

**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

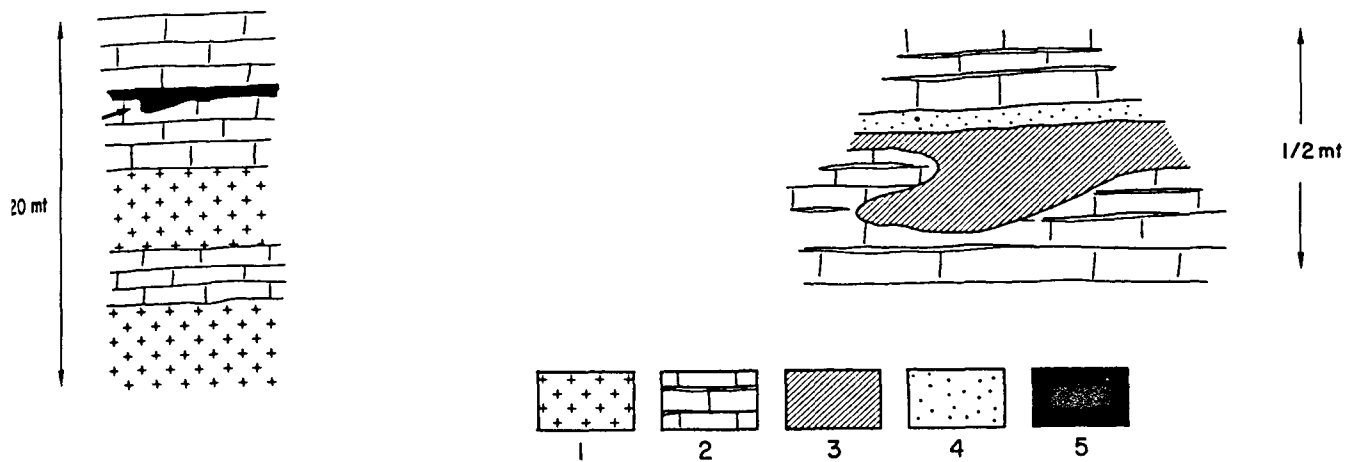
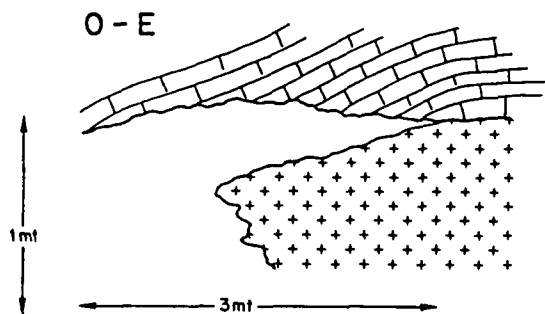


Fig. 8.4.6.- A) Tall geològic del skarn Sk-478. Observeu el desenvolupament seguin la junta d'estratificació del marbre. B) Detall del sector senyalat a A.



SKARN HEDEMBERGITA - SK-480




-  Alternança marbre+skarnoids
-  Skarn
-  Granodiorita biotítica

Fig. 8.4.7.- Tall geològic del skarn Sk-480. Observeu el desenvolupament del skarn en els sectors on el contacte intrusiu i l'estratificació són secants.

8.4.2.1.- MINERALOGIA DE SILICATS.

Zona de l'hedenbergita.

Aquesta zona constitueix pràcticament el 95 % del skarn, està formada per agregats radials de grans cristalls hipidiomòrfics d'hedenbergita, de mida decimètrica. Aquests agregats és desenvolupen principalment sobre el marbre (exoskarn), orientats cap a la part externa del skarn. Localment en els skarns associats a làmines intrusives l'hedenbergita es pot desenvolupar sobre la pròpia roca ígnea (endoskarn). Els cristalls d'hedenbergita, presenten zonacions des de Di_4Hd_{96} a Di_0Hd_{100} a la vora. Localment ha estat observada la presència d'un piroxè de composició $Di_{28}Hd_{72}$ reemplaçat per l'hedenbergita (fig. b-4). Aquesta zona presenta una porositat intragranular que permet que continui la circulació dels fluids a través dels cristalls.

Localment en alguns dels skarns (Sk-9, Sk-124) s'ha observat una paragènesi de quars i calcita anterior a la hedenbergita (Fig. 8.4.2) i en cap moment ha estat observada la formació de wollastonita.

L'hedenbergita és reemplaçada per un granat, el qual a més de a la seva zona, també és disposa reomplenant les diferents porositats existents al si de l'hedenbergita, o bé en petites vetes que la replacen.

La zona del granat.

Aquesta zona presenta un desenvolupament mínim (0 a 7 cm), és situa entre l'hedenbergita i el marbre. Quan aquesta zona no existeix (Sk-480, Sk-124, Sk-9), el granat es situa bé en la porositat deixada per l'hedenbergita, bé en vetes tallant els cristalls d'hedenbergita. En els skarns en que el granat es situa en una zona pròpia, sempre de mida petita, aquest

també es situa en posicions intersticials de l'hedenbergita, fet que indica la circulació del fluid metasomàtic a través de la porositat fins arribar al marbre (Fig. 8.4.3).

El granat presenta una composició propera al terme andradític, malgrat tot molt localment s'ha observat un nucli amb composicions properes al terme grossulària ($Gr_{55} And_{42} And Sn_1 Sp_2$) que rapidament passen a composicions andradítiques ($Gr_0 And_{96} And Sn_3 Sp_1$) (Fig. 8.4.9, 8.4.10). També localment ha estat observat el reemplaçament d'un granat de composició propera a grossulària per vetes d'andradita estannífera (Foto 8.4.5). Generalment la major part dels granats presenten composicions andradítiques, i únicament a la vora presenten un lleuger augment de la proporció de grossulària, tal com es pot observar en la distribució del ferro i l'alumini de la Figura 8.4.8. Sovint les composicions més andradítiques, presenten continguts en Sn de fins a un 2% en pes (Foto 8.4.3). Sovint a l'interior dels granats més andradítics s'observa un bonic reemplaçament de l'hedenbergita a partir dels plans d'exfoliació d'aquesta, arribant a restar nombrosos esquelets d'hedenbergita a l'interior d'aquests granats (Foto 8.4.4) que al mateix temps també poden presentar inclusions de calcita.

Localment ha estat observada la presència de relictos d'idocrasa a l'interior del granat, generalment de composició més propera a grossulària.

La zona de l'Epidota.

Aquesta zona és situa sempre a la part més interna del skarn, i generalment es desenvolupa sobre la granodiorita (endoskarn). L'epidota és el mineral més abundant, és presenta en cristalls hípi a idiomòrfics amb un nucli d'allanita, que passa

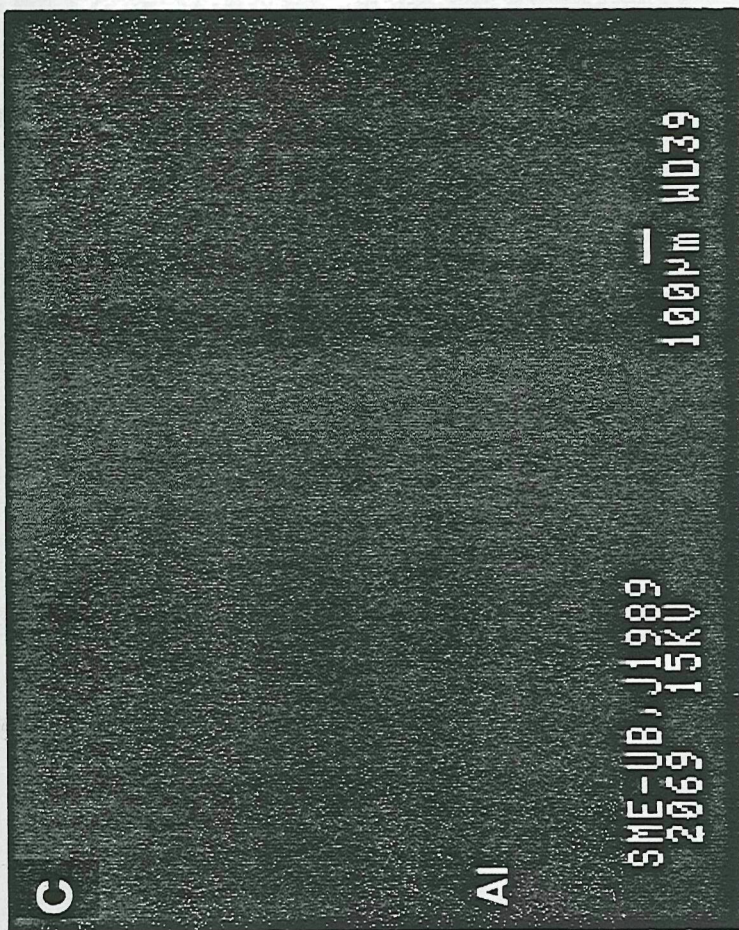
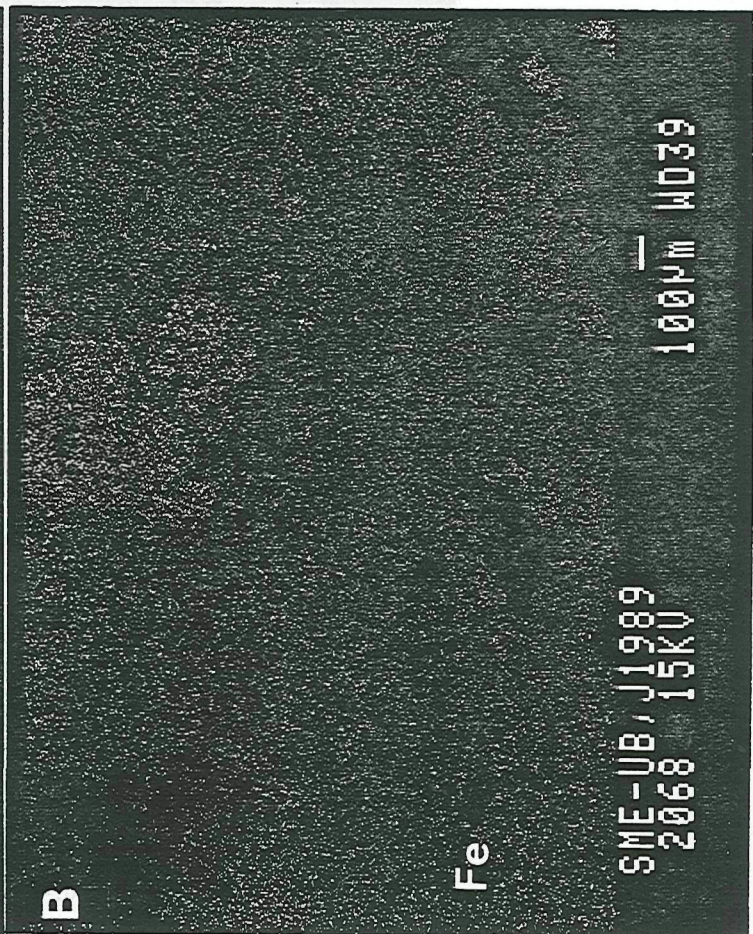
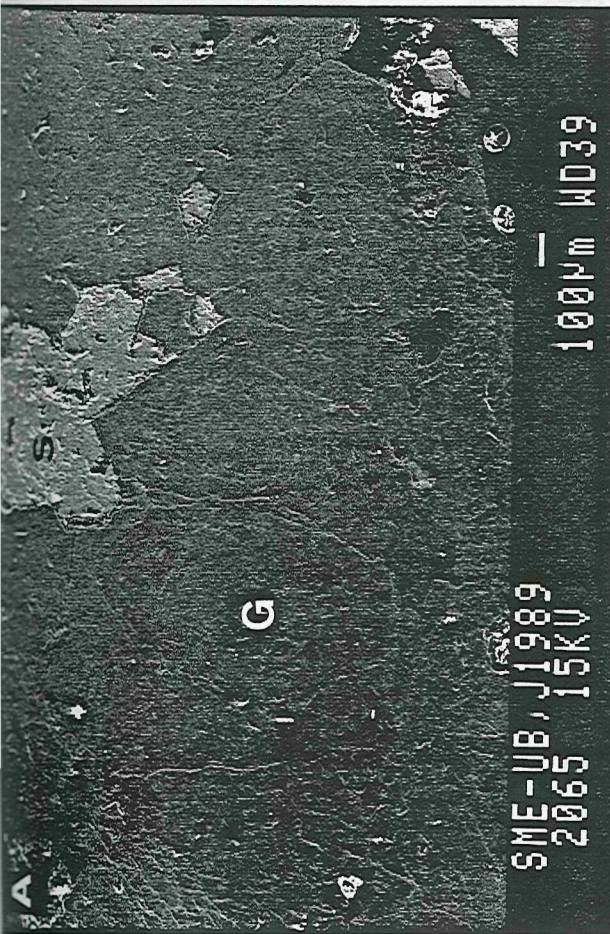


Fig. 8.4.8.- A) Fotografia al microscopi de rastreig de l'andradita estannífera, en el sector on s'han realitzat els mapes de distribució del ferro i l'alumini. B) Mapa de distribució del ferro. C) Mapa de distribució de l'alumini. Condicions d'anàlisi: 15 Kv, 2000 cps.

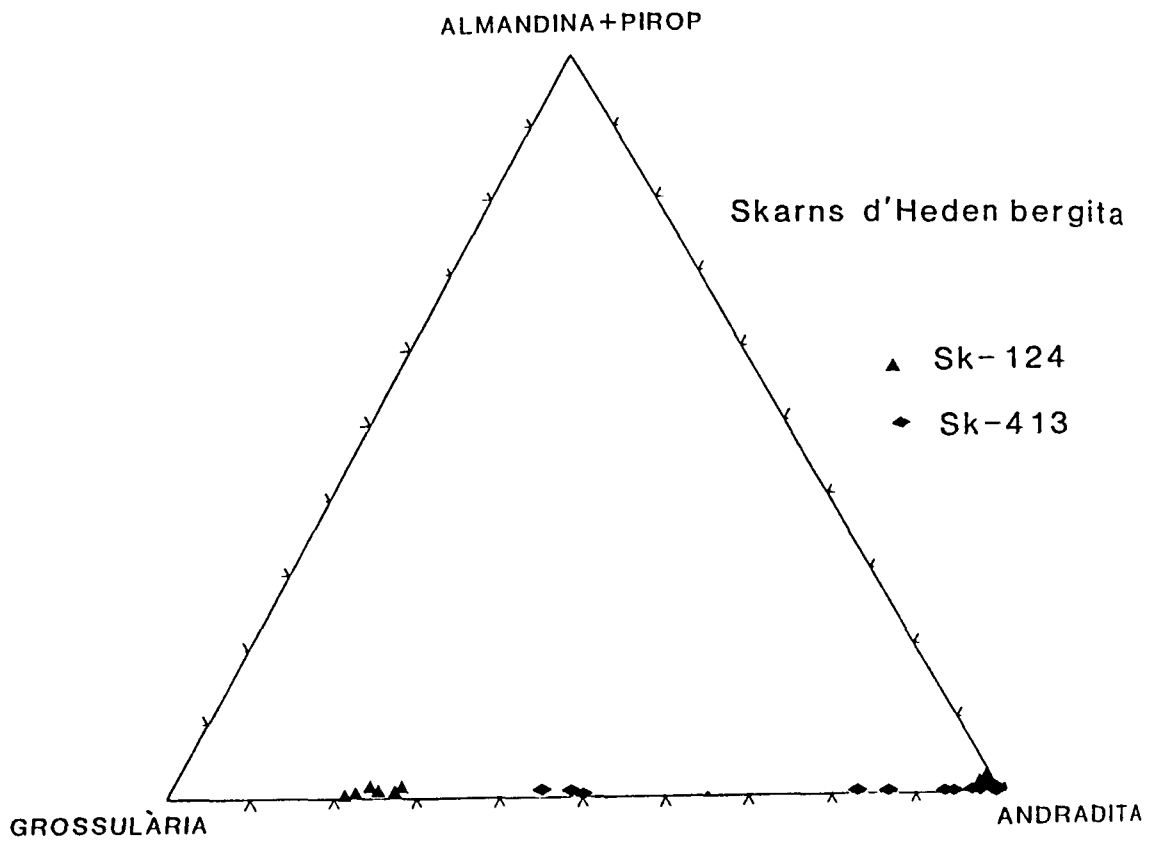


Fig. 8.4.9.- Diagrama on es mostra la composicio dels granats dels skarns d'hedenbergita.

