

**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

8.6.- SKARNS D' ARSENOPIRITA.

8.6- SKARNS ARSENOPIRITA.

Son skarns distals, desenvolupats lluny del contacte intrusiu de la granodiorita i els marbres devonians. En aquests skarns l'arsenopirita constitueix una part important del skarn. Han estat reconeguts quatre skarns d'aquest tipus a l'àrea estudiada, tres situats a la vessant oriental del Roc Beneido (Sk-377, Sk-389 i Sk-1000) i un situat al Roc de l'Aliga (Sk-364) (Fig. 8.6.1).

De totes les tipologies de skarns estudiats, aquests skarns són els únics que presenten continguts en plati, i els que presenten lleis en or més altes. Per aquest motiu, hem realitzat un estudi aprofundit d'aquesta tipologia de skarn.

Aquestes mineralitzacions representen la primera cita de mineralitzacions d'Au i Pt, en mineralitzacions tipus skarn del hercínic del Pirineu. Així com la primera cita de mineralitzacions de Plati lligat a roques de composició àcida a intermitja de l'hercínic Europeu.

Malgrat que les mineralitzacions tipus skarn no són una important font d'or, aquest metall pot ser obtingut com a subproducte de altres metalls en aquest tipus de mineralització (Shimazaki, 1980). Efectivament, són nombroses les cites bibliogràfiques, principalment associades a intrusions de composició àcides a intermedies (Boyle, 1979). Mineralitzacions semblants a les descrites a continuació, han estat descrites per Bostock (1968), en el districte de Mackenzie.

La presència de platí, en mineralitzacions tipus skarn associades a roques de composició àcida, ha estat descrita anteriorment en per Timofeyeva (1968) i Boyle (1979).

