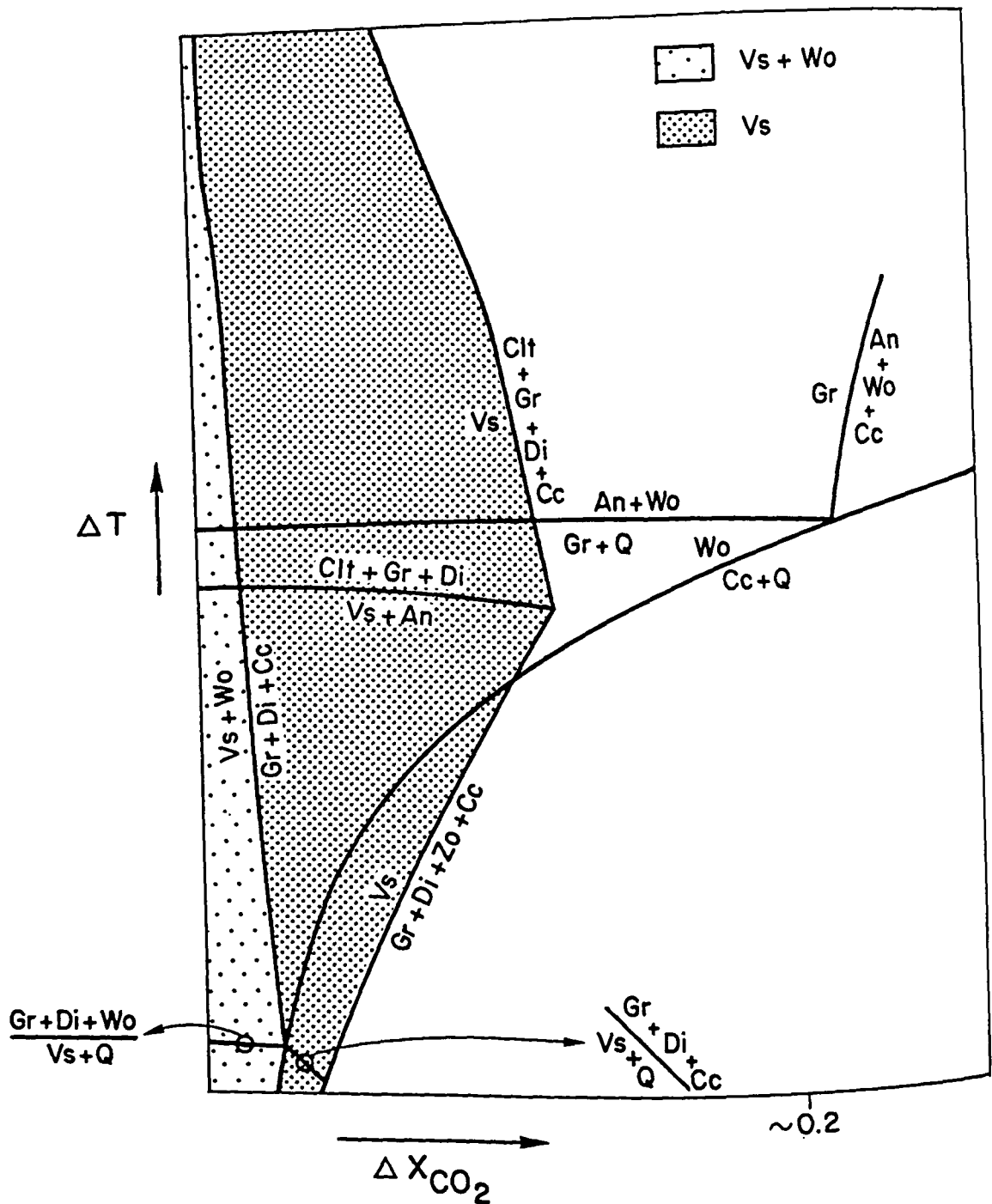


Fig. 8.2.14.- Diagrama T,  $X_{CO_2}$  mostrant el camp d'estabilitat de l'idocrasa i la paragènesi wollastonita+idocrasa. Observis la baixa fracció molar de  $CO_2$  necessària per la paragènesi Idocrasa+wollastonita. (Segons Valley et al., 1985). vs = idocrasa

fenòmens irreversibles mostren que existeix una competició entre aquests dos minerals, la qual es traduiria en la formació d'alternances recurrents del tipus ABBA. El fet que aquestes bandes es desenvolupin perpendicularment al contacte intrusiu, sembla apuntar cap a aquesta hipòtesi, malgrat que són necessaris estudis més aprofundits en la termodinàmica d'aquesta reacció per tal de palesar aquesta hipòtesi.