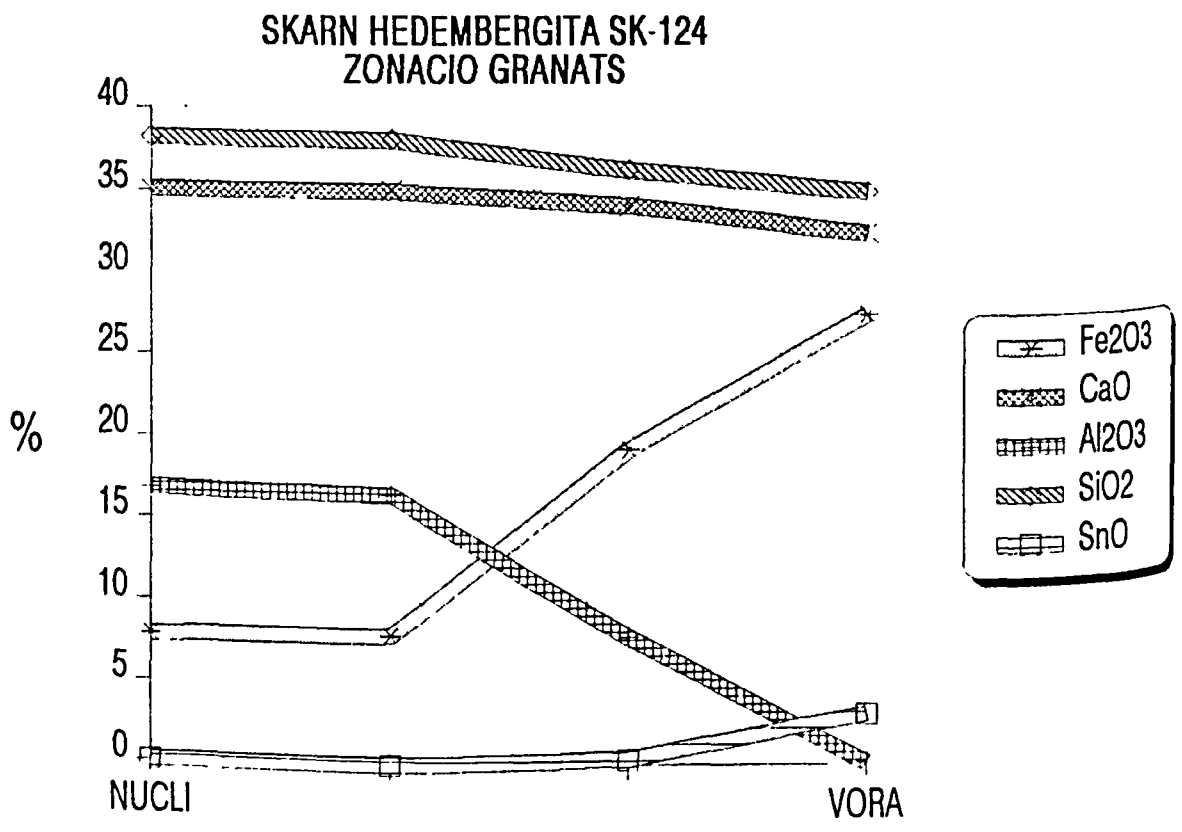


Fig. 8.4.10.- Diagrama on es mostra la zonacio d'un granat

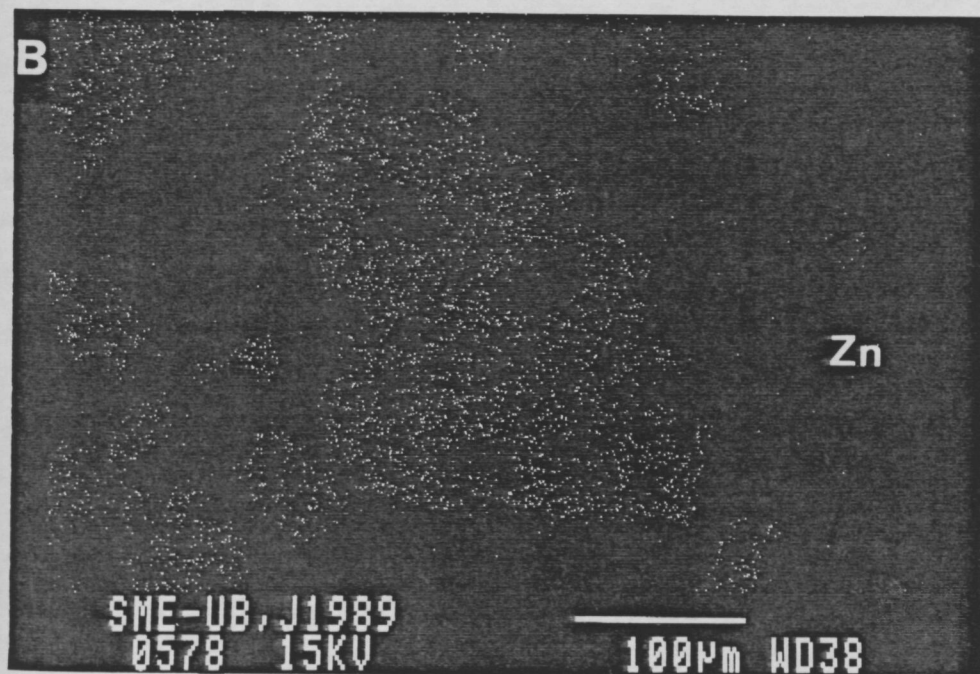
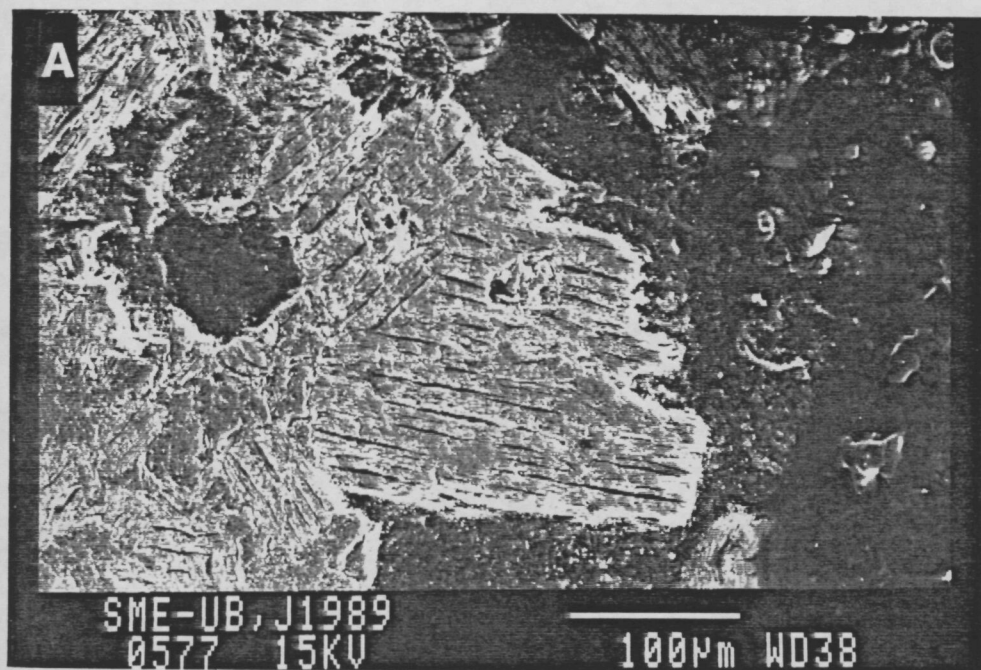


Fig. 8.4.11.- A) Fotografia al microscòpi de rastreig, d'una fase de Si, Al i Zn del skarn Sk-124. B) mapa de distribució del Zn a la zona fotografiada en A. Condicions d'anàlisi: 15 Kv, 2000 cps.

gradualment a epidota (Foto 8.4.6). Properament a la zona de l'hedenbergita, l'epidota i l'hedenbergita es troben intercrecudes, si bé l'hedenbergita es presenta parcialment transformada a clorita (Foto 8.4.7). La granodiorita en contacte amb la zona de l'epidota presenta localment les plagiòclasis albititzades i la formació de moscovita en agregats radials de cristalls idi a hipidiomòrfics (Foto 8.4.8), en equilibri amb feldspat potàssic.

Amb un caràcter lleugerament més tardà, la porositat restant és reblida per cristalls idi a hipidiomòrfics amb habitus prismàtic de calcita + quars + clorita + moscovita + esfen + scheelita + sulfurs.

La zona del quars + calcita.

Aquesta zona es localitza localment en certs indrets del skarn, sovint entre el marbre i la zona del granat, així com a les porositats deixades pels cristalls d'hedenbergita i de granat. És constituïda per grans poligonals de quars intercrecuts amb cristalls idiomòrfics amb habitus prismàtic de calcita (Foto 8.4.9), cosa que la diferencia del front de sílice anterior a l'hedenbergita. Amb un caràcter lleugerament més tardà es troben grans al·lotriomòrfics d'esfalerita, galena, scheelita i agregats de gra fi de clorita (Foto 8.4.10). Generalment la clorita es presenta intercrecuda amb el quars i la calcita, localment també s'observa reemplaçant els cristalls de granat. En cap moment s'ha observat la formació de wollastonita. Localment la zona del quars + calcita pot desenvolupar-se a ambdós costats de la zona del granat, observant-se clarament el reemplaçament de l'hedenbergita (Foto 8.4.11), i més rarament també del granat per aquesta paragènesi. En el skarn Sk-9, ha estat observat associat a aquesta paragènesi, un filosilicat de composició Si, Al i Zn (Fig. 8.4.11).

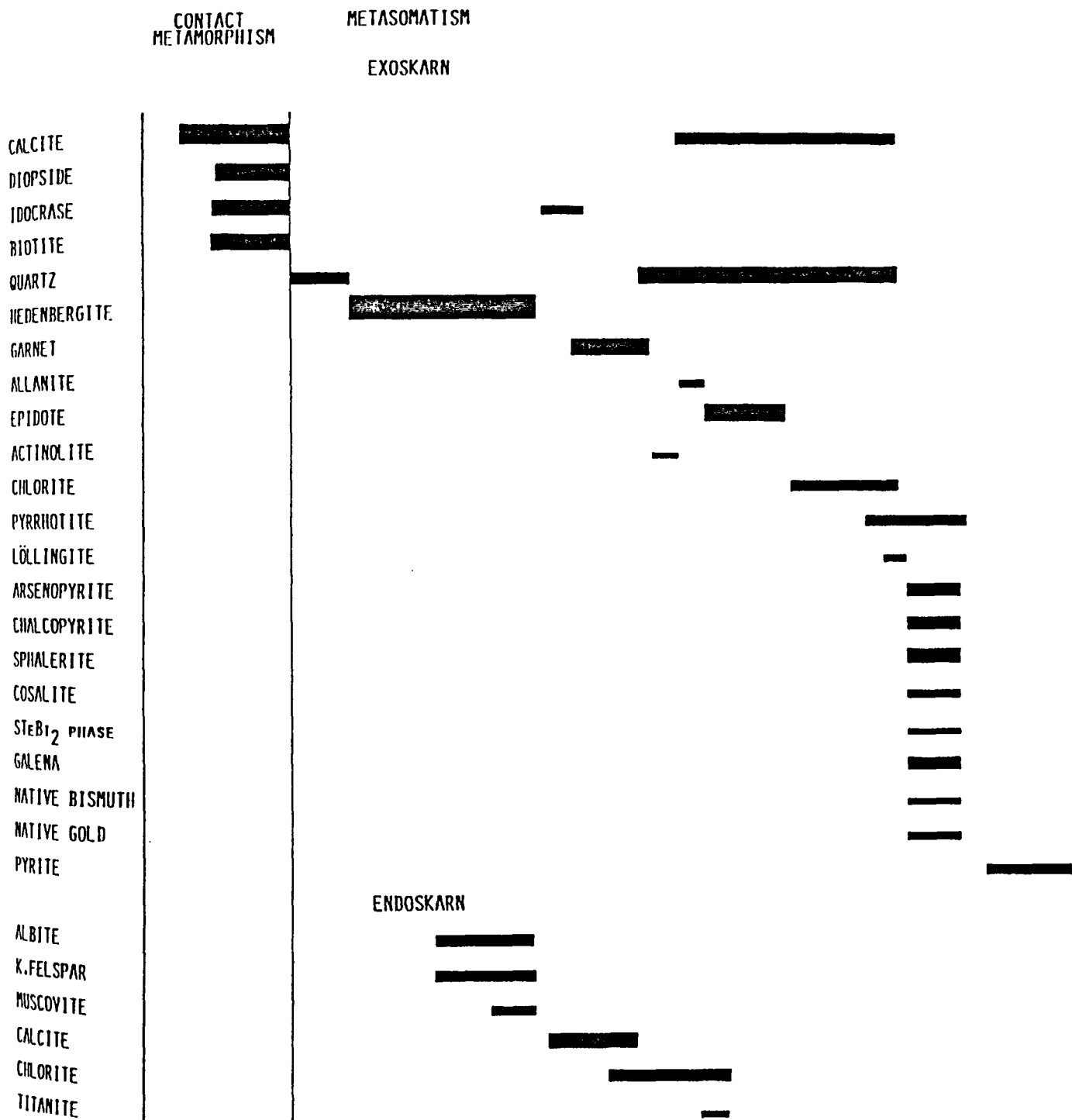


Fig. 8.4.12.- Ordre de successió mineral dels skarns d'hedenbergita.



Fig. 8.4.13.- Fotografia al microscòpi de rastreig, on es mostra un relícte de löllingita a l'interior d'una arsenopirita del skarn Sk-9.

8.4.2.2.- MINERALOGIA METAL.LICA.

Els minerals metàl.lics estan representats per arsenopirita, löllingita, pirrotina, galena, esfalerita, calcopirita, cosalita, bismut natiu, or natiu i una fase de S-Te-Bi-Pb. Són fases molt minoritàries, i es troben disseminades per totes les zones, però sempre associades a la paragènesi de quars + calcita. En alguns dels skarns estudiats predominen unes fases sobre altres, així en el skarn Sk-413 predomina l'esfalerita i la galena sobre les altres fases, en el skarn Sk-9 la löllingita i l'arsenopirita. La cosalita i la fase de S-Te-Bi-Pb sols han estat observades en el skarn Sk-478. En la Figura 8.4.12 es pot veure l'ordre de successió mineral.

La paragènesi metàl.lica consisteix en cristalls idiomòrfics d'arsenopirita de mida mil.limètrica i al.lotriomòrfics de pirrotina, que són incipientment reemplaçats per una associació de galena, cosalita, esfalerita, calcopirita, pirrotina, bismut natiu, or natiu i una fase de STeBi. Localment l'arsenopirita pot presentar en llur nucli cristalls al.lotriomòrfics de löllingita evidenciant clarament la reacció löllingita + pirrotina = arsenopirita (Fig. 8.4.13), tal com passa al skarn Sk-9. Localment (Sk-478), ha estat observat el reemplaçament de l'hedenbergita per l'arsenopirita (Foto 8.4.12). L'arsenopirita presenta inclusions de pirrotina, calcopirita, galena, or. L'esfalerita localment presenta petites inclusions de calcopirita i pirrotina. La fase de S-Te-Bi-Pb és de color groc amb reflectivitat propera al 40 % i una forta anisotropia i birreflectància, aquesta fase presenta les mateixes característiques òptiques i químiques que la fase I descrita pels skarns d'arsenopirita (capítol 8.6) i es presenta en cristalls idiomòrfics associada a la galena i a la cosalita. Aquesta darrera és troba sempre en forma de cristalls

idiomòrfics a l'interior de la galena. La pirrotina és troba sulfurada a pirita per processos posteriors. L'or i el bismut natiu, es troben associats tant a l'arsenopirita, com a la paragènesi polimetàl·lica. A la Figura 8.4.12 es pot veure l'ordre de successió mineral.

Tots els skarns d'hedenbergita presenten grans similituts, que a manera de resum són:

* Cap dels skarns estudiats, presenta wollastonita, mentre que en alguns d'ells ha estat observada una paragènesi de quars + calcita anterior al front de l'hedenbergita (Sk-9, Sk-124 i Sk-413). Aquesta paragènesi correspon segurament a un primer front de la sílice, que posteriorment ha estat reemplaçat pels altres fronts.

* El front més important és el de l'hedenbergita, aquesta es presenta en agregats radials de cristalls. L'ur composició es molt propera al pol hedembergític. Aquest front ocupa aproximadament el 90 % del volum del skarn.

* A tots els skarns té lloc el desenvolupament d'un tercer front de granat, ja sigui formant una zona pròpia (Sk-413 i Sk-478), bé intersticialment o en filons a la zona de l'hedenbergita (Sk-9, Sk-124, Sk-480, Sk-478, Sk-808).

* Tots els skarns que ha estat possible realitzar un bon mostreig, sense problemes d'aflorament, mostren un quart front d'epidota. Alguns d'ells mostren també una albitització de les plagiòclasis de l'endoskarn, així com la formació de moscovita (Sk-413, Sk-478 i Sk-124).

* Tots els skarns presenten un cinquè front, representat per una segona paragènesi de quars +

calcita més ben desenvolupada que la primera. Aquesta segona paragènesi reemplaça incipientment a les paragènesis anteriors.

* Generalment els skarns estudiats presenten una zonació metasomàtica invertida, es a dir que els fronts més tardants es situen a les parts més externes del skarn. Com veurem més endavant, la disminució de volum que comporta la formació d'hedenbergita dona lloc a una porositat que permet la circulació dels fluids a través de l'hedenbergita per formar les següents zones a la part més externa.

* Als skarns estudiats, no ha estat observada la retrogradació de l'hedenbergita a actinolita. Tant sols en algun dels skarns s'ha observat molt localment, fines envolttes d'actinolita de poques micres al voltant d'alguns dels cristalls d'hedenbergita.

* Tots els skarns presenten les fases metàl·liques associades a la segona paragènesi de quarz + calcita.

* A tots els skarns estudiats, els sulfurs i la scheelita es troben associats a la segona paragènesi de quarz + calcita + clorita. A tots ells els sulfurs són minoritaris i es troben disseminats entre les diferents fases silicatades.

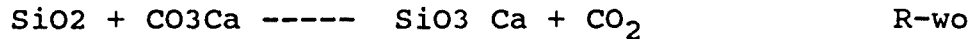
* En quan a la mineralogia metàl·lica podem remarcar la presència localitzada en alguns skarns de la paragènesi cosalita-galena-fase I (STeBi₂) junt amb la paragènesi d'arsenopirita-pirrotina-esfalerita-galena-calcopirita comun a tots.

8.4.3.- CONDICIONS DE FORMACIO

8.4.3.1.- L'ABSENCIA DE WOLLASTONITA.

En els skarns, es molt corrent que la zona més externa estigui constituïda per un primer front de la

SiO₂, el qual en els skarns càlcics, com es el cas que descrivim, reacciona per donar lloc a wollastonita segons la reacció:



Tal com ja hem vist anteriorment (capítol 8.2) aquesta reacció té lloc depenen de la temperatura, la pressió del fluid i la fugacitat de CO₂ d'aquest.