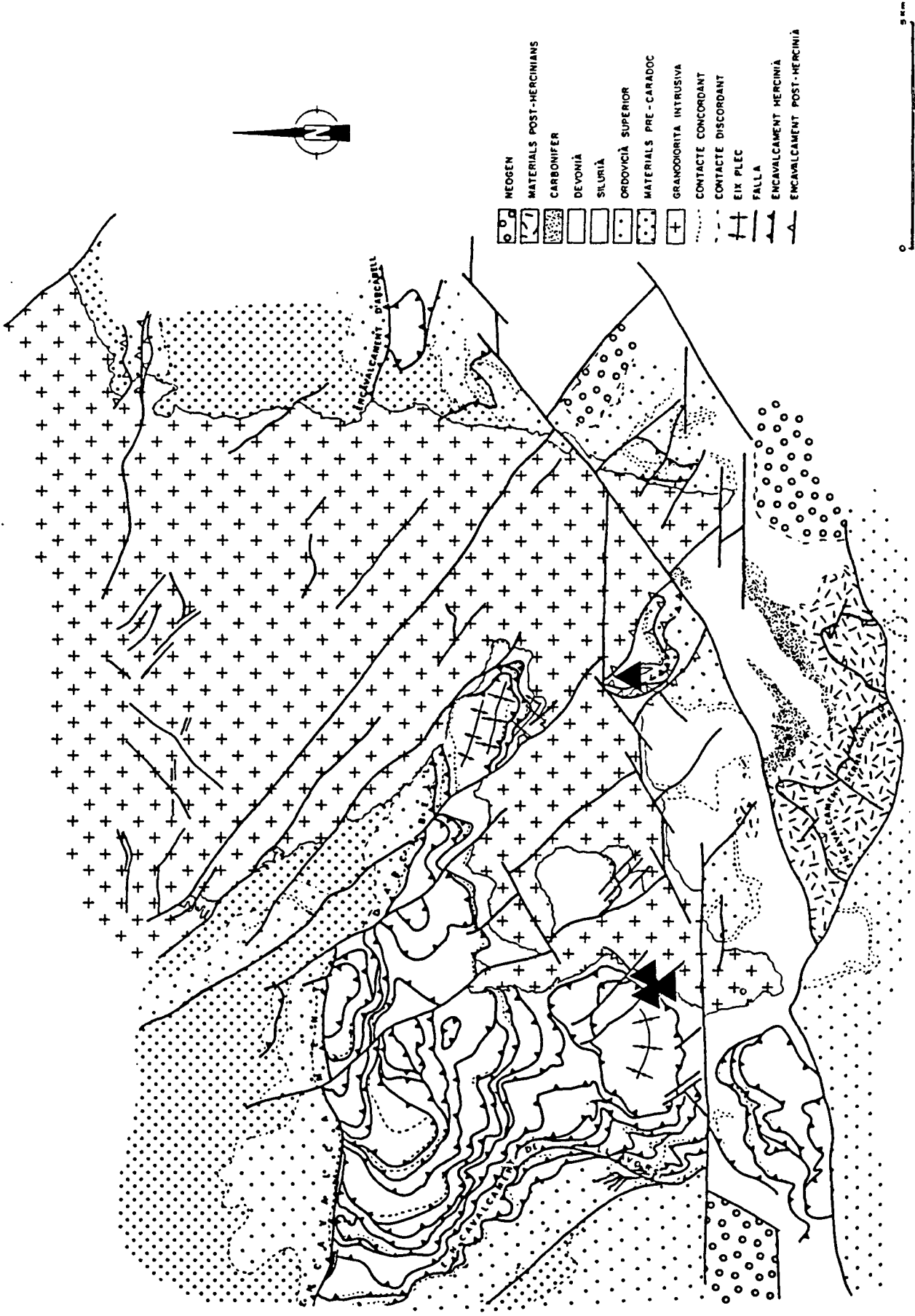


Fig. 8.6.1.- Mapa geològic de l'àrea, on es mostra la situació de l'Arca.