Segons Valley et al. (1985) la presència d'idocrasa i wollastonita sols es estable en condicions de  $X_{H_2O} > 0.97$  (Fig. 8.2.14). Recordem que tant la idocrasa I com la II presenten estadis en equilibri amb wollastonita (Foto 8.2.8 i Fig. 8.2.4). Per tant la fracció molar de  $CO_2$  del fluid metasomàtic és molt baixa ( $< 0.03$ ) al llarg del procés metasomàtic.

#### 8.2.4.3.- LA PRESENCIA DE WOLLASTONITA.

En els skarns, es molt corrent que la zona més externa estigui constituïda per un primer front de la  $SiO_2$ , el qual en els skarns càlcics, com es el nostre cas, sol reaccionar per donar lloc a la formació de wollastonita segons la reacció:



aquesta reacció té lloc depenen de la temperatura, la pressió de fluid i la fugacitat de  $CO_2$  d'aquest. Greenwood (1967) estudia aquesta reacció i acota les condicions d'equilibri en el camp P, T i  $X_{CO_2}$  amb la següent expressió:

$$\frac{H_r}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] = \ln x_0 - \ln x \quad (wo-1)$$

$$- \frac{11524,91}{T} - 11.2642 = \ln x$$



On  $T_0$  i  $x_0$  són la temperatura i la fracció molar de  $CO_2$  en un punt conegut.  $A_{Hr}$  és la entalpia de la reacció a una pressió específica constant, calculada per Greenwood (1967) a partir de dades de Harker and Tuttle (1956) i de Eugster and Wones (1962) per una pressió de 2 Kbar,  $A_{Hr}(2Kb) = 22.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Greenwood (1967), troba una correlació excel·lent entre les dades experimentals i els càlculs assumint una barreja ideal de  $CO_2$  i  $H_2O$  amb una entalpia de reacció a 2 Kb constant.

Tal com ja hem fet esment anteriorment, la presència d'idocrasa i wollastonita en equilibri indiquen una fracció molar de  $CO_2 < 0.03$  durant la formació del skarn.

Aïllant la temperatura de la equació (wo-1) i prenent  $T_0 = 590^\circ C$  i  $X_0 = 0.161$  (Greenwood, 1967), l'equació ens queda:

$$T(^{\circ}C) = \left[ \frac{-11524.91}{(\ln x - 11.2642)} \right] - 273.15$$

Així la temperatura mínima de formació d'aquests skarns per una pressió de 2 Kb (capítol 6) i una fracció molar de  $CO_2 = 0.03$  és de  $493^\circ C$  (Fig. 8.2.15).

La formació de wollastonita a partir de calcita i  $SiO_2$  aportat pel fluid metasomàtic, implica un augment del volum molar ja que:

$$AV^{\circ} = A^{\circ}Wo - A^{\circ}Cc = 39.93 - 36.93 = + 3.0$$

Per tant la formació del front de wollastonita, implica la disminució de la porositat que pogues existir en el marbre, i per tant dificulta la circulació posterior dels fluids.