En els skarns la fracció molar de CO₂ pot variar d'una zona a un altra, com veurem més endavant solament ha estat possible realitzar l'estudi de les inclusions fluides en els quarsos de la segona paragènesi de quars + calcita del skarn Sk-478 passant de manifest una X_{CO2} molt baixa <0.02. La presència local d'idocrasa lligada als estadis incipients de la formació del granat, també és indicadora d'una fracció molar de CO₂ < 0.1 (Valley et al., 1985). L'estudi dels isòtops estables de C i O, ha passat de manifest fraccions molars de CO₂ properes a 0.01. Aquestes X_{CO2} baixes són habituals en els skarns (Einaudi et al., 1983).

L'absència de wollastonita a tots els skarns d'hedenbergita estudiats i l'evidència en alguns d'ells de paragènesi de quars + calcita anteriors als fronts calcosilicatats, ens limita la temperatura màxima de formació d'aquests skarns.

Així la temperatura màxima de formació dels skarns d'hedenbergita, calculada per fraccions de CO₂ compreses entre 0.1 a 0.01 és de 560 i 440 °C respectivament (Fig. 8.4.14). El càlculs s'han realitzat tal com es mostra en el capítol 8.2.

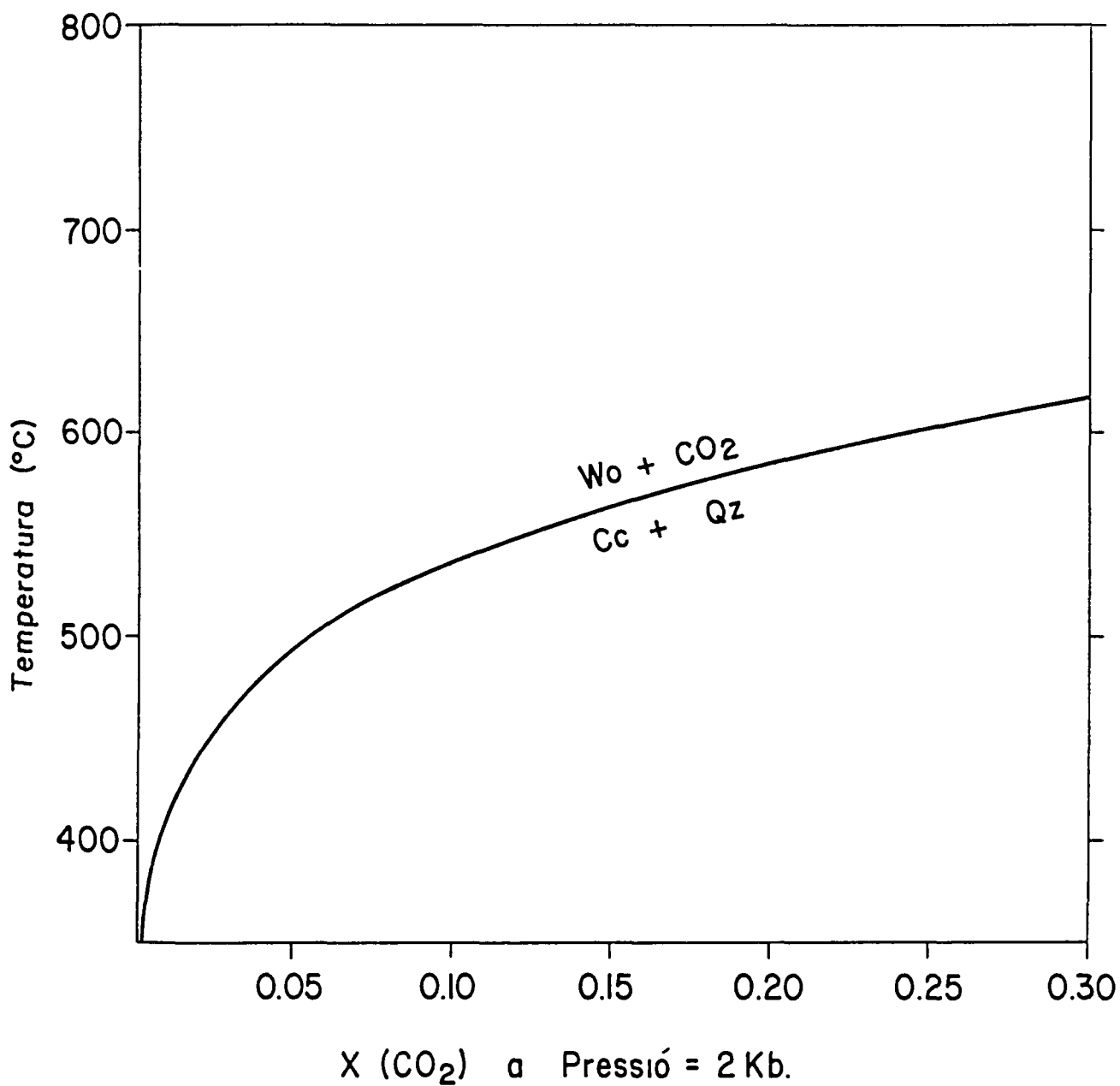


Fig. 8.4.14.- Diagrama P- X_{CO_2} , on es mostra la reacció quars + calcita = wollastonita. Calculat mitjançant dades de Harker and Tuttle (1956), Eugster and Wones (1962), Greenwood (1967) i Berman (1987).

8.4.3.2.- LA FORMACIO DE L'HEDENBERGITA.

Com que el front de la sílice no dona lloc a la formació de wollastonita, l'hedenbergita es forma sobre la calcita i en part probablement també a partir del quars de l'anterior front. La reacció que donaria lloc a la formació de l'hedenbergita seria:



Si en primer lloc assumim que tota la sílice que interve en la reacció es aportada pel fluid en solució, aleshores aquesta reacció implicaria una disminució de volum de la roca:

$$AV^\circ = A^\circ\text{Hd} - A^\circ\text{Cc} = - 7.77$$

si pel contrari, part de la sílice que intervé en la reacció es en part en forma de quars (front anterior de la sílice), tindrem que la disminució de volum encara es més marcada. Per exemple si la sílice en forma de quars interve en un 10% tindrem:

$$AV^\circ = A^\circ\text{Hd} - (A^\circ\text{Cc} + 0.1 * A^\circ\text{Q}) = - 10.5$$

Per tant quant més sílice en forma de quars intervingui a la reacció més disminuirà el volum de la roca.

Aquesta disminució de volum explica l'elevada porositat existent a la zona de l'hedenbergita, la qual facilita la circulació dels fluids metasòmatics a través d'ella fins el marbre. Motiu pel qual els skarns d'hedenbergita macroscòpicament presenten la zonació metasomàtica aparentment invertida.

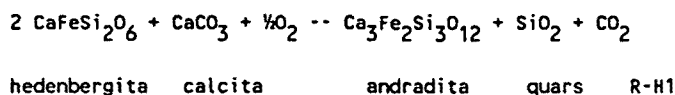
8.4.3.3.- L'ANDRATITITZACIO DE L'HEDENBERGITA.

Localment s'ha observat la transformació incipient de l'hedenbergita en andradita (Foto 8.4.4), aquesta

andradita sovint presenta nombroses inclusions de cristalls aciculars de calcita. La andraditització de l'hedenbergita ha estat observada per diversos autors en skarns fèrrics (Kurshakova, 1963; Kurshakova, 1971; Vladimirov, 1958; Yakovleva, 1963).

Tal com ja hem vist al capítol 8.3, l'equilibri local entre l'hedenbergita i l'andradita, ens permet estimar les condicions de fugacitat d'oxigen en aquest estadi de formació del skarn.

La reacció que dona lloc a l'andraditització de l'hedenbergita en el nostre cas és:



Aquesta reacció ja fou estudiada per Soler (1977, 80) al skarn de Salau. Guy (1988) estudia la variació de la f_{O_2} d'aquesta reacció segons l'activitat dels components i la fugacitat de CO_2 .

A l'igual que en el capítol 8.3, hem calculat la f_{O_2} a diferents temperatures i fraccions molars de CO_2 de 0.01 i 0.1, per les activitats de l'hedenbergita i andradita. Les activitats s'han obtingut a partir de les anàlisis a la microsonda electrònica d'una hedenbergita transformada parcialment en andradita (anàlisis nº 413a11546-granat, 413a1535-piroxè, situats a l'annex 4). La AG de l'hedenbergita i l'andradita s'han obtingut de Soler (1977), les del quars i la calcita de Robie et al. (1976). Els resultats és mostren en una gràfica f_{O_2} -T a la Figura 8.4.15. En aquesta hom pot observar que la f_{O_2} d'aquesta reacció per les activitats de hedenbergita i andradita trobades ($a_{\text{And}}=0.87$ i $a_{\text{Hed}}=0.77$) i $X_{\text{CO}_2} < 0.1$, és situa pròxima al tampó quars-fayalita-magnetita, marcant una evolució del fluid cap a condicions més oxidants.

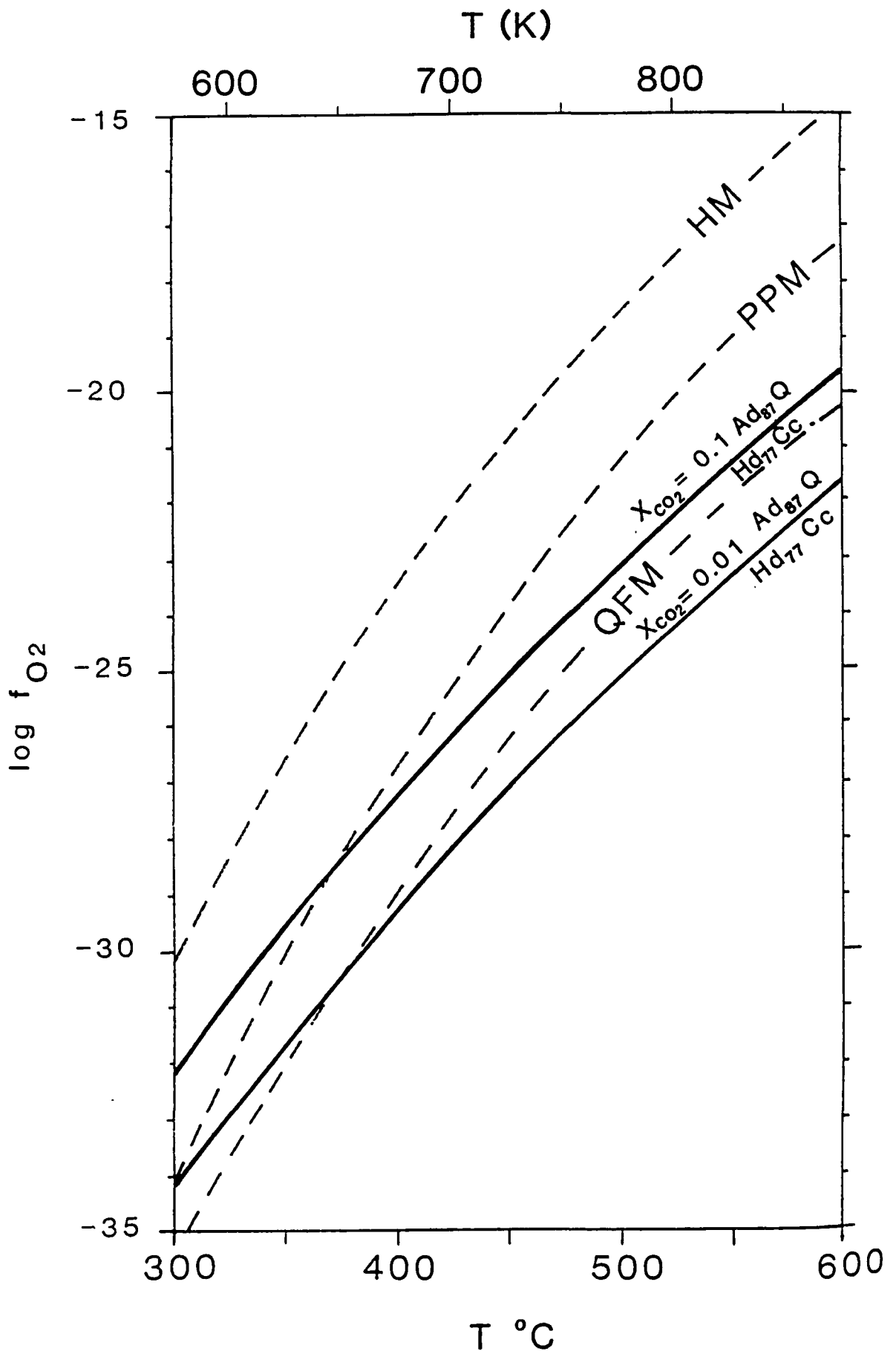


Fig. 8.4.15.- Diagrama f_{O_2} - T , on es mostra les condicions de la reacció d'andraditització de l'hedenbergita, per les activitats dels anteriors minerals presents en els skarns d'hedenbergita i fraccions molars de CO_2 compreses entre 0.01 i 0.1. Els càlculs s'han realitzat mitjançant dades de Robie et al. (1976) i Soler (1977).

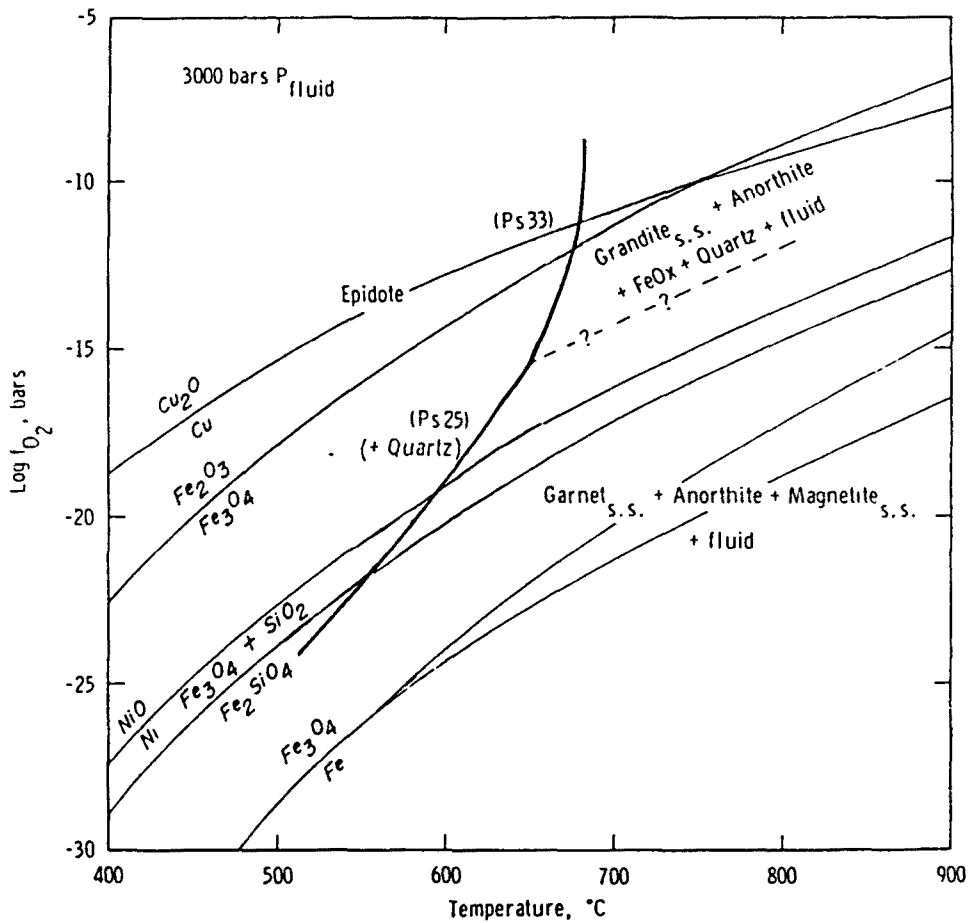


Fig. 8.4.16.- Diagrama $\log f_{O_2}$ -T, on es mostra el camp d'estabilitat d'una epidota de composició $Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}(OH)$ en excés d'aigua a 3 Kbars. Segons Liou (1973).

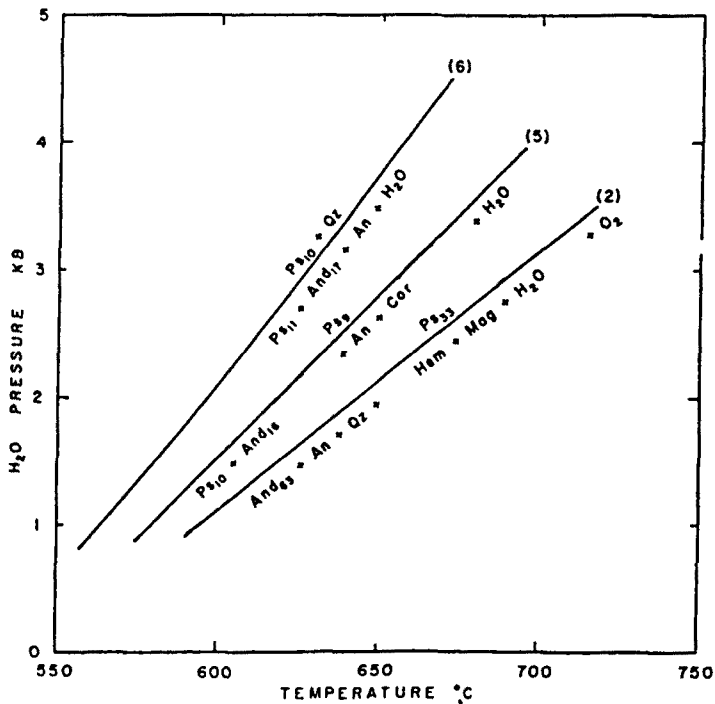


Fig. 8.4.17.- Diagrama P-T, on es mostra l'estabilitat d'epidotes de diferents composicions. Segons Holdaway (1972).