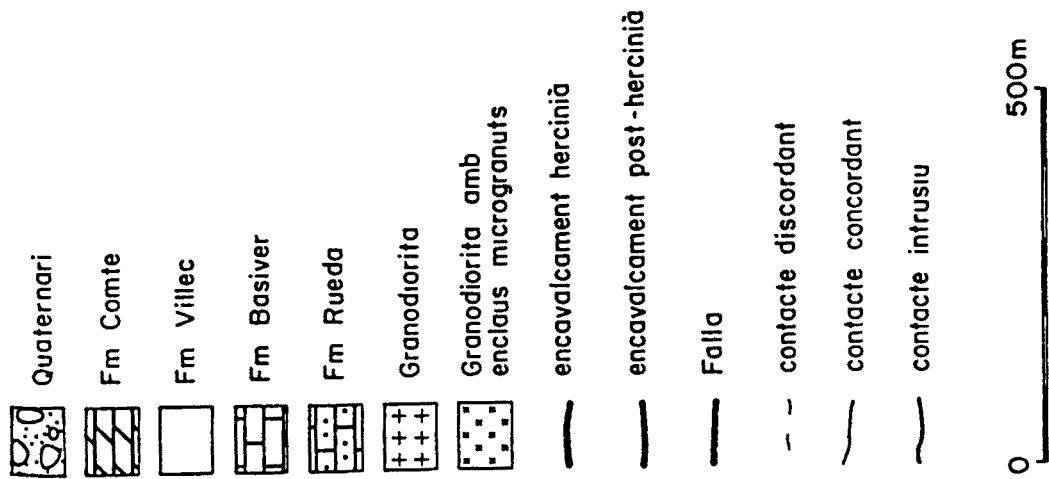
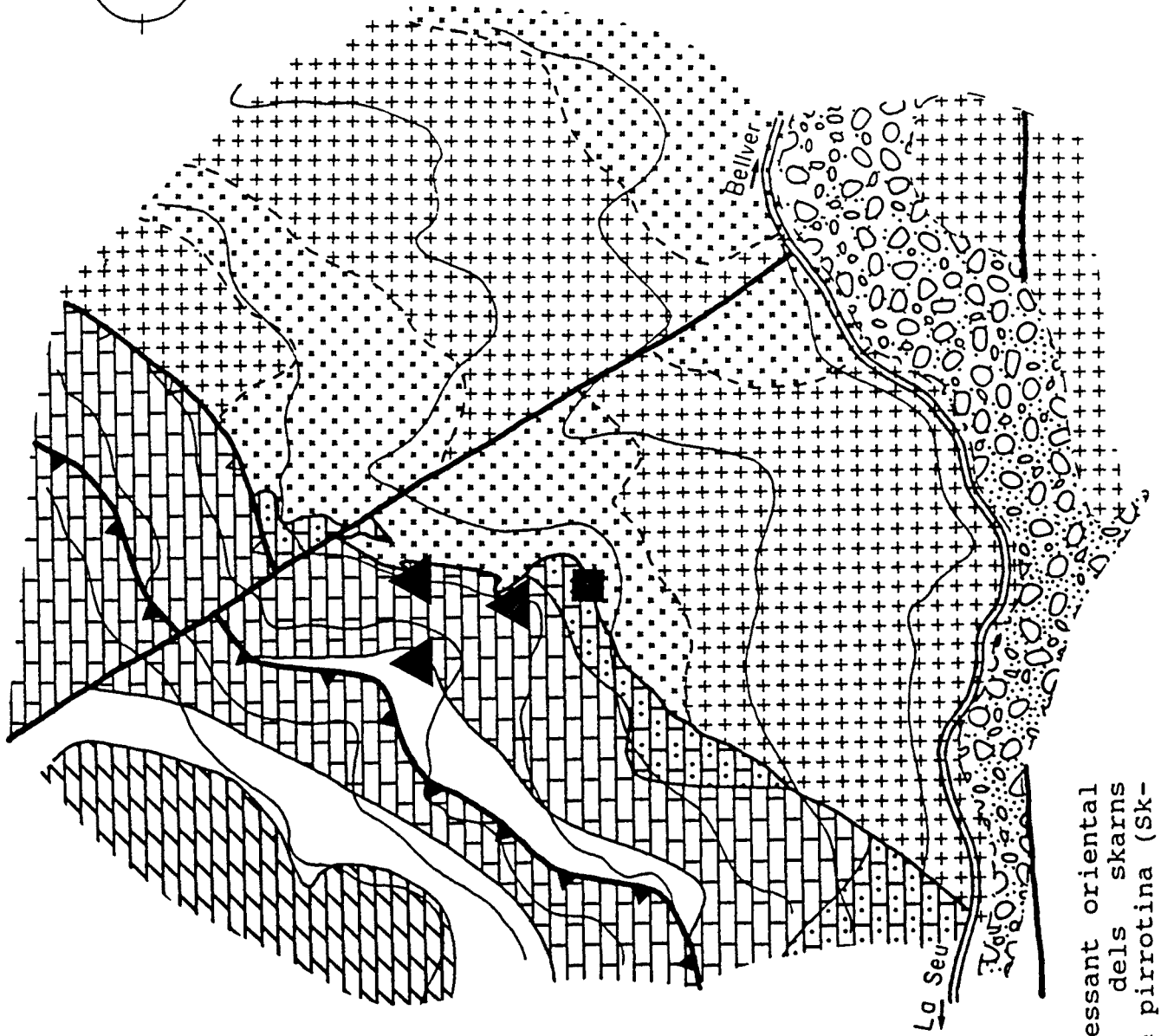
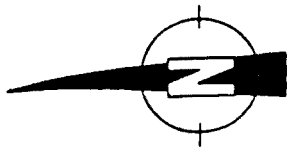