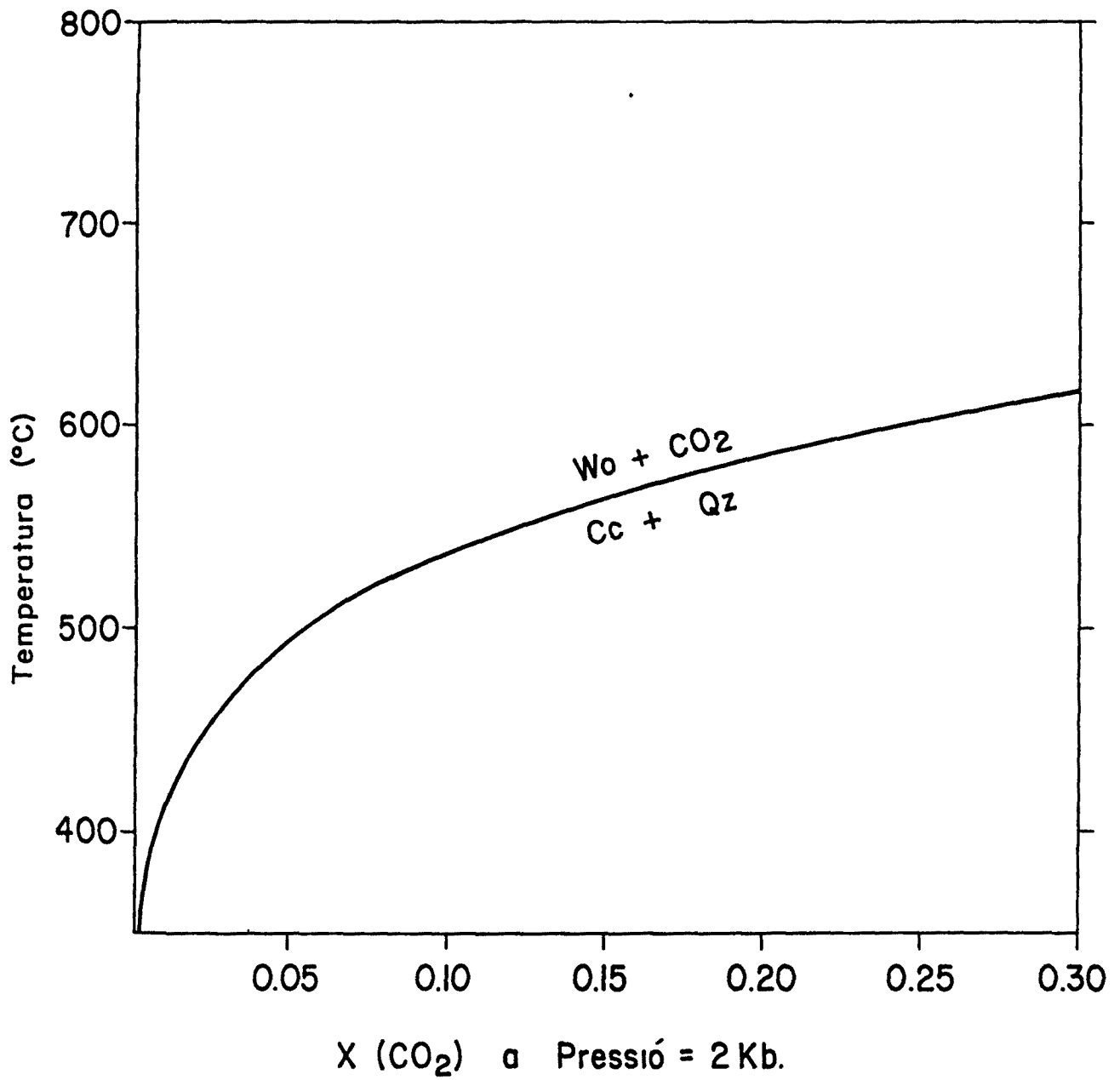


Fig. 8.2.15.- Diagrama T,  $X_{CO_2}$  mostrant la reacció calcita + quars = wollastonita.

#### 8.2.4.4.- LA MANCA DE FASES MINERALS DE RETROGRADACIÓ.

Es de remarcar l'absència en aquest skarn de fases minerals que retrogradin les primeres fases formades en el skarn. Generalment en els skarns, les primeres paragènesis formades són retrògradades posteriorment per fluids més freds que solen acompanyar l'estadi mineralitzador (Einaudi et al., 1981). Una explicació de la manca de fases minerals de retrogradació la podem trobar en la disminució de la porositat produïda per la formació d'una zona potent de wollastonita, la qual cosa impediria la circulació posterior de fluids. Mes endavant (capítol 8.9) tornarem sobre aquesta qüestió.

#### 8.2.4.5.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE CARBONI I OXIGEN.

S'han analitzat 6 mostres de calcites del skarn Sk-449, 3 corresponents a calcites geòdiques de la idocrasa i 3 a marbres. A la Figura 8.2.16 és pot observar la localització de les mostres i a la taula 8.3 els resultats i la descripció de les mostres analitzades.

La projecció de les composicions d'aquestes calcites junt amb les calcites dels marbres regionals que actuen de substrate del skarn, en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  mostra un empobriment en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  de les calcites del skarn (Fig. 8.2.17). Les calcites geòdiques de la idocrasa mostren uns valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  molt empobrits, respecte la calcària regional. Mentre que les calcites dels marbres, que s'han mostrejat allunyant-se de la zona de la wollastonita, mostren un valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  menys empobrits que els de les calcites geòdiques.

Si a la gràfica  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  de les mostres li superposem els empobriments en  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$  produïts per fenòmens d'intercanvi isotòpic i de decarbonatació per

TAULA Nº 8.3 COMPOSICIÓ ISOTÒPICA DE LES CALCITES  
DELS SKARNS D'ESTERIL.

SKARN	MOSTRA	d <sup>13</sup> C (‰)	d <sup>18</sup> O (‰)
Sk-449	449 a1	-8.6	10.3
Sk-449	449 a3	-7.8	11.5
Sk-449	449 a4	-7.7	11.4
Sk-449	ES-1	-4.6	14.6
Sk-449	ES-2	-4.9	14.4
Sk-449	ES-3	-2.7	16.2

Mostra 449a1: calcita de color blau de mida centimètrica, intersticial de la idocrasa marró.

Mostra 449a3: calcita blanca de mida centimètrica, intersticial de la idocrasa marró.

Mostra 449a4: calcita blanca de mida centimètrica, intersticial de la idocrasa marró.

Mostra ES-1: calcita blanca de mida centimètrica mostrejada en el contacte entre la zona de la wollastonita i la calcita.