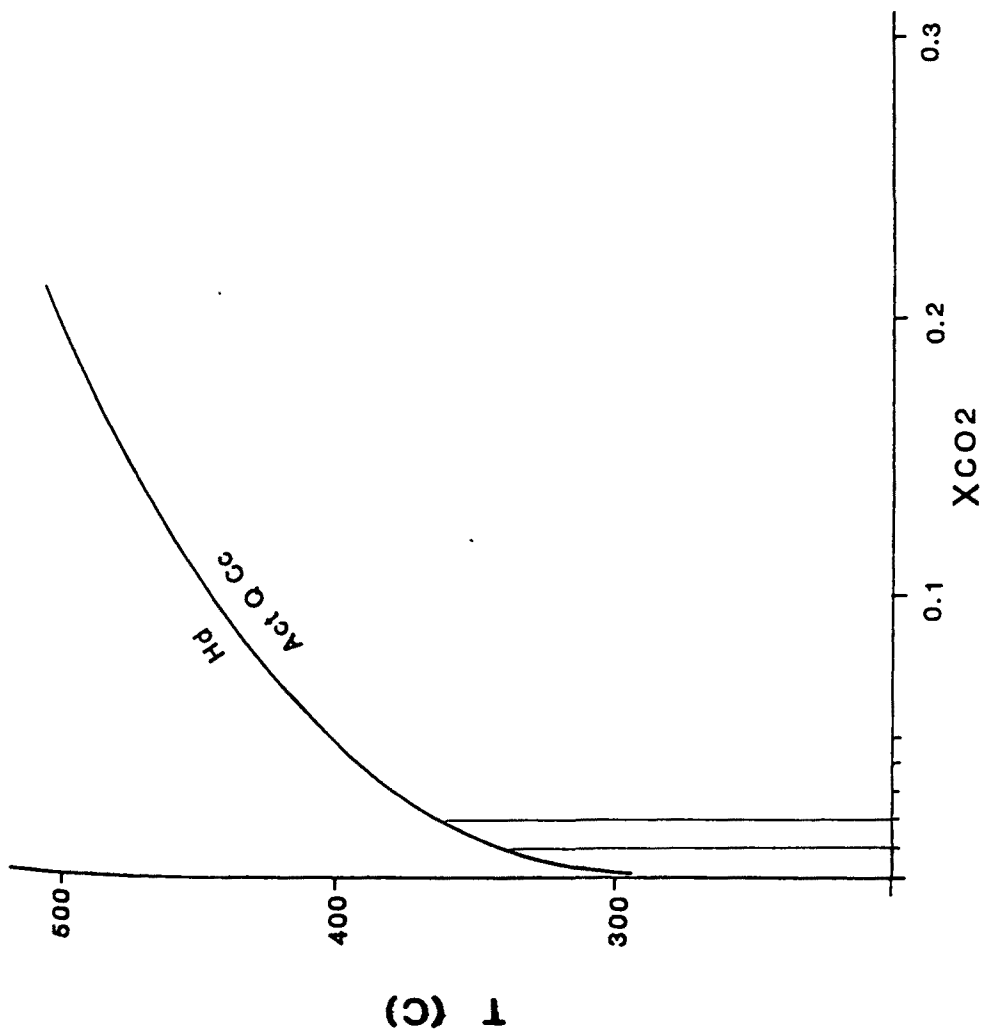


Fig. 8.4.18.- Diagrama T-XCO₂, on es mostra la reacció de retrogradació de l'hedenbergita a actinolita + quars + calcita. Calculada segons dades de Shoji (1980) i Berman (1987).

paragènesi de quars + calcita era < 0.02 . Per una X_{CO_2} compressa entre 0.01 i 0.02, la temperatura de retrogradació de l'hedenbergita a actinolita té lloc entre 330 i 350 °C respectivament (Shoji, 1980).

8.4.3.6.- TERMOQUIMICA DE LES CLORITES.

En el skarn Sk-413, han estat diferenciades dues clorites: una clorita I lligada a la paragènesi quars + calcita (II) (Foto 8.4.10), i una clorita II lleugerament més tardana que reemplaça al quars i calcita (II) (Foto 8.4.6), totes dues clorites es troben associades a la mineralització metàl·lica. La primera clorita és caracteritzada per presentar-se en agregats de gra fi entre els cristalls de calcita i quars, mentre que la segona és caracteritzada per presentar-se en agregats radials reemplaçant a la calcita i el quars.

S'ha realitzat primerament l'espectre Mösbauer de la clorita I, lligada a la paragènesi Quars + calcita tardana del skarn Sk-413. Les mesures s'ha realitzat a temperatura ambient amb equipament convencional. L'espectre ha estat ajustat assumint dos estats d'oxidació del ferro:

1 Fe^{+3} , amb els paràmetres (isomer shift [IS] ~ 0.35 mm/s, quadropolar splitting [QS] ~ 0.86 mm/s la qual cosa ens indica una coordinació octaèdrica, amb una amplada de línia de 0.63 mm/s.

2 Fe^{+2} , amb paràmetres molt estables, [IS] ~ 1.10 mm/s, [QS] ~ 2.60 mm/s, la qual cosa també ens indica una coordinació octaèdrica, amb una amplada de línia molt estreta (0.40 mm/s).

Aquests resultats estan d'acord amb les dades de clorites de la literatura (Coey et al., 1974; Blauoum

642/5

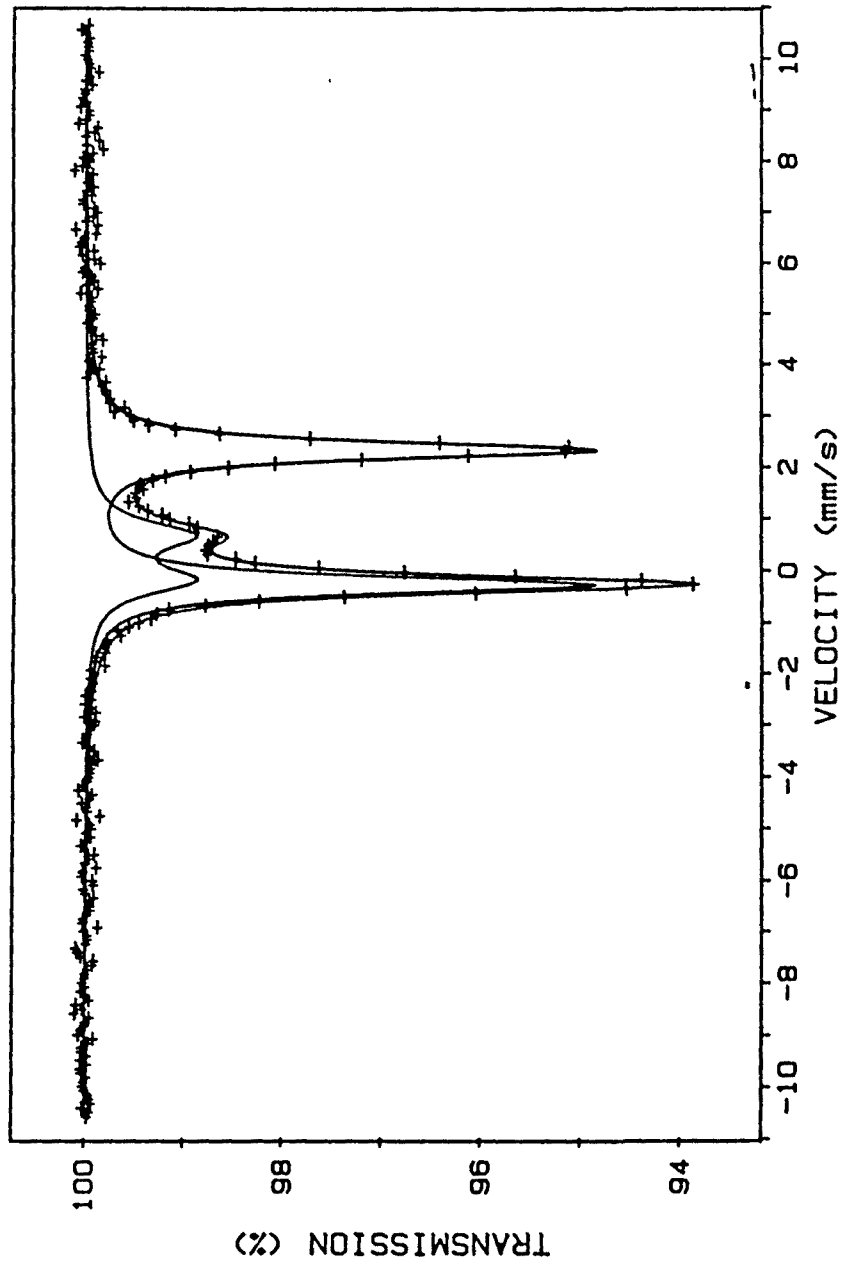


Fig. 8.4.19.- Espectre msbauer de la clorita I del skarn Sk-413.

et al., 1980), així com amb les dades de clorites dels skarns d'arsenopirita (capítol 8.6).

Tots els àtoms de Fe, ja siguin de Fe⁺² o Fe⁺³, és situen en coordinació octaèdrica, no s'ha detectat Fe⁺³ en posició tetraèdrica (Fig. 8.4.19). La relació $Fe^{+3}/(Fe^{+3}+Fe^{+2}) = 0.239$ (p1), resultat molt semblant al de les clorites dels skarns d'arsenopirita (capítol 8.6).

Els càlculs termodinàmics s'han realitzat en base al model de sis components en solució sòlida (Walshe, 1986), amb algunes modificacions en la fracció molar i activitat d'alguns components, principalment basades en la no existència de Fe⁺³ en posició tetraèdrica. A una temperatura concreta la fugacitat d'oxigen del fluid pot ser calculada assumint l'equilibri entre els components amb Fe⁺² i Fe⁺³ utilitzant les anàlisis químiques i la relació $Fe^{+3}/(Fe^{+2}+Fe^{+3})$. La fugacitat de sofre del fluid ha estat calculada assumint l'equilibri entre els components amb Fe⁺² i el sulfur de ferro. Els càlculs detallats es poden observar al capítol 8.6.

Els resultats obtinguts per les clorites del skarn Sk-413 són perfectament coherents amb la fugacitat de sofre deduida per la coexistència de l'associació de sulfurs (Fig. 8.4.20). El $\log f_{O_2}$ de les clorites del skarn Sk-126 es projecta per sota del tampó PPM, mentre que el de la clorita I del Skarn 413 projecta entre el tampó pirita-pirrotina-magnetita (PPM) i el QFM i el de la clorita II del mateix skarn sobre el tampó quars-fayalita-magnetita (QFM). Aquesta evolució del fluid cap a condicions més reduïdes, ens permet apuntar que la clorita del skarn Sk-126, podria correspondre a una clorita lleugerament anterior a la clorita I del skarn Sk-413. Fet per altra banda, molt probable si tenim en compte, que durant la formació de l'andradita el fluid

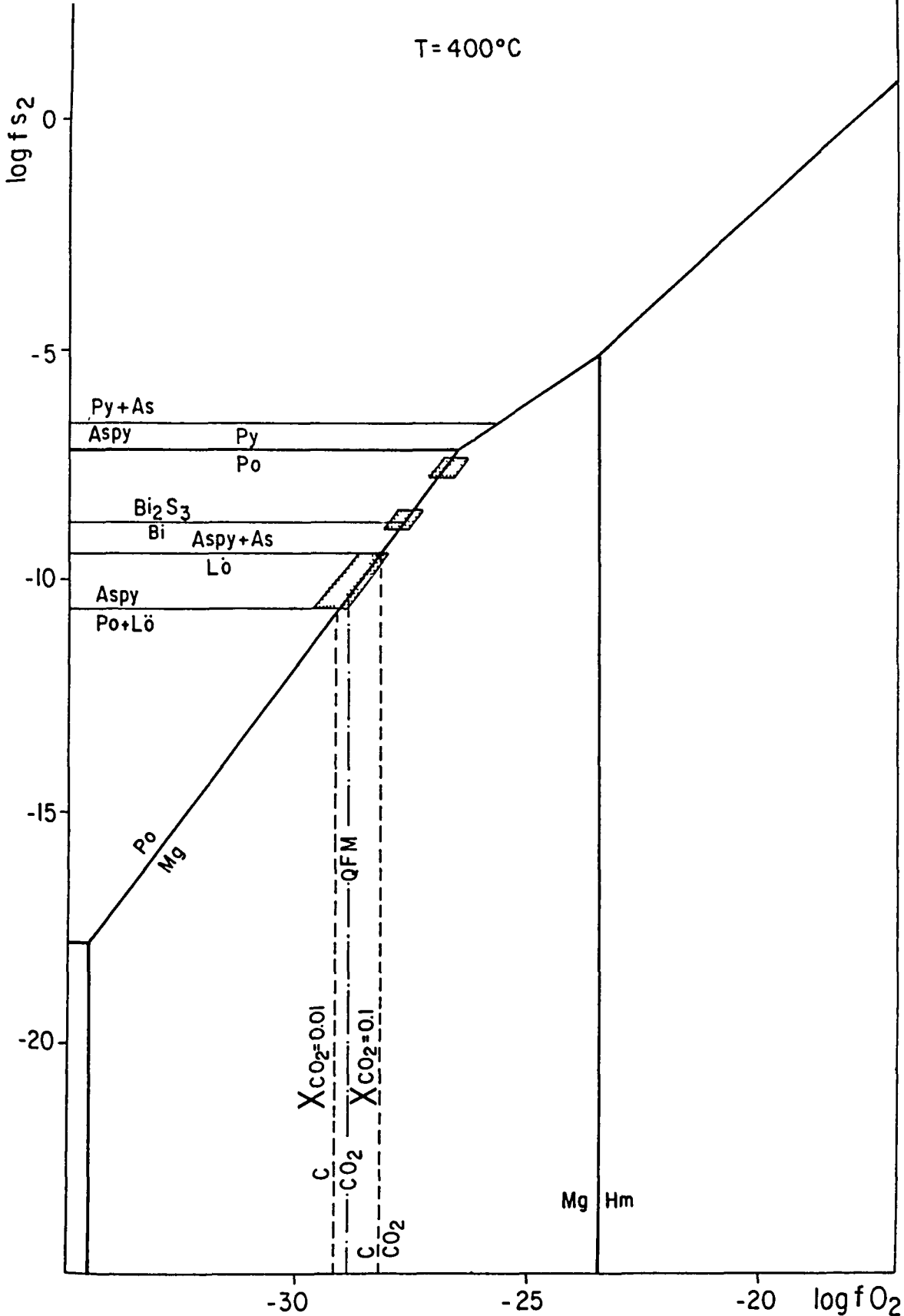


Fig. 8.4.20.- Diagrama $\log f_{S_2}$ - $\log f_{O_2}$ de les espècies de ferro, on s'han projectat les dades de fugacitat d'oxigen i sofre calculades a partir dels càlculs termoquímics de les clorites realitzats segons el sistema de sis components de Walshe (1986). Observeu que la clorita II del skarn Sk-413, plota en condicions lleugerament més reduïdes que la clorita I del mateix skarn, mentre que les clorites del skarn Sk-124 ploten lleugerament per sota del també pirita-pirrotina-magnetita.

evoluciona cap a f_{O_2} creixent per sobre del tampó QFM. Això suggereix que la solució responsable de la diposició dels sulfurs evoluciona al llarg de la formació del skarn des de solucions situades lleugerament per sota del tampó P.P.M cap a el Q.F.M.

8.4.3.7.- EL PH DE LA SOLUCIO MINERALITZANT.

La presència de moscovita junt amb feldspat potàssic en la part més interna del skarn, associada als sulfurs, es indicadora del pH de la solució mineralitzant. Així mitjançant les dades de Montoya i Henley (1975), per una temperatura de 400 °C hom pot deduir un pH proper a 5. La solubilitat de la calcita (Helgeson, 1969), també present amb l'associació de sulfurs indica un pH similar.

8.4.3.8.- INCLUSIONS FLUIDES.

S'ha assajat de trobar inclusions fluides a les diferents fases minerals dels skarns però tant l'andradita estannífera com l'hedenbergita no són prou transparents, i el quars de la primera paragènesi de quars + calcita es de grà massa fi. El quars de la segona paragènesi quars + calcita, també presenta nombrosos problemes de transparència al presentar nombroses inclusions aciculars de calcita, malgrat tot en aquesta paragènesi ha estat possible realitzar un estudi de microtermometria.

Les inclusions és troben formant grups alineats discontinuus que travessen les vores de grà dels cristalls de quars, i que deuen ser considerades testimonis d'un fluid posterior a la cristal·lització de la paragènesi de quars + calcita. Aquest últim mineral també presenta abundants inclusions fluides de formes geomètriques aliniades segons plans. En el quars de la paragènesi quars + calcita tardana, s'han observat inclusions bifàsiques (liquid + vapor a 25

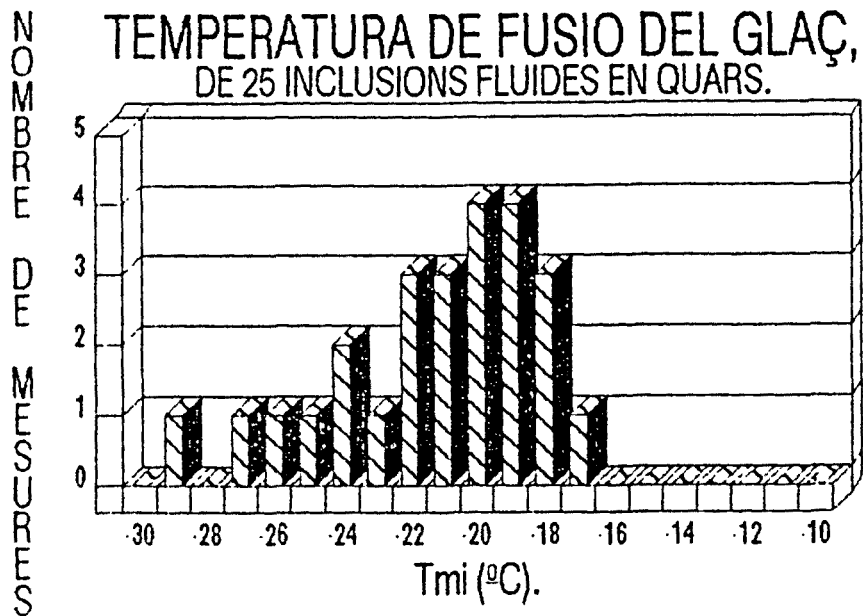


Fig. 8.4.21.- Diagrama on es mostren les salinitats calculades a partir de l'estudi de les inclusions fluides del quars de la paragènesi quars + calcita (II) associada als sulfurs del skarn Sk-413.