Fig. 8.6.2.- Mapa geològica de la vessant oriental del Roc Beneditó, amb la situació dels skarns d'arsenopirita del sector i del skarn de pirrotina (Sk-368).

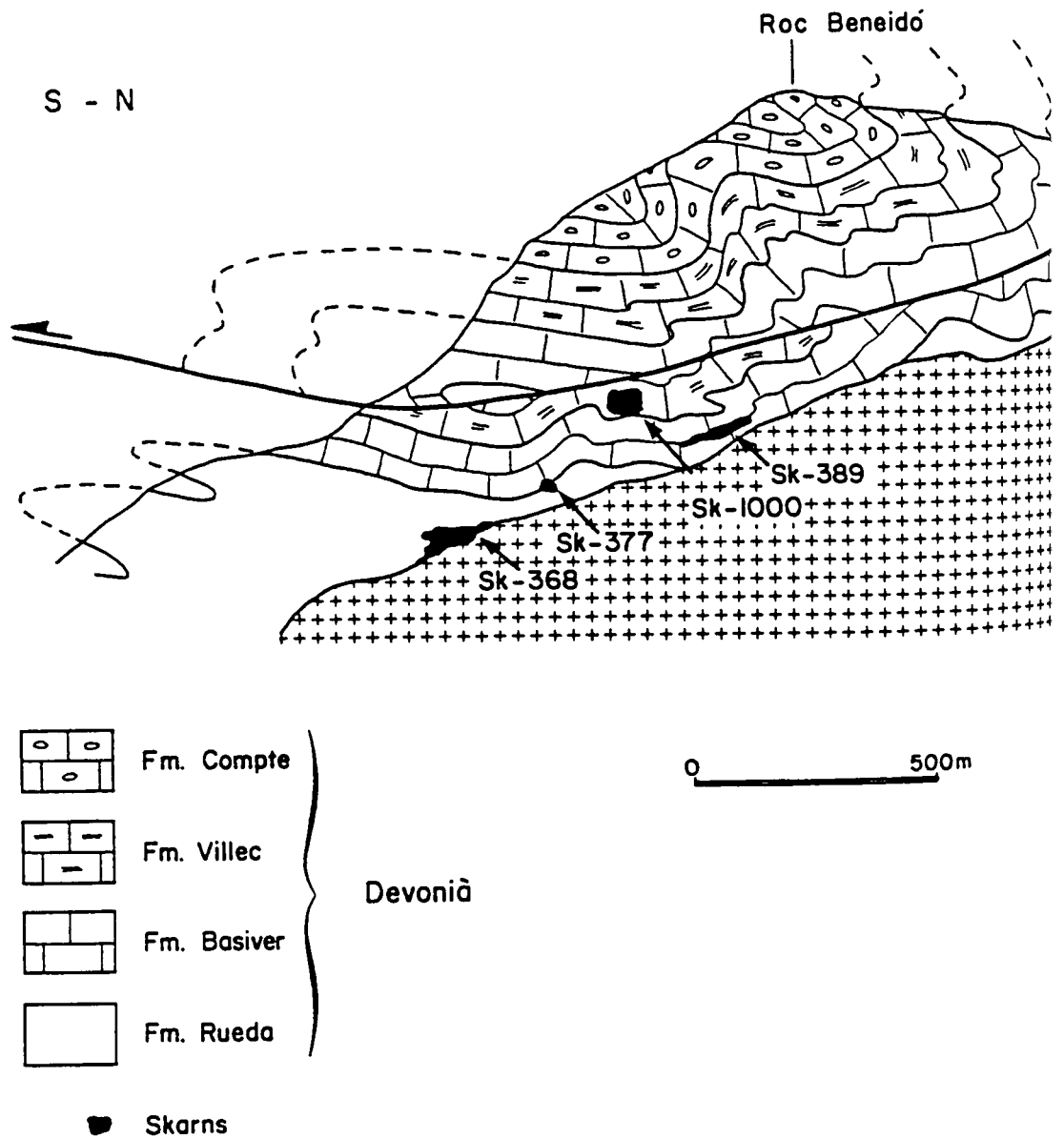


Fig. 8.6.3.- Tall geològic dels skarns de la vessant oriental del Roc Beneidó. Per la situació del tall, vegeu la figura 8.6.2.

8.6.1.- CARACTERITZACIO MINERALOGICA I TEXTURAL.

EL SKARN 377.

Morfologia i Control litològic.

El skarn és situa entre les calcàries massisses del Devonià inferior, a 10 metres per sobre del contacte intrusiu amb la granodiorita biotítica amb enclaus de microtonalita i microdiorita (Fig. 8.6.2, 8.6.3). En aquest contacte és situa el skarn de pirrotina Sk-368 (capítol 8.5). El metamorfisme de difusió ha format a les calcàries disseminacions de diòpsid, idocrasa i biotita, així com nivells de idocrasa i diòpsid relictos de les juntes d'estratificació.

El skarn consisteix en una massa d'arsenopirita d'un metre de dimensió màxima, amb morfologia allargada paral·lelament als plans d'estratificació de la calcària (Foto 8.6.1). La massa d'arsenopirita és voltada d'una franja de silicats i calcita recristal·litzada que a en allunyar-se dels sulfurs per la part superior, és separa en diferents vetes. Aquestes presenten una morfologia anastomasada mostrant un clar control dels plans d'estratificació de la calcària (Fig 8.6.4). Els silicats representen una petita part del volum total del skarn, que és representat principalment pels sulfurs, i concretament per l'arsenopirita.

Mineralogia silicatada.

Les vetes silicatades mostren una zonació desde la calcària estant cap la massa de sulfurs representada per (Fig. 8.6.5):

1- **Grossulària** en cristalls hipidiomòrfics (Foto 8.6.2), localment hom pot observar inclosos restes de cristalls al·lotriomòrfics de idocrasa.