Mostra ES-2: Marbre de mida de gra grollera (mil.limètrica), situat a 30 cm de la mostra ES-1.

Mostra ES-3: Marbre de mida de gra mitjana, situat a 1 metre de la mostra ES-2.

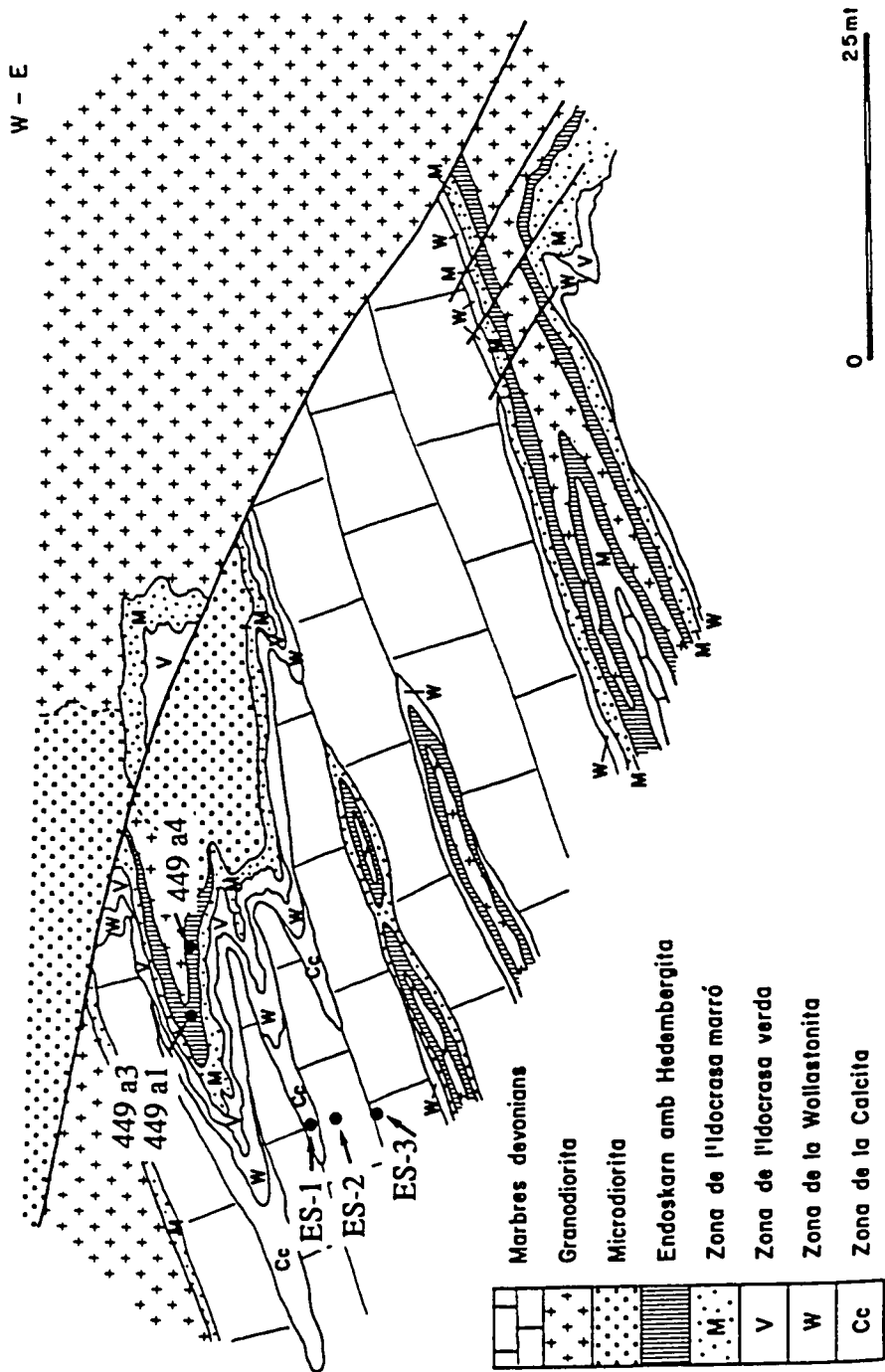


Fig. 1. B. 2. 16. - Situació de les diferents calcites

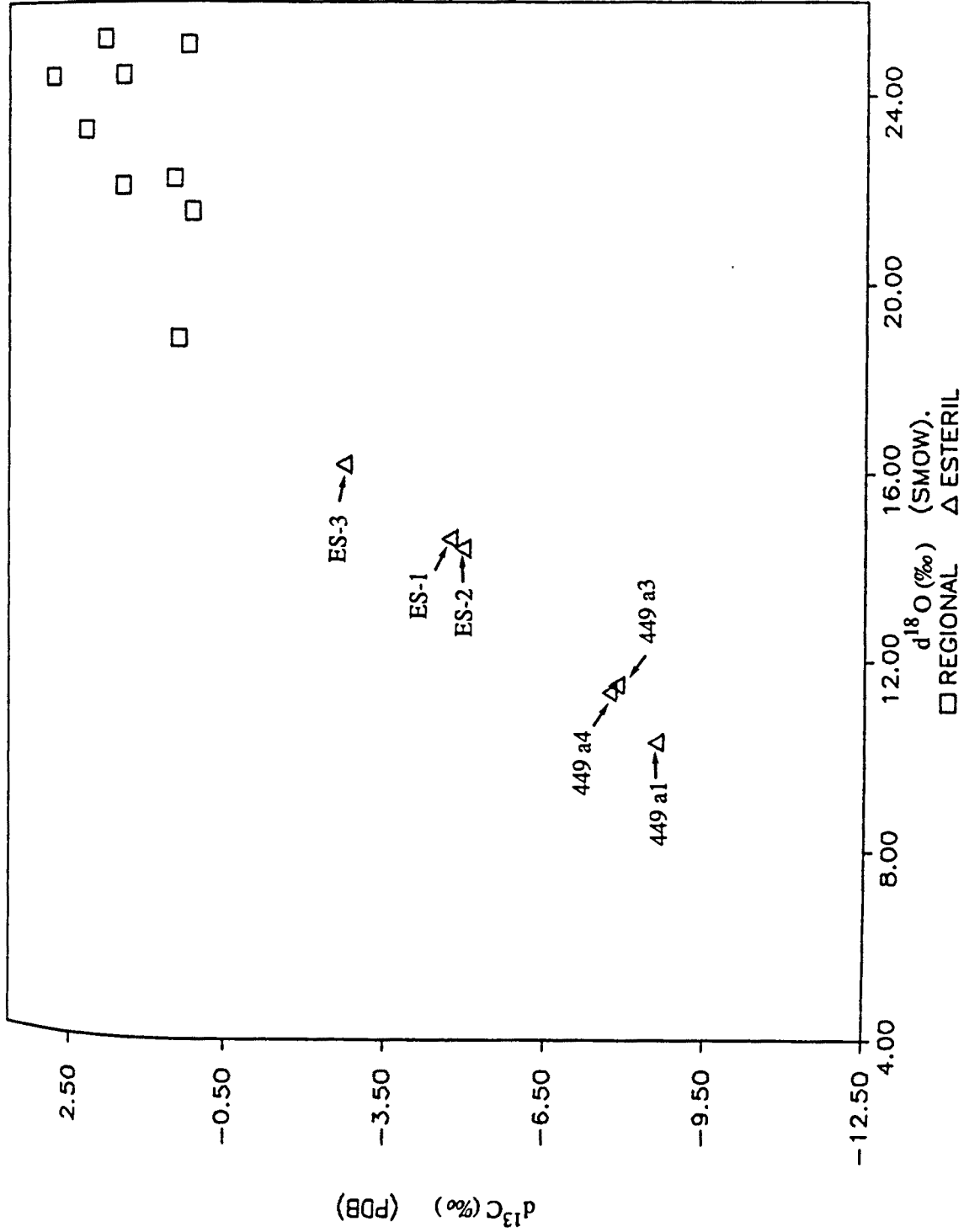


Fig. 8.2.17.- Diagrama  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  amb la projecció de les calcites dels marbres regionals (capítol 8.1) i de les calcites del skarn SK-449. Observis el empobriment de les calcites del skarn en  $\delta^{13}C$  i  $\delta^{18}O$  respecte les calcites dels marbres regionals.

temperatures de 500 i 600 °C (Fig. 8.2.18), veurem que les calcites dels marbres (ES-1, ES-2, ES-3) podrien ser degudes a fenòmens de decarbonatació associats a la formació de wollastonita a  $T >$  de 500 °C. Mentre que les calcites geòdiques (449a1, 449a3, 449a4) podrien ser degudes a l'intercanvi isotòpic entre el fluid metasomàtic i el marbre, però amb relacions aigua/roca molt elevades  $> 500$ , o sigui pràcticament serien degudes únicament al fraccionament amb el fluid metasomàtic.

#### 8.2.4.6.- EL FLUX DEL FLUID METASOMATIC.

El flux del fluid metasomàtic és de dos tipus, canalitzat i difòs. Canalitzat com mostra el desenvolupament preferent de la columna metasomàtica seguint les juntes d'estratificació dels marbres. Difòs com mostra el progressiu empobriment en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  del marbre perpendicularment a les juntes d'estratificació.