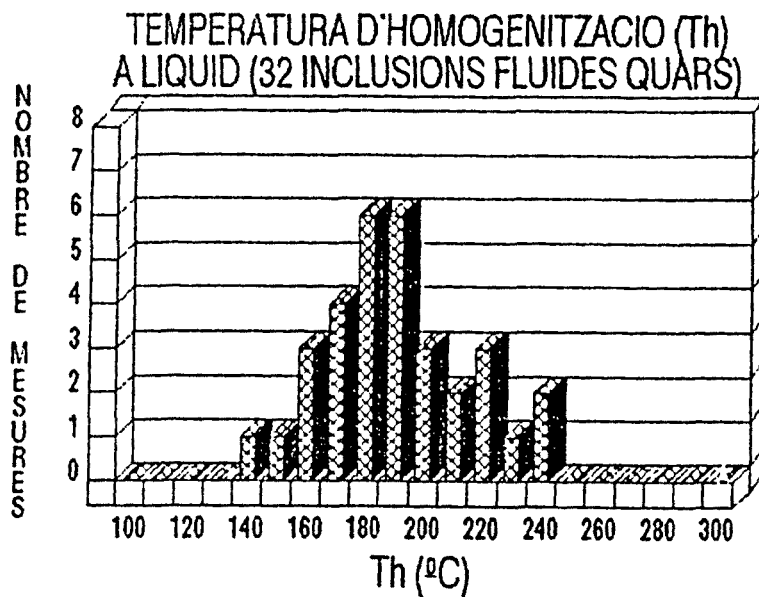


Fig. 8.4.22.- Diagrama on es mostren les temperatures d'homogenització de les inclusions fluides del quars de la paragènesi quars + calcita (II) associada als sulfurs del skarn Sk-413.

°C), de mida compressa entre 5 i 50 Å, de morfologia irregular amb nombroses formes dentades que evidencien recristal·lització. La relació líquid-vapor es molt variable, degut també sens dubte a la recristal·lització de l'hoste, el que dificulta la interpretació de les temperatures d'homogenització. Unicament s'han considerat aptes unes 30 inclusions en el quarz. Atès que la solubilitat de la calcita li permet una fàcil recristal·lització a temperatures menors que la d'atrapada, no hem realitzat mesures microtermomètriques en aquest mineral encara que algunes mesures de crioscòpia indiquen salinitats molt properes a les mesurades en el quarz, el que suggereix que podrien ser el testimoni del mateix fluid.

Microtermometria.

Les mesures s'han portat a terme amb una platina Chaixmeca. Després de la ultracongelació de les inclusions a -100° , els primers canvis de fase s'han observat ocasionalment en deu inclusions: la coalescència dels microcristalls de sòlid s'han interpretat com la fusió del primer sòlid o temperatura eutèctica (Te) del sistema. Temperatures eutèctiques entre -64 i -54° C evidencien la presència d'un sistema polisali complex ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{KCl} + \dots$) d'acord amb Crawford (1981).

No s'han observat fusions d'hidrats de sals, i el següent canvi de fase enregistrat correspon a la fusió del glaç (Tmi). Existeix dispersió de valors però la majoria de valors s'agrupen al voltant de $-19.5 \pm 2.5^{\circ}$ C que correspon a una salinitat de $22.3 \pm 2\%$ en pes de NaCl ($4.9 \pm M$ NaCl) (Fig. 8.4.21).

En cap inclusió s'han observat evidències d'existència de CO_2 : canvis de fase al voltant de -56.5° C; existència de clatrat ($\text{CO}_2 \cdot 4.74 \text{H}_2\text{O}$); dues fases de

CO₂ a T < 31.1 °C. S'ha suposat un sistema salí simplificat NaCl-H₂O. El errors derivats d'aquesta assumpció estan compressos en la gama de dispersió de les mesures, principalment si l'altra sal en solució és CaCl₂, com és comú en molts ambients metamòrfics (Crawford, 1981; Roedder, 1984).

Les temperatures d'homogenització (T_m) mostren una dispersió de 100 °C (Fig. 8.4.22), la manca de correlació entre la T_m i la T_h (Fig. 8.4.23) suggereix que aquesta dispersió evidencia fenòmens de recristal·lització que han afectat al quars posteriorment a l'atrapada dels fluids i que han modificat llur densitat, en lloc de suposar fluids inicialment diferents. Més del 60 % dels valors estan compresos al voltant de 190 ± 20 °C (Fig. 8.4.22).

D'acord amb les dades anteriors, les correccions de pressió s'han realitzat a partir d'una inclusió mitjana de un volum molar de 20.1 (± 0.3) cc/mol (Fig. 8.4.21). La isocora corresponent (Fig. 8.4.24) s'ha calculat a partir de les dades de Potter i Brown (1977). Per una pressió de confinament de 2 Kbars (veure capítol 6), correspon una temperatura real d'atrapada per aquests fluids de 380 ± 30 °C.

Segons la textura de les inclusions, el fluid fou atrapat en un procés posterior a la cristal·lització del quars i calcita, probablement durant el refredament del sistema.

8.4.3.9.- GEOTERMOMETRIA DE L'ARSENOPIRITA.

S'ha analitzat l'arsenopirita dels skarns Sk-9, Sk-413 i Sk-478 mitjançant un EDAX amb les mateixes condicions i patrons que és descriuen en els skarns d'arsenopirita (capítol 8.6). L'arsenopirita no presenta continguts apreciables de Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe es situa dins la variació de 33 p

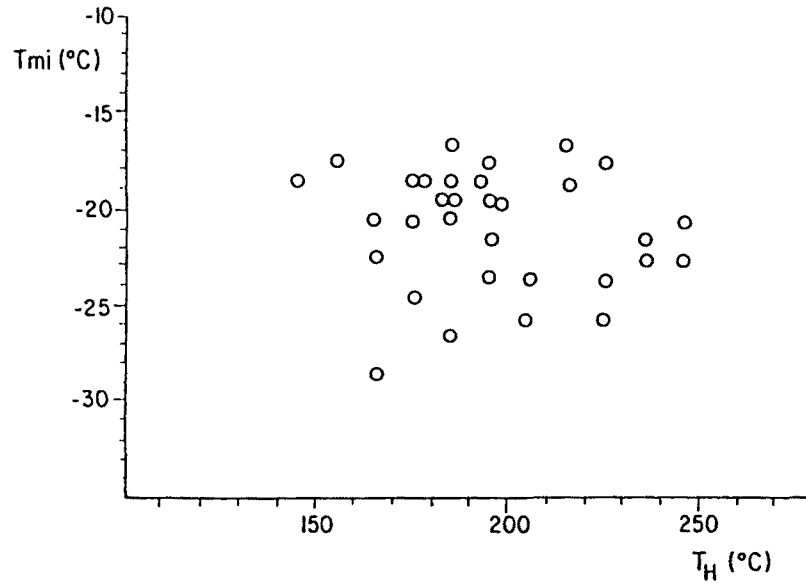


Fig. 8.4.23.- Diagrama temperatura de fusió del glaç (T_{mi}) - temperatura d'homogenització (T_H) de les inclusions fluides del quarz de la paragènesi quarz + calcita (II) associada als sulfurs del skarn SK-413. observeu la manca de correlació.

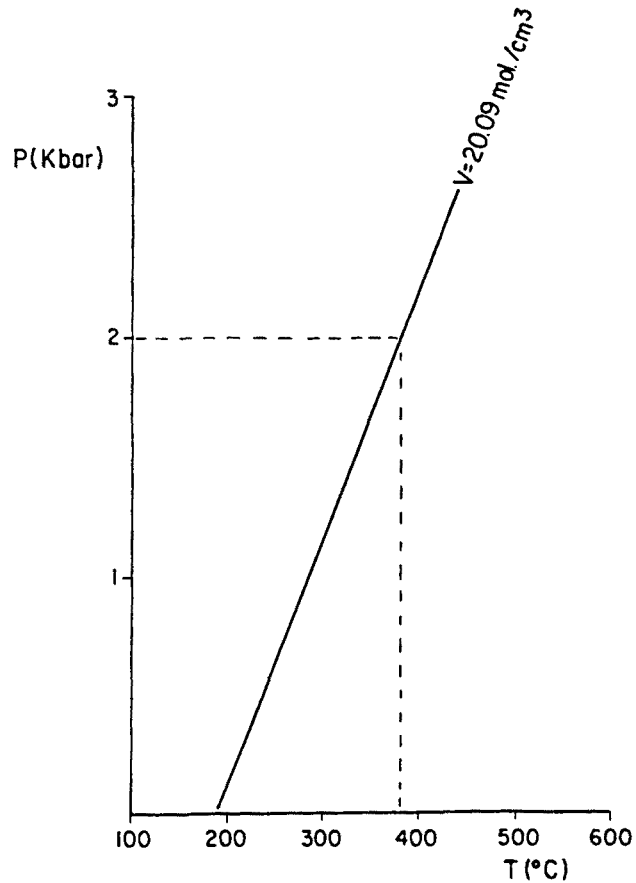


Fig. 8.4.24.- Diagrama P-T, on es mostra la temperatura real d'atrapada dels fluids a $380 \pm 30^\circ C$.

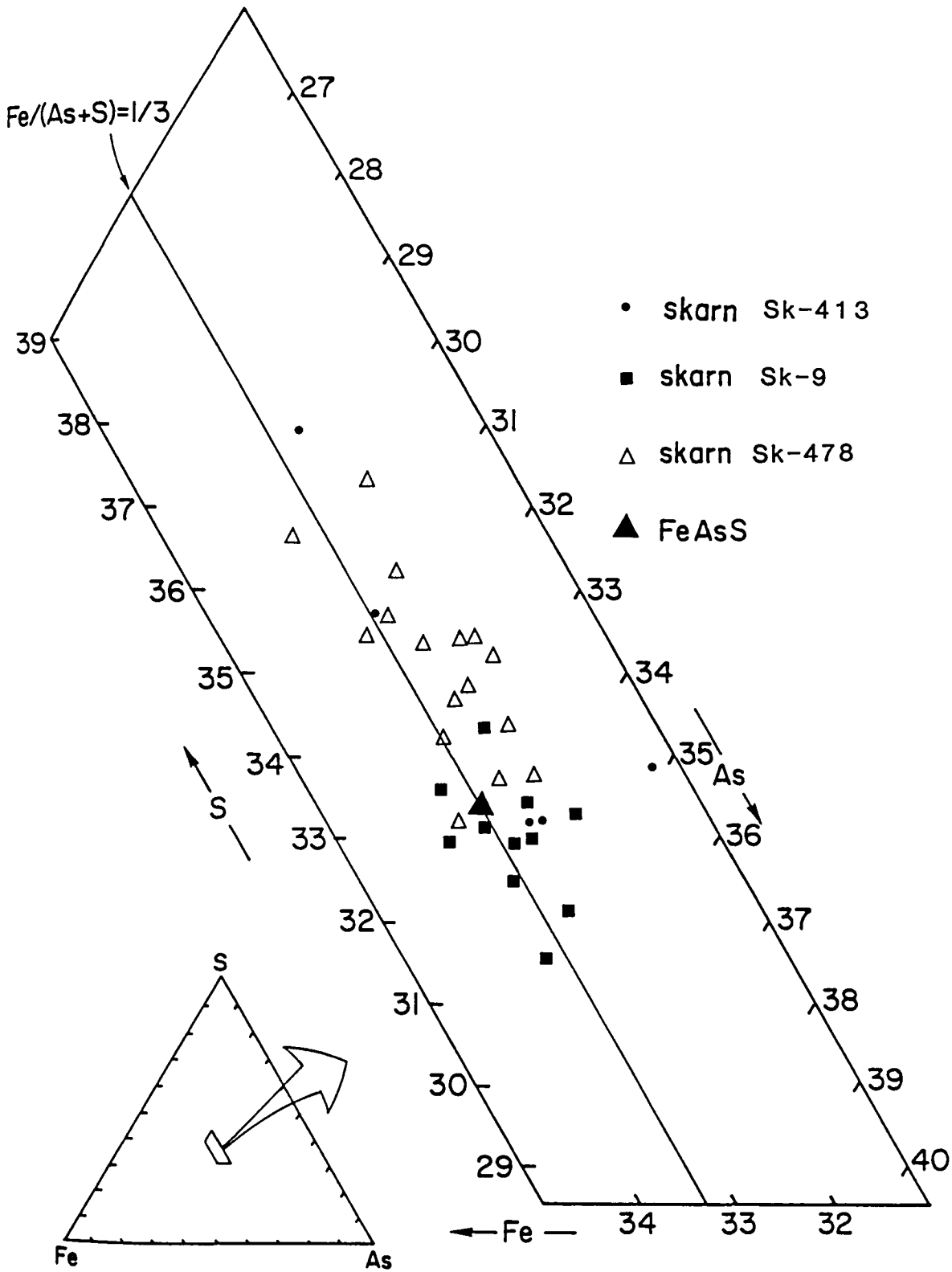
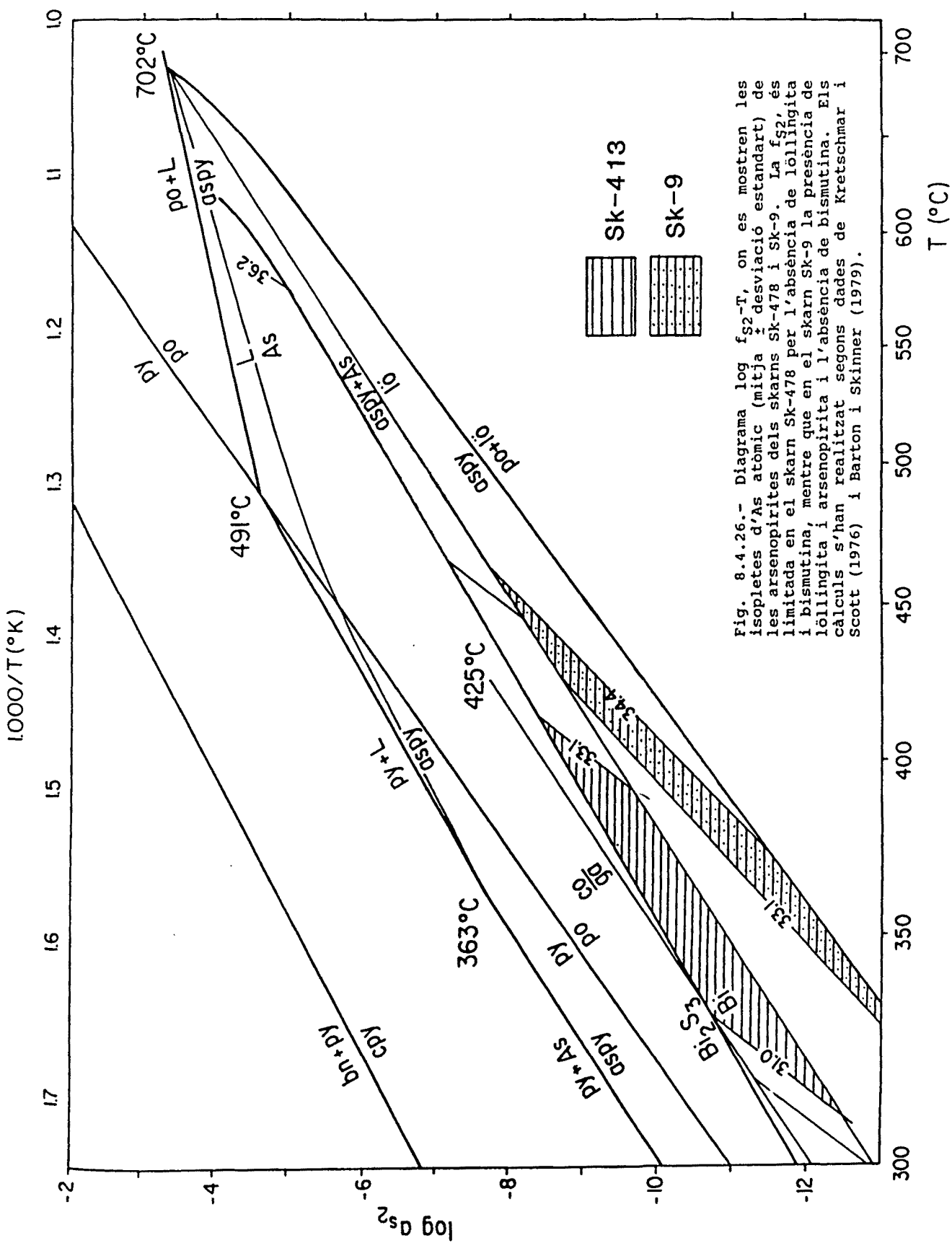


Fig. 8.4.25.- Diagrama triangular on es mostra la composició de les arsenopirites dels skarns d'hedenbergita.