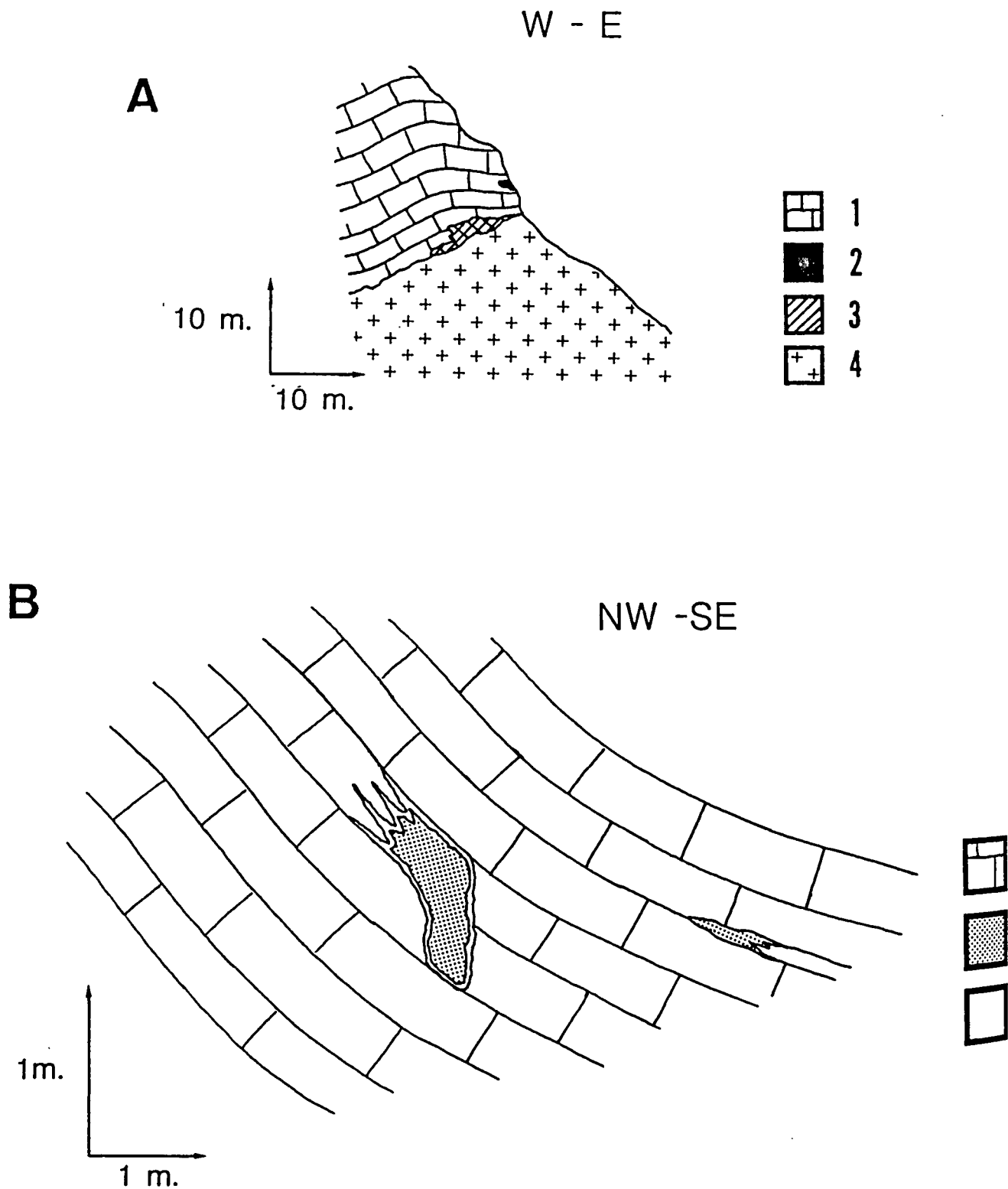


Fig. 8.6.4.- Tall geològic del skarn Sk-377.
 Llegenda: 1) marbres, 2) arsenopirita massissa, 3) silicats.