Les mostres ES-1, ES-2 i ES-3, han estat mostrejades perpendicularment a una junta d'estratificació per la que s'ha desenvolupat el skarn (Fig. 8.2.22). A les corbes de volatilització tipus Rayleigh les calcites més empobrides en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  representen les calcites formades quan a la roca queda menys C (capítol 8.1), d'aquesta manera a la gràfica  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 8.2.19) podem unir amb vectors les mostres de tal manera que el sentit del vector indiqui l'increment en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ . D'aquesta manera aquests vectors indicaran l'increment en la fracció residual de C a la roca en el moment de la volatilització, i per tant la disminució de la quantitat de fluid que ha circulat per la roca. Trasladant aquests vectors sobre el skarn, podrem veure el sentit del flux del fluid metasomàtic (Fig. 8.2.20). D'aquesta manera hom pot observar que el flux difòs evoluciona cap a la part

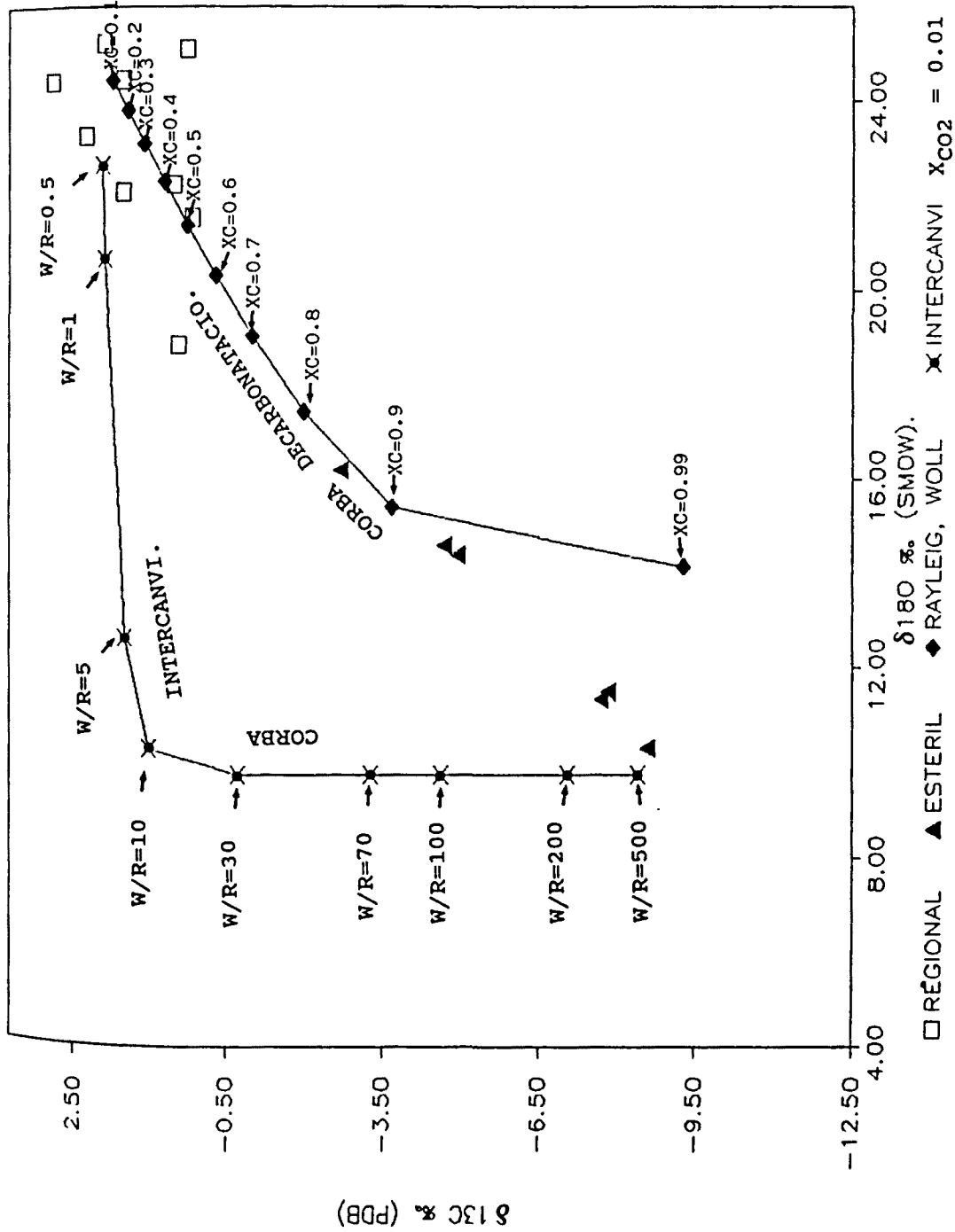


Fig. 8.2.18.- Diagrama  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  amb la projecció de les mostres del skarn SK-449, de les mostres regionals i dels empobriments en  $\delta^{13}C$  i  $\delta^{18}O$  calculats per fenòmens de volatilització tipus Rayleigh i intercanvi isotòpic per temperatures de 500 i 600 °C (per més detalls vegeu capítol 8.1).