1 % atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar i Scott, 1976). A la Figura 8.4.25 es mostra la projecció de les anàlisis en un diagrama triangular S-As-Fe atòmic, en ell es pot observar una zonació dels cristalls d'arsenopirita del skarn 413, els quals passen de composicions amb un 34.3 % atòmic d'As en el nucli, a continguts d'un 29.5 % a la vora del cristall. Per contra l'arsenopirita del skarn 478 presenta zonacions més moderades, amb continguts d'As en nucli de 32.8 % i 30.2 % a la vora.

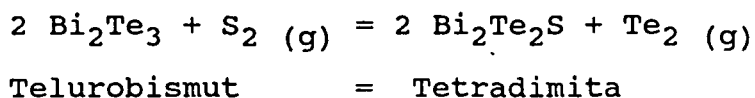
La relació AS/S de l'arsenopirita en equilibri amb altres fases del sistema As-S-Fe ha estat experimentalment comprovat que depen de la temperatura i de l'activitat de sofre (Kretschmar and Scott, 1976). A una pressió de 2 Kbars la reacció d'equilibri pot augmentar per sota de 10 °C (Sharp i al., 1985), quedant dins del rang d'error de les anàlisis. Les isopletes d'As atòmic (mitja \pm desviació estandard) per els dos skarns s'han projectat en un diagrama f_{S_2}/T (Fig 8.4.26). En els skarns (Sk-413 i Sk-478) el camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve limitat per l'absència de löllingita i bismutina. L'amplia variació de la relació As/S del skarn Sk-413, pot ésser deguda a una variació de la solució mineralitzant cap a temperatures més baixes o activitat de sofre més alta. Aquesta primera possibilitat es inconsistent si tenim en compte que és dona en un mateix cristall, per la qual cosa el sistema evolucionaria amb augment progressiu de l'activitat del sofre. L'evolució del skarn Sk-9 des de löllingita a arsenopirita es indicadora d'una evolució de la solució mineralitzant en el mateix sentit. En el skarn Sk-478, la variació de la relació As/S es més petita i el rang de temperatures per tant també més petit. En aquest skarn la presència de cosalita, es compatible amb l'anterior



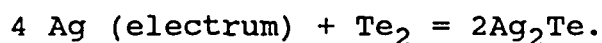
rang de temperatures, ja que aquest mineral es estable a temperatures inferiors a 425 °C (Craig i Barton, 1973).

8.4.3.10.- LA PRESENCIA DE FASES DE S-TE-BI-PB.

La presència de sulfo-telururs és característica de relacions f_{S_2}/f_{Te_2} altes, ja que representen reaccions tals com:



La presència d'or amb continguts en Ag, limita la f_{Te_2} mitjançant la reacció:



Per una composició de l'electrum d'un 40 % atòmic d'argent, a una temperatura de 400 °C l'anterior reacció té lloc a $\log f_{Te_2} = -9.25$. Aquesta fugacitat de telur és coherent amb la presència en equilibri de bismut natiu, esfalerita, calcopirita, pirrotina, galena i sulfotelururs de bismut, així com amb l'absència de TePb, Bi_2Te , TeZn (Fig. 8.4.27).

8.4.3.11.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE SOFRE.

Han estat analitzades dues galenes i una esfalerita dels skarns Sk-413 i Sk-478. Les anàlisis s'han realitzat en presència de Cu O i Cu metall per tal d'evitar la formació de SO_3 i llur corresponent fraccionament. El SO_2 recollit ha estat analitzat mitjançant un espectrometre de masses "Nuclide - 60-6" del departament de Geologia i Geofísica de la Universitat de Yale (U.S.A.).

Els resultats de les anàlisis es troben a la Taula 8.4.1.

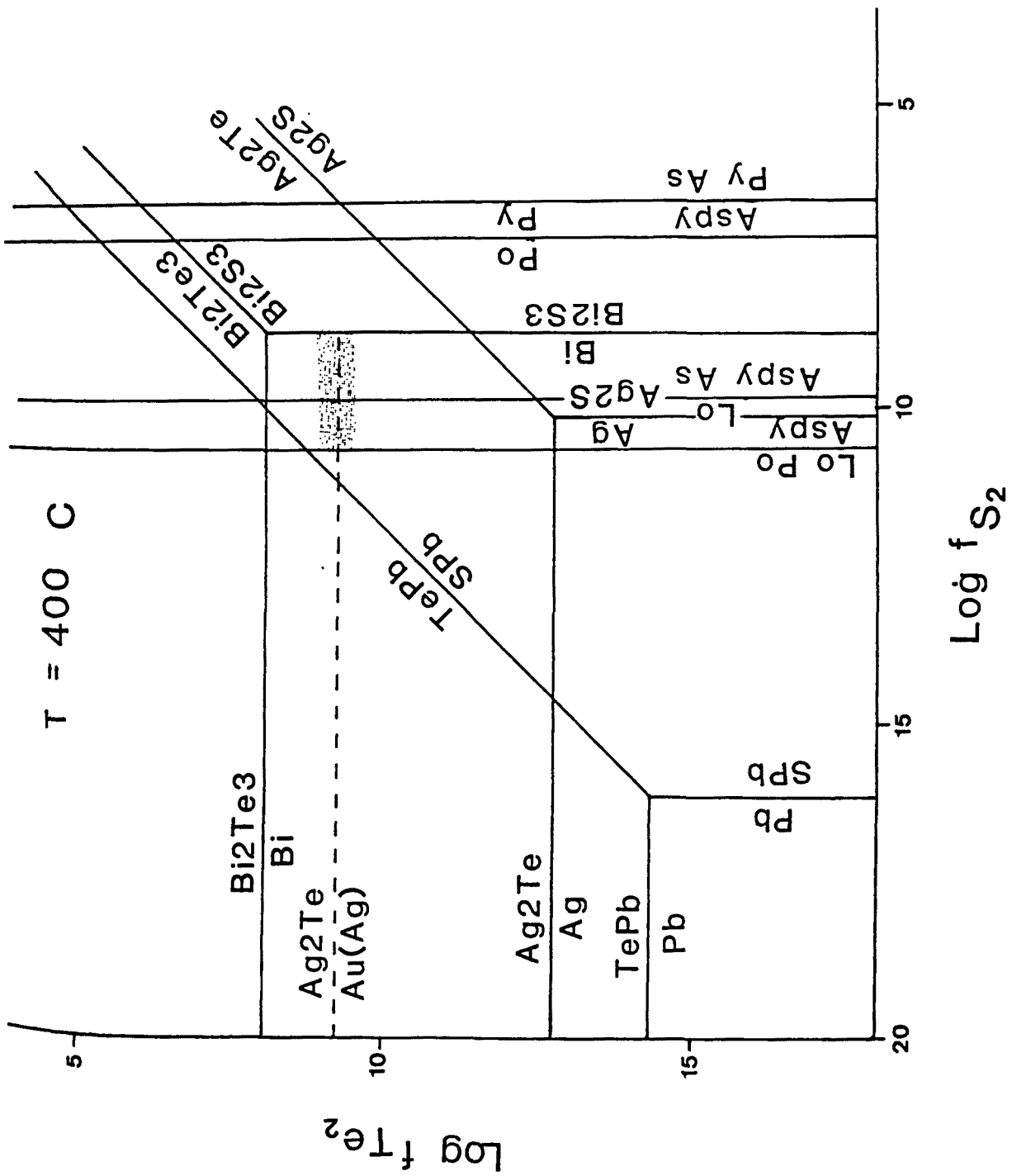


Fig. 8.4.27.- Diagrama $\log f_{\text{Te}_2} - \log f_{\text{S}_2}$. Els càlculs s'han realitzat a partir de dades d' Afifi (1988).

TAULA 8.4.1

MOSTRA	Skarn	
187 D	Sk-413	$\delta^{34} S_{ga} = 5.1 \%$
478 b _{ga}	Sk-478	$\delta^{34} S_{ga} = 6.1 \%$
478 b _{sp}	Sk-478	$\delta^{34} S_{sp} = 7.5 \%$

A) EL GEOTERMOMETRE ISOTOPIC GALENA - ESFALERITA.

L'esfalerita i la galena dels skarn Sk-478 han estat mostrejades en contacte, la qual cosa ens permet calcular el geotermòmetre isotòpic esfalerita - galena (Ohmoto i Rye, 1969). Segons aquests autors:

$$\text{Temperatura} = \frac{(0.85 \pm 0.03) * 10^3}{A^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{on: } A = \delta^{34} S_{sp} - \delta^{34} S_{ga} = 7.5 - 6.1 = 1.4$$

$$T = \frac{(0.85 \pm 0.03) * 10^3}{1.18} =$$

$$A) \quad T = \frac{820}{1.18} = 695 \text{ } ^\circ\text{K} = 422 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$B) \quad T = \frac{880}{1.18} = 746 \text{ } ^\circ\text{K} = 473 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Per tant la temperatura de formació dels sulfurs trobada és de $435 \pm 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

B) LA $\delta^{34} S_{IS(H_2S)}$ DEL FLUID MINERALITZANT.

Tenint en compte que el fraccionament isotòpic de l'esfalerita i la pirrotina amb el sulfhídric de la

solució mineralitzant es aproximadament el mateix (Ohmoto, 1972), podem assumir que la $\delta^{34} S_{sp} \sim \delta^{34} S_{po} \sim \delta^{34} S_{\pm S}$. Així, sabem que la composició isotòpica del sofre de la solució mineralitzant en forma de sulfhídric era $\delta^{34} S_{\pm S}(H_2S) \sim 7.5 \text{ ‰}$. Valor lleugerament alt per un sofre suposadament magmàtic, més endavant, al capítol 8.9 tornarem sobre aquesta qüestió.

A manera de comprovació també podem calcular també la $\delta^{34} S_{\pm S}(H_2S)$ a partir del fraccionament de la galena amb el sulfhídric de la solució mineralitzant:

$$10^3 \ln \alpha_{ga-H_2S} = \frac{(-0.63 \pm 0.05)}{T^2} * 10^6$$

Sabem que la temperatura és de $435 \pm 25^\circ C \sim 708 \text{ }^\circ K$

$$A) \quad 10^3 \ln \alpha_{ga-H_2S} = \frac{(-0.63 + 0.05)}{708^2} * 10^6 = -1.2$$

$$B) \quad 10^3 \ln \alpha_{ga-H_2S} = \frac{(-0.63 - 0.05)}{708^2} * 10^6 = -1.4$$

Per tant $10^3 \ln \alpha_{ga-H_2S} \sim -1.3$

$$10^3 \ln \alpha_{ga-H_2S} = \delta^{34} S_{ga} - \delta^{34} S_{H_2S} = -1.3$$

$$\delta^{34} S_{H_2S} = \delta^{34} S_{ga} + 1.3 = 6.1 + 1.3 \sim 7.4 \text{ ‰}$$

D'on s'observa que les dades anàlitiques per els diferents sulfurs són coherents entre elles.

8.4.3.12.-ELS ISOTOPS ESTABLES DE CARBONI I OXIGEN.

S'han analitzat sistemàticament els marbres de l'encaixant del skarn Sk-413, així com les diferents calcites observades en aquest. La situació de les

TAULA N° 8-III

COMPOSICIO ISOTOPICA DE LES CALCITES
DELS SKARNS D'HEDEMBERGITA.

SKARN	MOSTRA	d ¹³ C (‰)	d ¹⁸ O (‰)
Sk-413	187-d1	-12.2	10.3
SK-413	187-d2	0.7	14.9
Sk-413	Hd-1a	-3.2	11.1
Sk-413	Hd-1b	-1.1	11.7
Sk-413	Hd-1c	-1.7	12.2
Sk-413	Hd-2a	-0.6	18.2
Sk-413	Hd-2b	-0.4	18.3
Sk-413	Hd-3	1.4	20.5

MOSTRADESCRIPCIO

- 187-d1 - Calcita de la segon paragènesi Q + Cc (veure text)
- 187-d2 - Marbre al contacte immediat al skarn
- Hd-1a - Calcita de la segona paragènesi C1 + Ca (veure text)
- Hd-1b - Calcita de gra groller (>5mm) situada al contacte amb el marbre
- Hd-1c - Marbre immediat a la mostra
- Hd-2a - Marbre situat a 5 m del skarn
- Hd-2b - Calcita filoniana situada a 5 m del skarn
- Hd-3 - Marbre a 15 m del skarn

SITUACIO DE LES MOSTRES DEL SKARN SK-413.

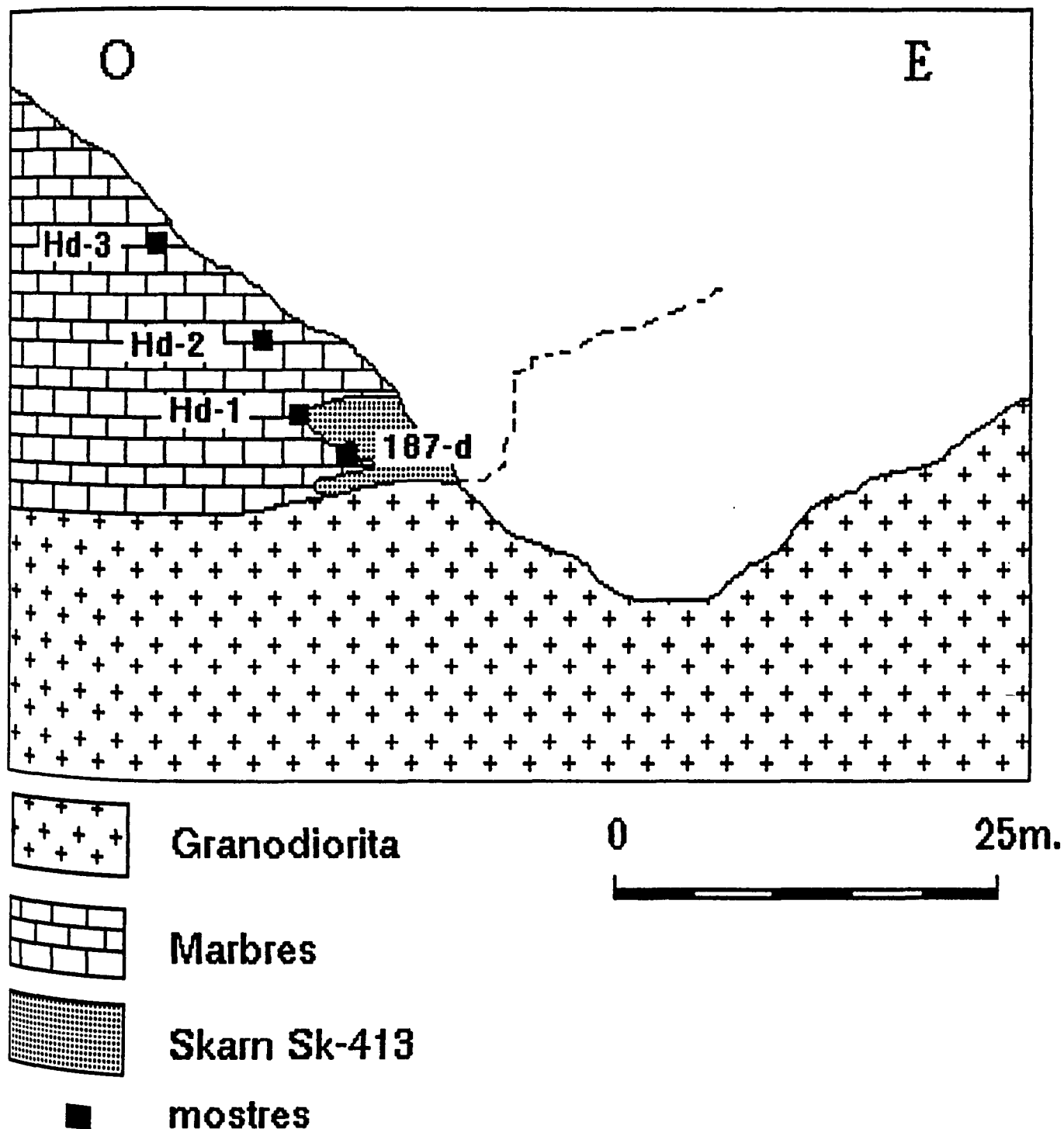


Fig. 8.4.28.- Situació de les anàlisis isotòpiques de C i O. Per més detall vegeu la Figura 8.4.29.

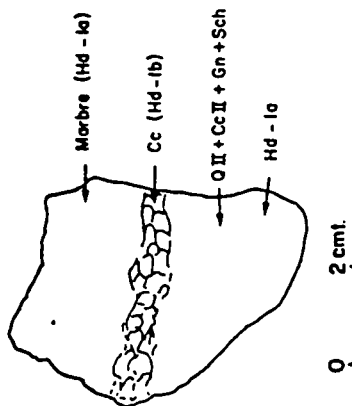
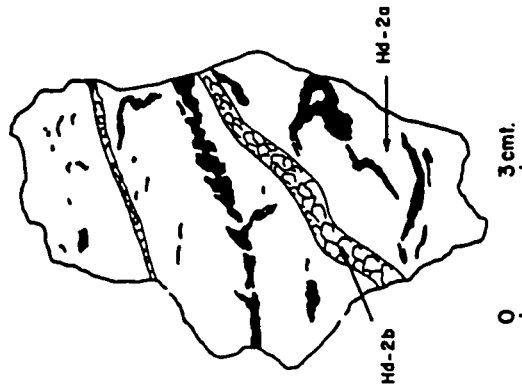
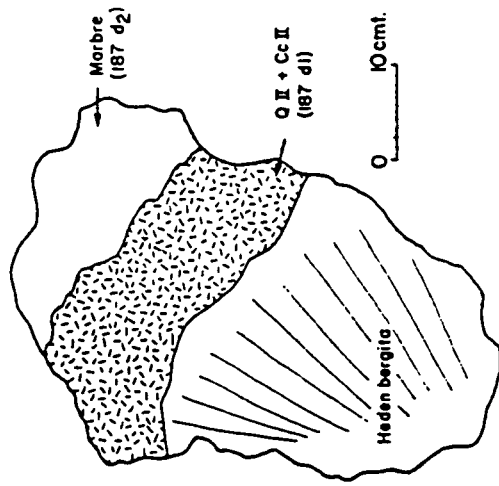


Fig. 8.4.29.- Detall de les diferents calcites analitzades. la situació de les mostres en el skarn es pot veure a la Figura 8.4.28.

mostres analitzades es pot veure a les Figures 8.4.28. i 8.4.29. Els resultats de les anàlisis i la descripció de les mostres es troben a la taula 8.4.2. Els valors isotòpics de les calcites oscil·len entre $\delta^{18}\text{O} = +20.5\%$, $\delta^{13}\text{C} = +1.4\%$ i $\delta^{18}\text{O} = +10.3\%$, $\delta^{13}\text{C} = -12.2\%$.