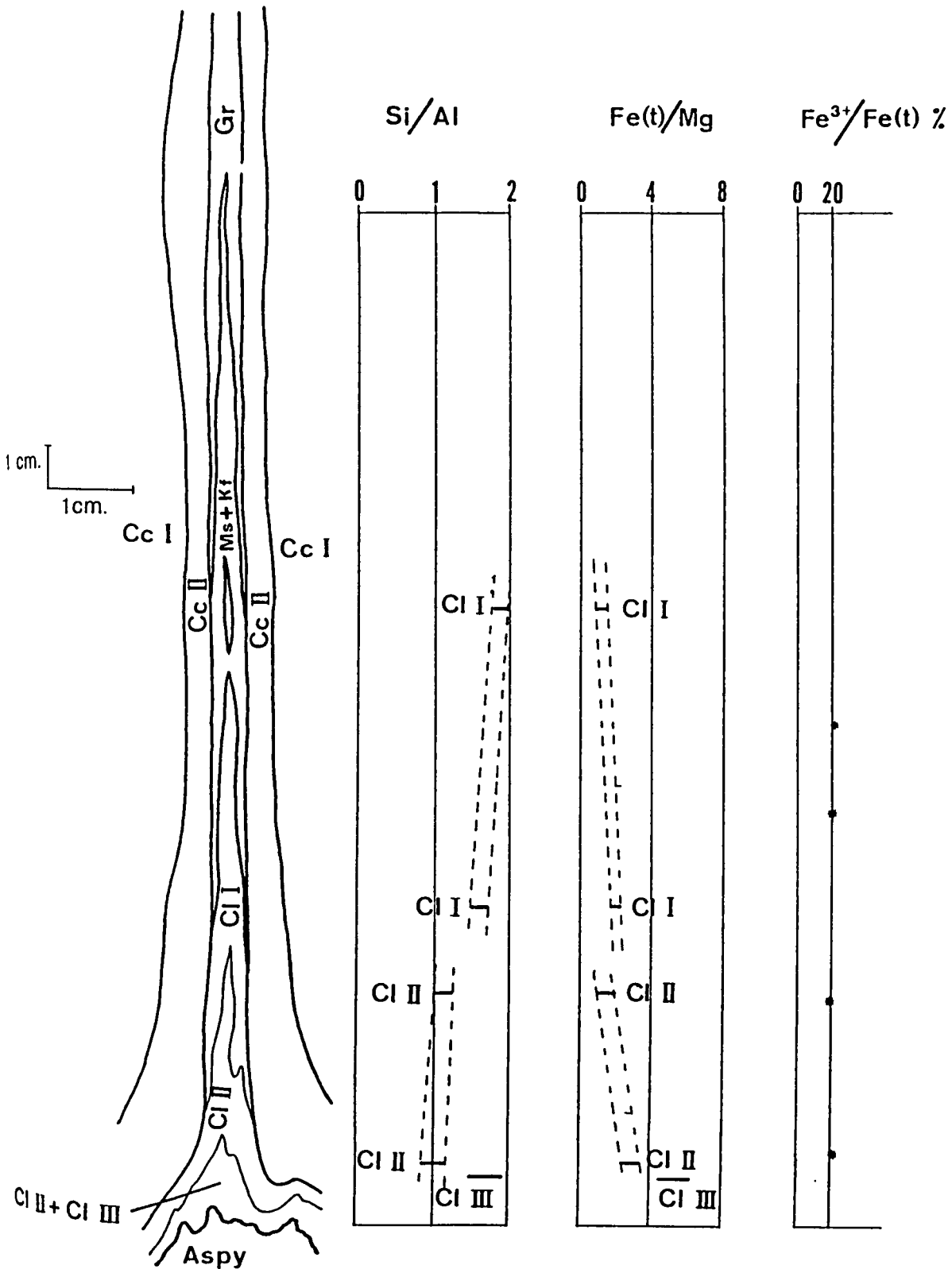


Fig. 8.6.5.- Detall d'una veta silicatada del skarn Sk-377, on es mostren les principals diferències composicionals de les clorites. Llegenda: Cl I, II, III = clorita I, II, III (veure text), Cc I, II = calcita I, II (veure text), Aspy = arsenopirita, Ms + Kf = moscovita + feldspat potàssic, $Fe^{3+}/Fe(t)$ obtinguda mitjançant mäsbauer.

2- Agregats de moscovita amb feldspat potàssic intersticial (8.6.3).

3- Clorita en diferents tipus d'agregats. Aquesta zona és la més ampliament representada a les vetes (Foto 8.6.4).

El quars és significativament absent al llarg de les tres zones.

La zona del granat és constituïda per una grossulària de composició compresa entre $Gr_{78}-Ad_{14}-Al_8$ a $Gr_{82}-Ad_{10}-Al_8$ (Fig. 8.6.6). La zona és desenvolupa seguint les vetes. Han estat observades, localment, perovskites que estan sent reemplaçades per esfen. També s'ha observat localment idocrases que són reemplaçades per la grossulària.

La zona de la moscovita, és situa quan no existeix la zona de la clorita, en el centre de les vetes, o en el cas coexistir amb la zona de la clorita entre aquesta zona i la del granat. La zona de la moscovita és constituïda per un agregat de gra fi de cristalls de moscovita, amb petits cristalls de feldspat potàssic inclosos (Foto 8.6.3). Localment és troben petites agrupacions de petits cristalls d'esfen disseminats entre la moscovita. Amb microscòpia de rastreig, hom pot observar localment restes de perovskita a l'interior d'aquests esfens. El trànsit amb la zona de la clorita és gradual (Foto 8.6.5).

Prop de la massa de sulfurs les vetes són constituïdes practicament sols per la zona de la clorita. A la zona de la clorita, hem diferenciat tres clorites en base a llurs característiques òptiques, texturals i composició química. Els tres grups de clorites pertanyen al grup Chamosita - Talc 3 Brucita (Fig. 8.6.7) (Stoessell, 1980) però mostren diferències importants en llur composició detallada (Fig. 8.6.5).