SKARNS ESTERILS

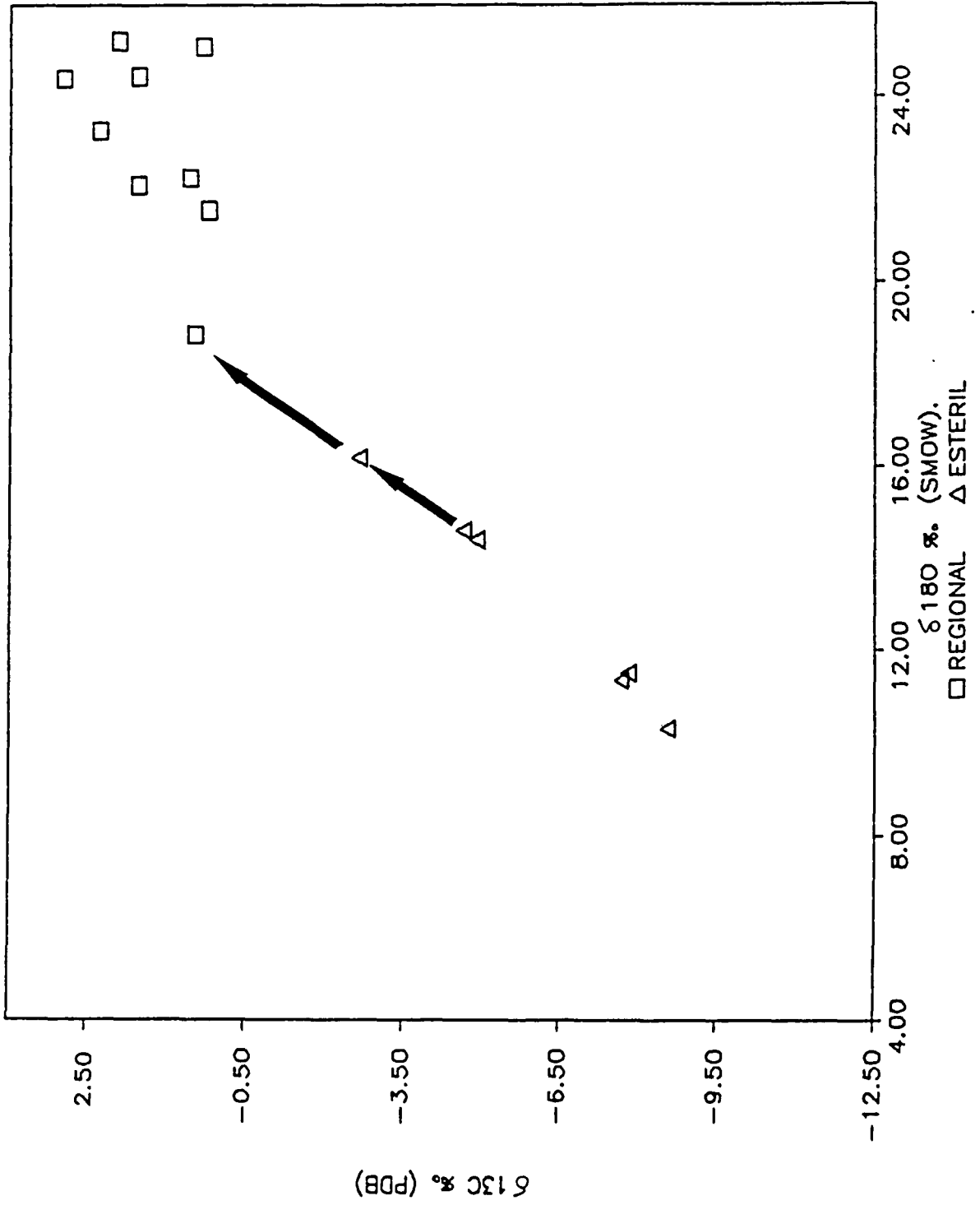


Fig. 8.2.19.- Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  on és mostren els vectors d'augment de la fracció de carboni residual de la roca i que per tant indiquen el sentit d'avanç del flux metamòrfic. Vegeu la translació d'aquests vectors sobre el diagrama de la Fig. 8.2.18.