La projecció de la composició isotòpica de les calcites en un diagrama $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$, mostra un progressiu empobriment de les calcites respecta als valors dels carbonats regionals (Fig. 8.4.30).

A la Figura 8.4.31 es pot observar com les mostres d'aquest skarn, s'adapten a l'evolució descrita per les corbes teòriques calculades a temperatures de 400 i 500 °C per processos d'intercanvi isotòpic entre un fluid equilibrat amb un magma ($\delta^{18}\text{O} = +8$ i $\delta^{13}\text{C} = -6$ per mil) i una calcària ($\delta^{18}\text{O} = +22$ i $\delta^{13}\text{C} = +1$ per mil), mitjançant les equacions R8.1.9, R8.1.11, R8.1.12 (cap. 8.1). Les calcites que marquen millor la temperatura són aquelles que són principalment el resultat del fraccionament únicament amb el fluid metasomàtic (mostra 187-d1).

Aquesta temperatura es congruent amb les temperatures trobades mitjançant altres mètodes (ausència de wollastonita, inclusions fluides, geotermòmetre isotòpic galena-esfalerita, geotermòmetre arsenopirita).

Cal remarcar que les anteriors corbes no modelitzen empobriments en carboni tant lleugers com els observats. Més endavant al capítol 8.9, tornarem sobre aquesta qüestió i llur relació amb els valors isotòpics del sofre.

Mitjançant les equacions R8.1.15, R8.1.16 de l'apartat 8.3.1, podem generar les corbes d'intercanvi isotòpic entre la calcita en equilibri amb el fluid

SKARN HEDEMBERGITA

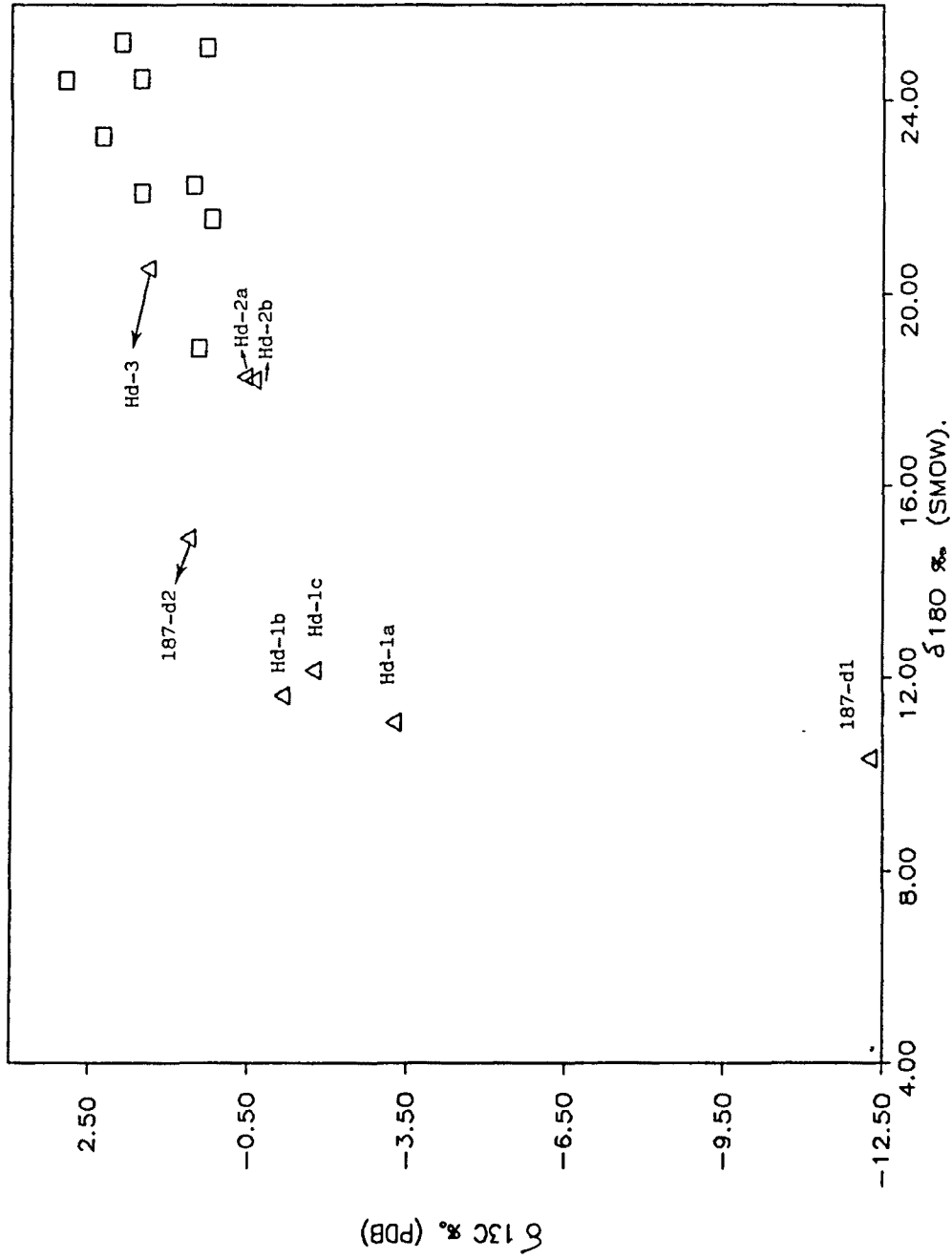


Fig. 8.4.30.- Diagrama $\delta^{13}\text{C-s}^{18}\text{O}$, on és s'han projectat les composicions de les calcites dels skarns d'hevedbergita. Observeu el empobriment d'aquestes respecte a la composició dels carbonats regionals.

SKARN HEDEMBERGITA

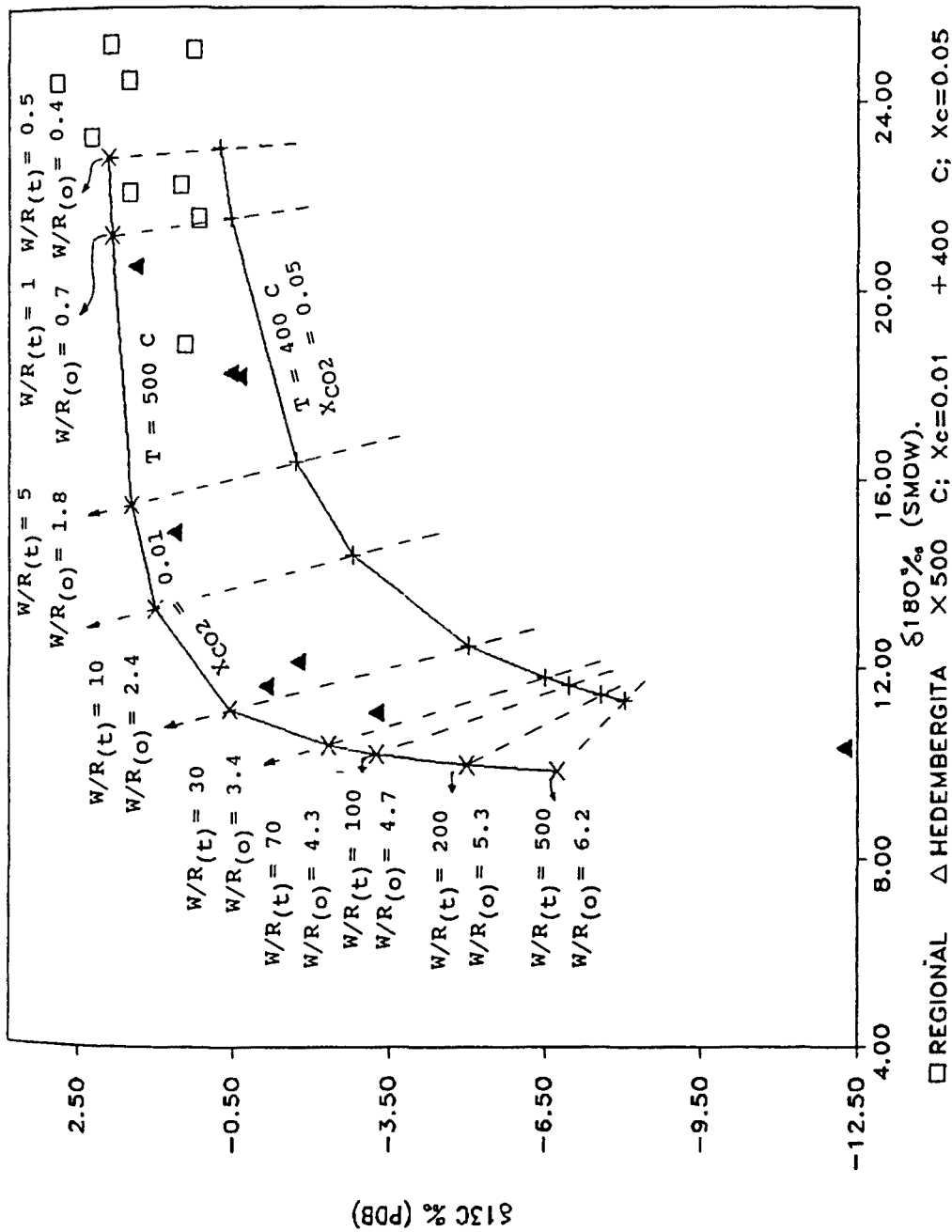


Fig. 8.4.31.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, on s'han projectat les composicions de les calcites dels skarns d'hedenbergita i les corbes teòriques d'intercanvi isotòpic calculades per temperatures de 400 i 500 °C. Els càlculs s'han realitzat per un fluid de composició ($\delta^{13}\text{C} = -6$ per mil, $\delta^{18}\text{O} = +8$ per mil) i una calcària ($\delta^{13}\text{C} = 1$ per mil, $\delta^{18}\text{O} = 22$ per mil).

metasomàtic (calcita filoniana més empobrida en C i O) i el marbre regional. D'aquesta manera l'error produït per la manca de presició en la determinació de la temperatura i de la composició del fluid metasomàtic no influeix la contrucció de les corbes. A la Figura 8.4.32 és pot observar que les corbes així construïdes limiten la fracció molar de CO_2 d'aquets skarns al voltant de 0.01. A la Taula 8.4.3 es donen els valors de X_{CO_2} calculat a partir de les reaccions R8.1.17. Cal recordar que aquests valors són merament orientatius i confirmen la X_{CO_2} baixa ja comentada anteriorment.

El skarn tal com ja hem vist anteriorment mostra un desenvolupament preferencial a partir dels plans d'estratificació (Fig. 8.4.3), indicador d'un flux canalitzat del fluid metasomàtic, per altra banda observat isotòpicament pels filons de calcita amb valors molt lleugers de $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$. D'altra banda l'empobriment de la mostra Hd-2a indica l'existència també d'un flux difós a través de la roca.

El sistema d'intercanvi isotòpic esdevingut fou, com a mínim, parcialment obert ja que en sistema tancat les relacions aigua/roca necessàries per produir empobriments com els observats són excessivament elevades. Pel contrari les relacions aigua/roca necessàries en sistema obert són substancialment inferiors (Fig. 8.4.32).

La relació aigua/roca de les diferents calcites analitzades (Taula 8.4.3), mostra una disminució des de la part interna del skarn cap la part externa. A la Figura 8.4.33, es mostra en un diagrama $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$, el sentit de disminució de la relació aigua/roca de les diferents calcites analitzades. Si situem el vector de disminució de la relació aigua/roca observat a la Figura 8.4.33 sobre el propi skarn (Fig. 8.4.34),

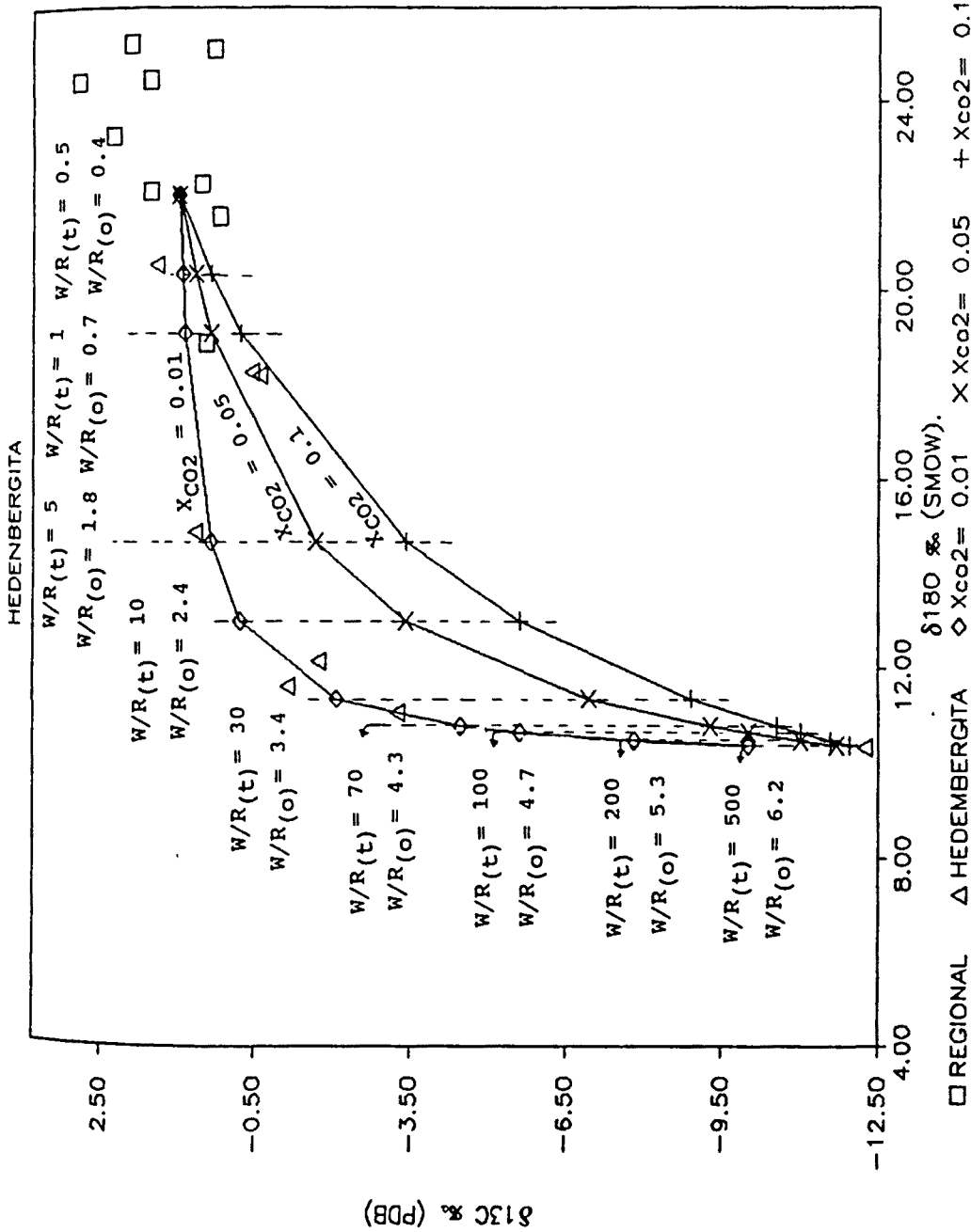


Fig. 8.4.32.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, on es pot observar les corbes teòriques d'intercanvi entre el marbre regional ($\delta^{13}\text{C} = 1$ per mil, $\delta^{18}\text{O} = 22$ per mil) i la calcita filoniana 187_{d1}. Observeu que les mostres amb relacions aigua/roca intermitges modelitzen fraccions molars de CO_2 al voltant de 0.01. Observeu que les relacions aigua/roca necessàries per produir l'empobriment de la mostra 187_{d1} són exesivament altes en sistema tancat i molt inferiors en sistema obert.

Taula 8.4.3

Skarn d'Hedenbergita. Fraccions molars de CO₂ calculades a partir de l'equació R8-1.17 (capítol 8.1).