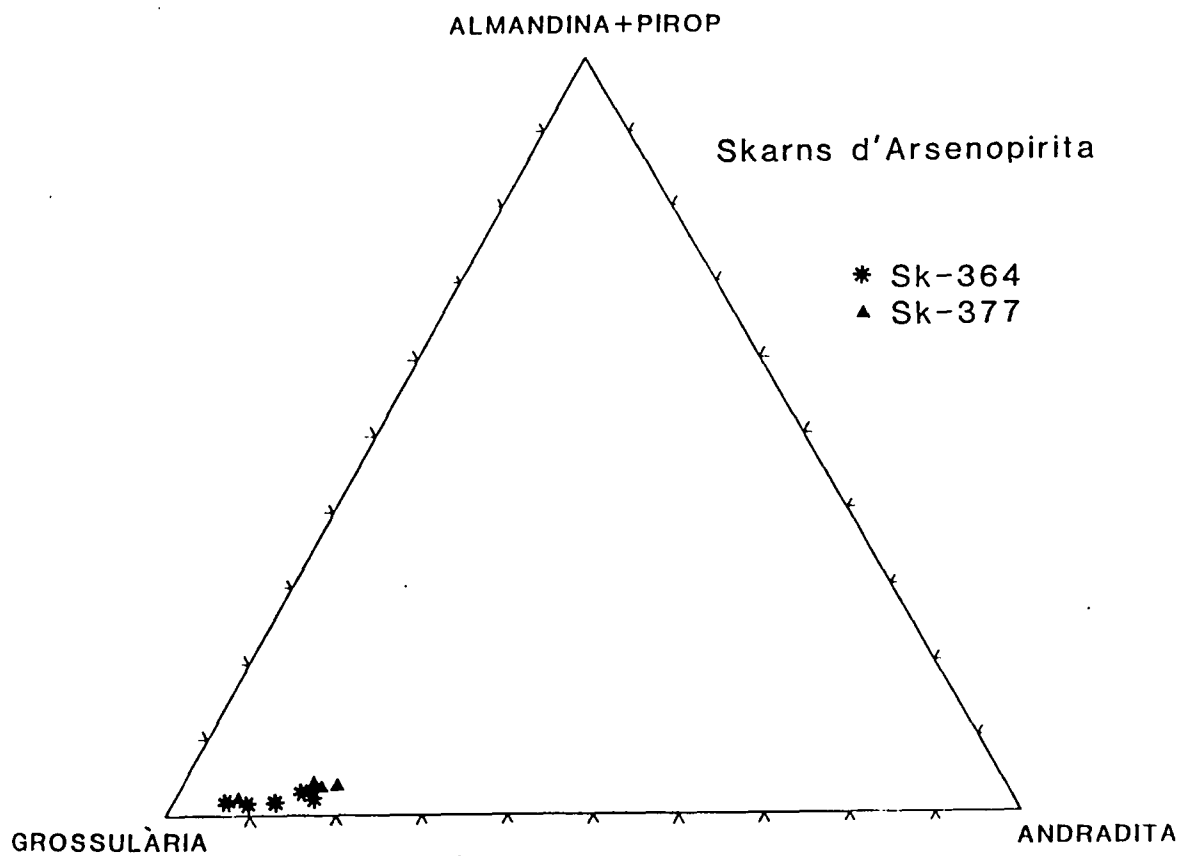


Fig. 8.6.6.- Diagrama on es mostra la composició dels granats dels skarns d'arsenopirita.