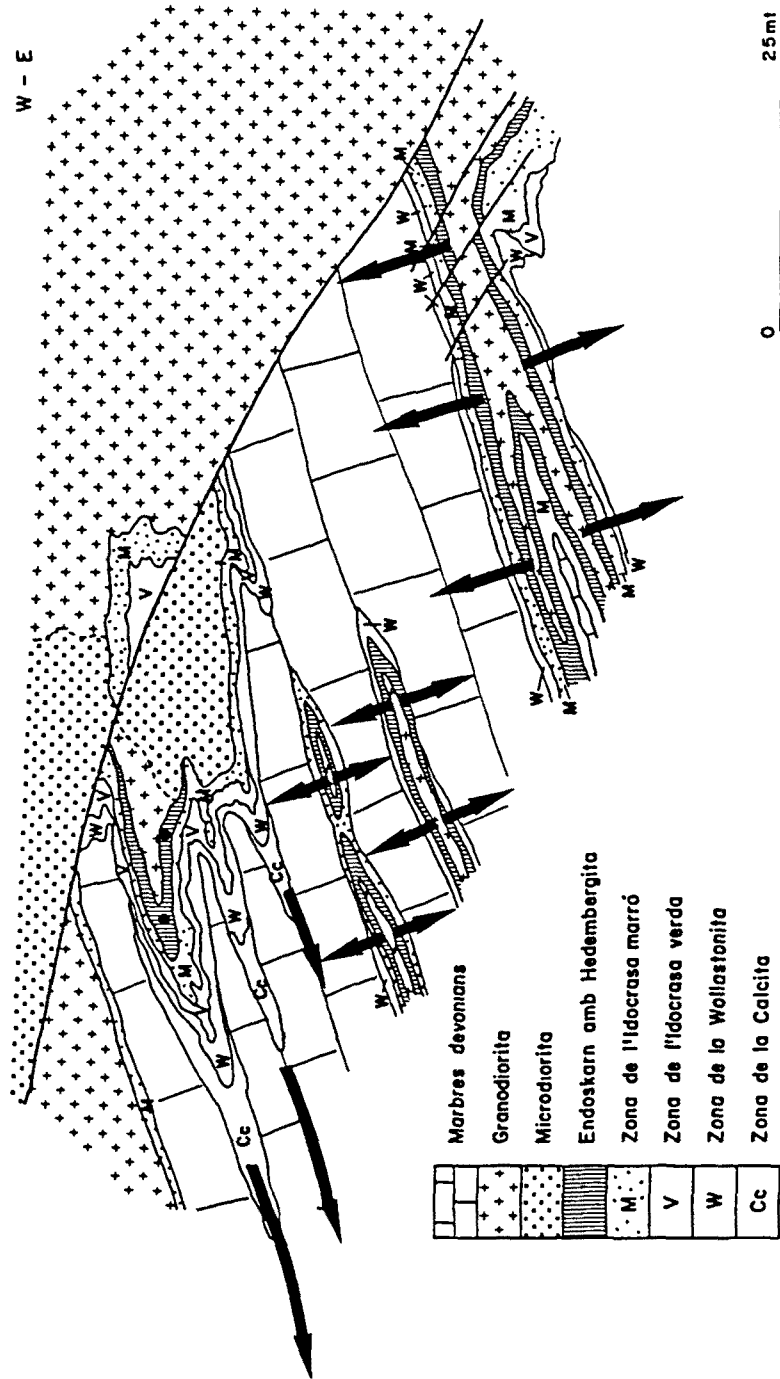


Fig. 8.2.20.- Tall del skarn SK-449, en el que s'han superposat els vectors del sentit del flux metamòrfic. Observeu que el flux evoluciona cap la part externa del skarn.

externa del skarn, tal com ja mostra la propia morfologia del skarn.

El flux canalitzat evoluciona també cap a la part externa del skarn, tal com mostren les diferents entrades del skarn per les juntes d'estratificació (Fig. 8.2.3).

#### 8.2.4.7.- CONCLUSIONS.

Tots els skarns estèrils de l'àrea mostren una gran similitud, aquests skarns estan constituïts per una columna metasomàtica representada principalment per wollastonita i dues idocrases de composicions diferents. El front del  $\text{Fe}^{2+}$ , en aquests skarns presenta un desenvolupament mínim, quedant restringit en la formació d'una hedenbergita en el endoskarn.

La presència de wollastonita, de l'endoskarn màgmic i la modelització dels isotòps estables de C i O indiquen que aquests skarns es varen formar a temperatures altes, superiors als 500 °C.

La fracció molar del fluid metasomàtic durant la formació del skarn es molt baixa (<0.03), tal com indica la paragènesi wollastonita-idocrasa.

L'absència de mineralització en el skarn, pot estar relacionada amb la manca de fases minerals de baixa temperatura, i la raó podria correspondre a la disminució de la porositat de la roca que produeix la formació de wollastonita i que impediria la circulació de fluids tardans.

En un primer estadi el procés isotòpic es controlat principalment per processos de destil·lació Rayleigh, si bé posteriorment durant la formació de les zones d'idocrasa predominen els processos d'intercanvi isotòpic amb una influència mínima de la roca.

El flux del fluid metasomàtic es canalitzat seguint els plans d'estratificació dels carbonats i difòs pel marbre. El sentit del flux, tant canalitzat com difòs, evoluciona de la part interna del skarn cap l'externa.