MOSTRA	d ¹³ C	d ¹⁸ O	W/R TANCAT	W/R OBERT	X _{CO2}
187-D2	0.7	14.9	4.6	1.7	0.01
HD-1A	-3.2	11.1	40.9	3.7	0.01
HD-1B	-1.1	11.7	22.1	3.1	0.01
HD-1C	-1.7	12.2	15.5	2.8	0.01
HD-2A	-0.6	18.2	1.4	0.9	0.09
HD-2B	-0.4	18.3	1.4	0.9	0.08

SKARN HEDEMBERGITA

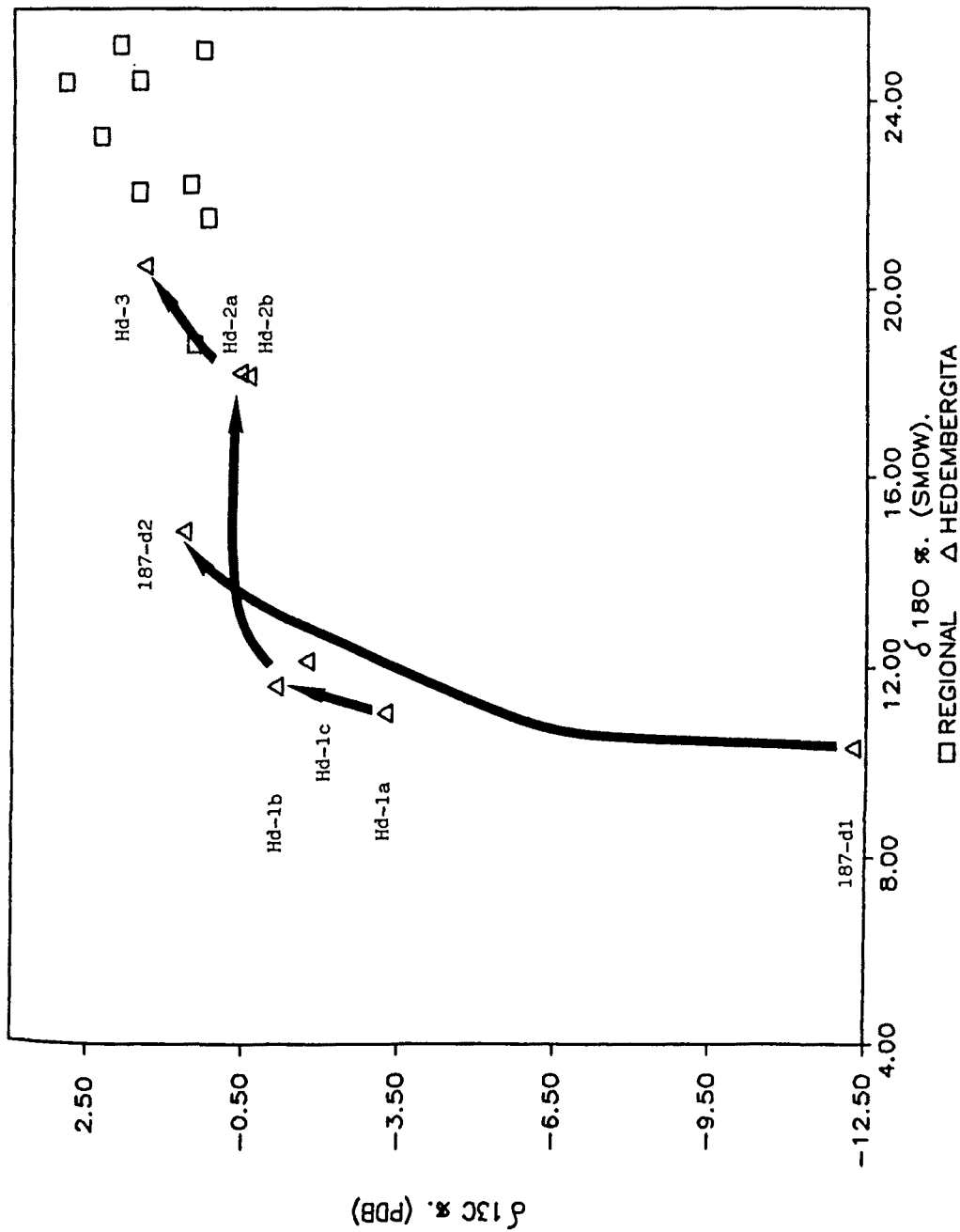


Fig. 8.4.33.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, on és mostra el sentit de disminució de la relació aigua/roca de les diferents calcites analitzades.

SENTIT DE CIRCULACIÓ DELS FLUIDS EN EL SKARN D'HEDEMBERGITA
 SK-413, A PARTIR DE LES RELACIONS AIGUA/ROCA DELS ISÒTOPS
 ESTABLES DE CARBONI I OXIGEN.

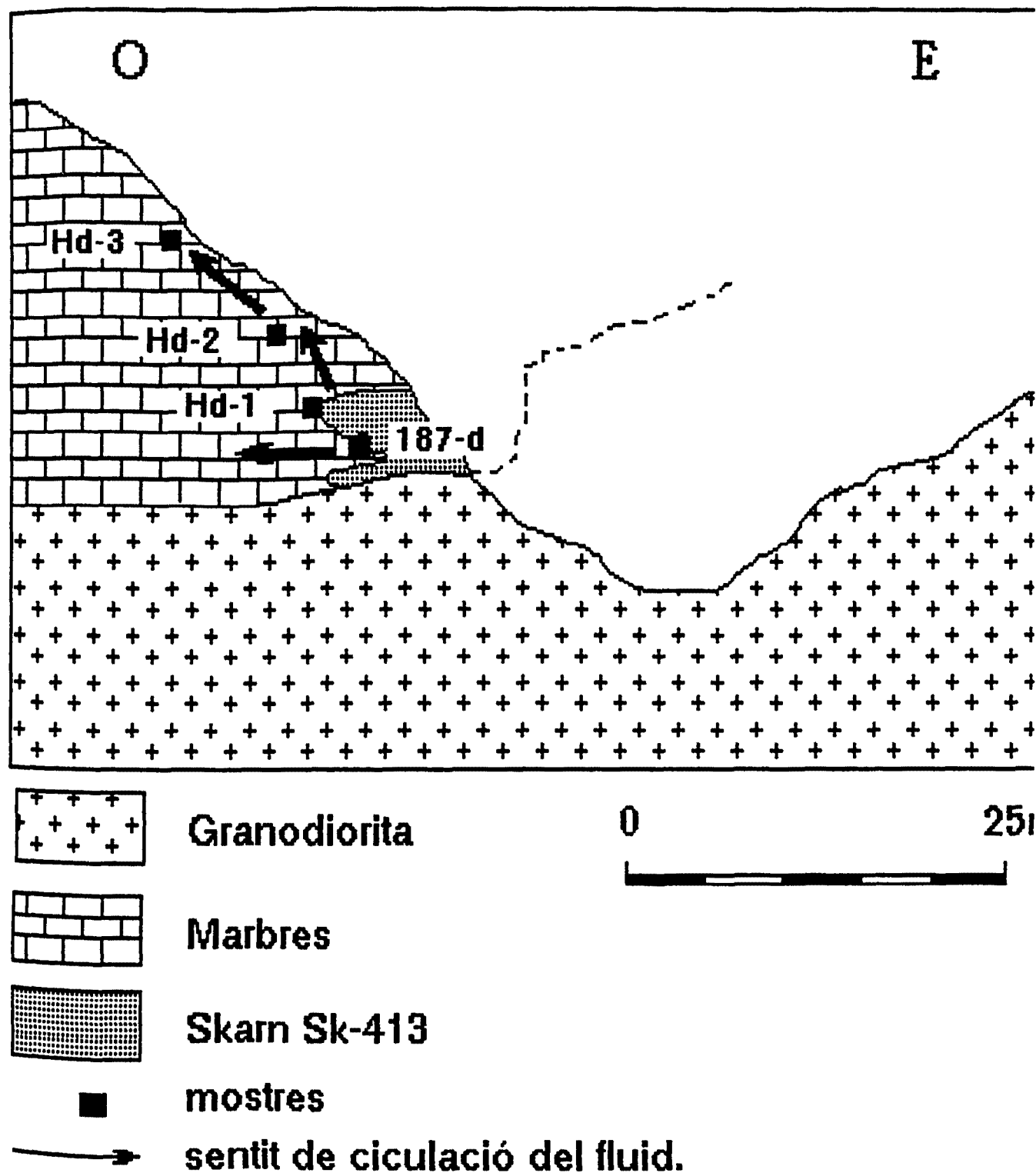


Fig. 8.4.34.- Projecció dels vectors de disminució de la relació aigua/roca observats a la Figura 8.4.33. Observeu que el sentit d'avanç de fluid, és des de la part interna a l'externa.

aquest vector mostra una component del sentit d'avenç del fluid metasomàtic des d'el contacte intrusiu cap el marbre.

8.4.4.- CONCLUSIONS.

Els skarns d'hedenbergita de l'àrea estudiada, són skarns proximals que és situen al mateix contacte intrusiu entre la granodiorita i els marbre devonians, en àrees on el contacte intrusiu talla geomètricament els plans d'estratificació. Aquests són utilitzats principalment pels fluids metasomàtics i la pròpia granodiorita com a camí preferencial de circulació, condicionant la morfologia els skans.

L'hedenbergita es el mineral més característic d'aquests skarns, que mostren grans similituts entre ells. L'interès econòmic radica en la presència d'or i scheelita lligats a la fase de sulfurs, malgrat tot la dispersió dels sulfurs per tot el skarn dona lloc a una dispersió de la llei d'Au i W al llarg del skarn.

Els skarns d'hedenbergita s'han format entre 300 i 450 °C, temperatura deduida a partir d'inclusions fluides, geotermòmetre isotòpic galena-esfalerita, estabilitat minerals (Wollastonita, Hedenbergita) i isòtops estables de C i O. El fluid en un primer estadi, durant la formació de la columna metasomàtica, evoluciona des de f_{O_2} properes al tampó QFM cap a f_{O_2} creixent. En un segon estadi, tingué lloc la diposició dels sulfurs, en aquest estadi la solució era una solució de $ClNa-Cl_2Ca-H_2O$, amb un pH controlat per l'equilibri moscovita-feldspat potàsic i una fugacitat de sofre compresa entre els equilibris $Bi-Bi_2S_3$ i l'equilibri arsenopirita-löellingita-pirrotina. La f_{S_2} evoluciona a f_{S_2} creixent com mostra la reacció pirrotina + löellingita = arsenopirita. La f_{O_2} del fluid en el moment de la diposició dels sulfurs,

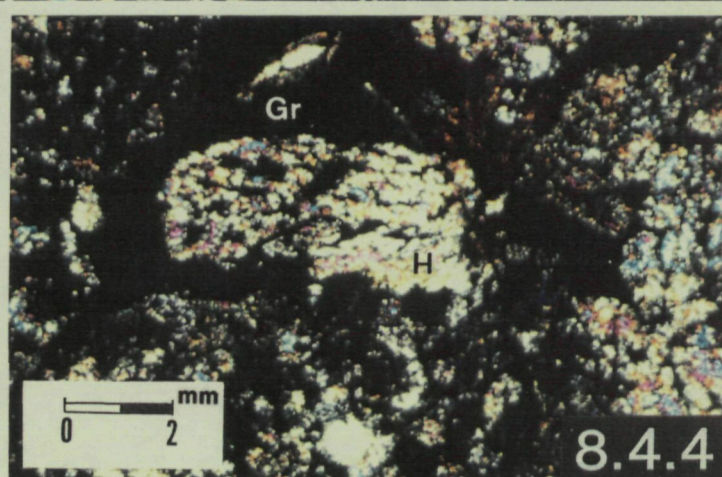
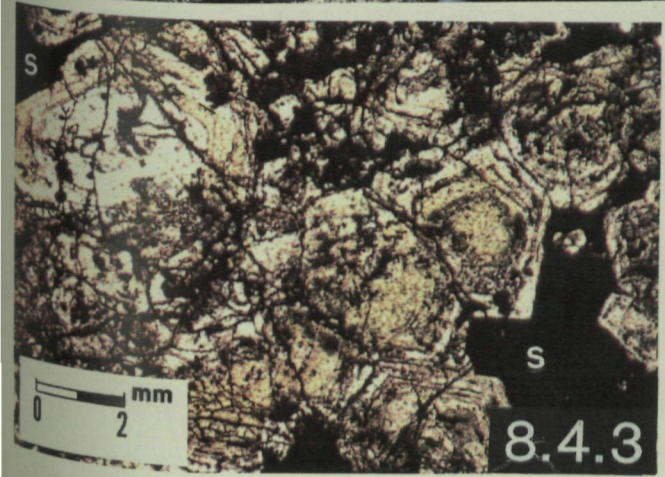
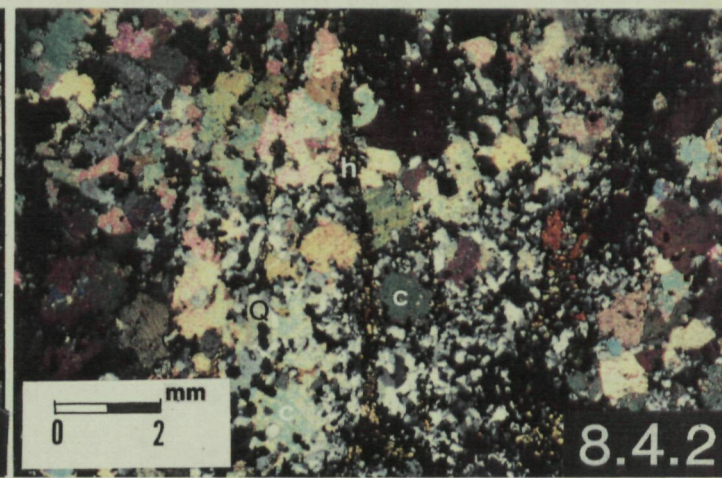
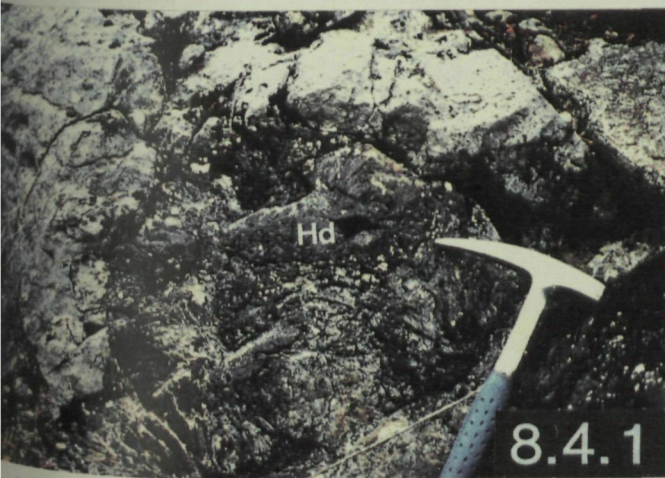
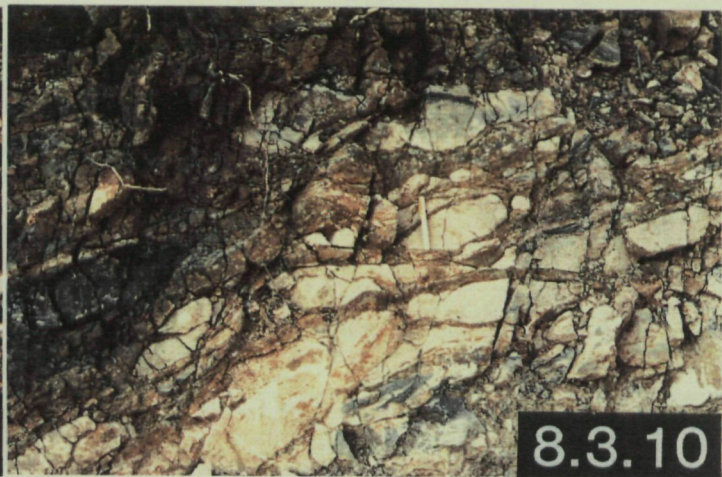
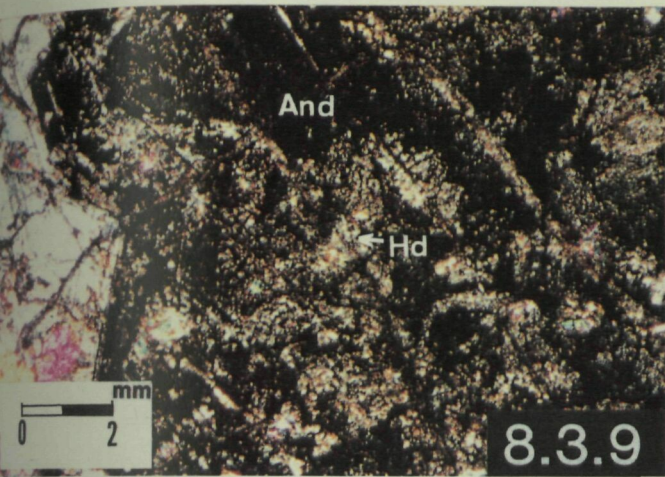


Foto 8.4.5.- Cristall d'epidota (ep) amb un nucli d'allanita. Observeu també la clorita II (Cl) reemplaçant a la calcita (Cc). (Sk-413)

Foto 8.4.6.- Detall d'un sector de l'endoskarn (Sk-413) parcialment reemplaçat per la paragènesi quars + calcita II. Llegenda: M = moscovita, F = feldspat potàssic, Cl = clorita, Cc = calcita, E = epidota.

Foto 8.4.7.- Granat de composició propera al terme grossulària, tallat per una veta d'andradita estannífera. (Sk-478).

Foto 8.4.8.- Detall de la zona de l'epidota (Ep), prop de la zona de l'hedenbergita (Hd). Observeu els cristalls d'hedenbergita parcialment reemplaçats per clorita (Sk-478).

Foto 8.4.9.- Detall de la paragènesi quars + calcita (II). (sk-413).

Foto 8.4.10.- Detall de la paragènesi quars + calcita (II), on es pot observar la clorita I. Llegenda: Cc = calcita, Q = quars, Cl = clorita, S = sulfurs. (Sk-413).

Foto 8.4.11.- Hedenbergita (Hd) reemplaçada per calcita (Sk-124).

Foto 8.4.12.- Remplaçament d'hedenbergita per arsenopirita (Asp) i calcopirita (Cpy) (Sk-9). Q=quars, cc= calcita.