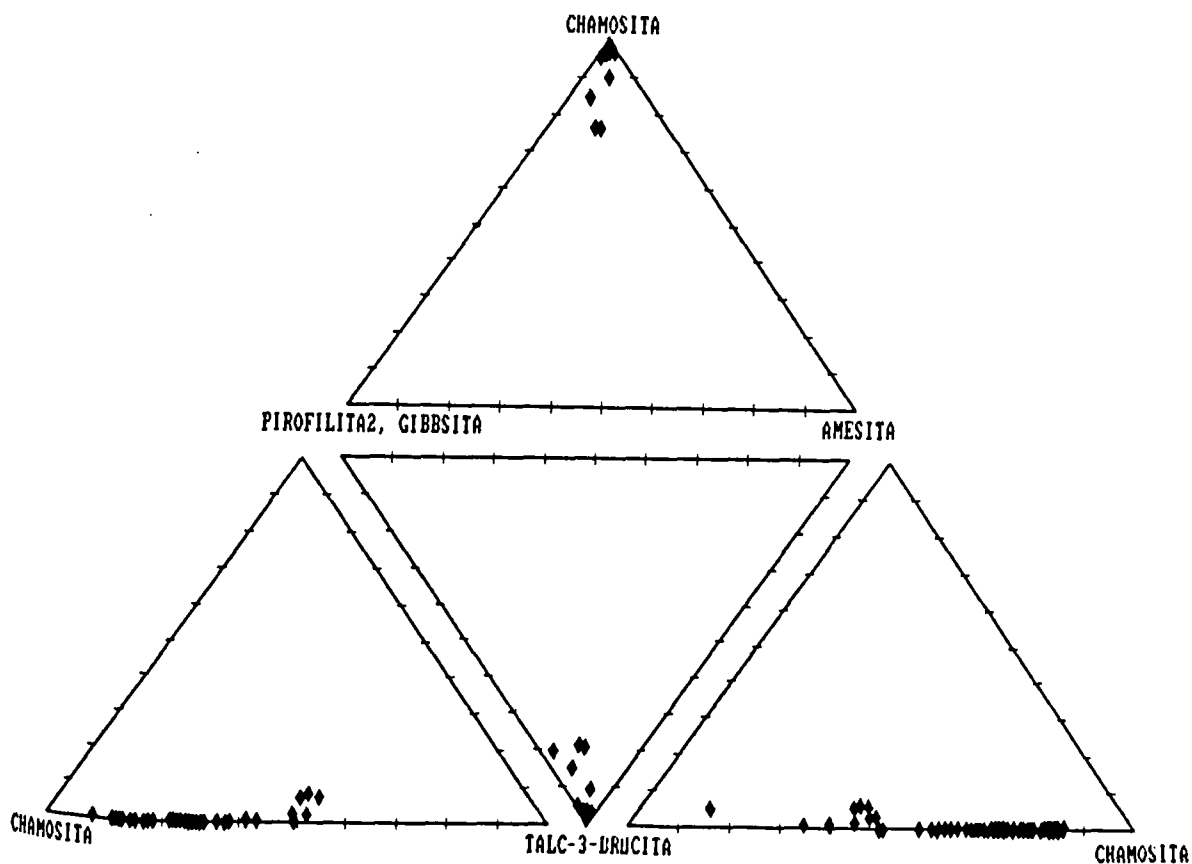


Fig. 8.6.7.- Tetraedre, on es mostra la composició de les clorites estudiades. Observeu que totes les clorites (I, II i III) projecten en el camp de la chamosita-talc-3-brucita.

Llur formula estructural mostra una correlació molt significant entre Fe(total) i Mg, així com entre Si i Al(total) (Fig. 8.6.8). Aquestes relacions binàries han estat utilitzades per descriure les variacions entre les clorites diferenciades (clorita I, clorita II i clorita III).

La clorita I, es troba en agregats de cristalls hipidiomòrfics de color verd gris. Es situa a la part més externa de la zona de la clorita, freqüentment associada a moscovita i feldspat potàssic (Foto 8.6.5). Les anàlisis químiques mostren unes variacions característiques de les relacions Si/Al i Fe/Mg. La relació Si/Al disminueix i la relació Fe/Mg augmenta al apropar-nos a la massa d'arsenopirita (Fig. 8.6.5).

La clorita II es presenta sempre en forma de agregats radials de cristalls idiomòrfics de color verd pàlid (Foto 8.6.6). Localment en el nucli d'aquests agregats es situa biotita (Foto 8.6.7). La clorita II reemplaça a la clorita I, situant-se al voltant del cos mineralitzat, associada a calcita col·loform, així com a petits cristalls de calcopirita, esfalerita, galena i pirrotina (posteriorment sulfurada a pirita). Les relacions Si/Al i Fe/Mg mostren també unes variacions característiques. La relació Si/Al disminueix i la relació Fe/Mg augmenta al apropar-nos a la massa d'arsenopirita (Fig. 8.6.5).

La clorita III es troba en agregats radials de cristalls idiomòrfics: de color vert fosc, a l'interior de la massa mineralitzada associada a sulfurs (galena, cosalita, molibdenita, fases de S, Te, Bi, Pb) i grafit. També es troba com agregats de gra fi, situada intersticialment entre la clorita II, al voltant del cos mineralitzat. Un halo blavós de composició Fe/Mg intermèdia situat, a la part externa dels agregats de clorita II en contacte amb clorita III mostra la

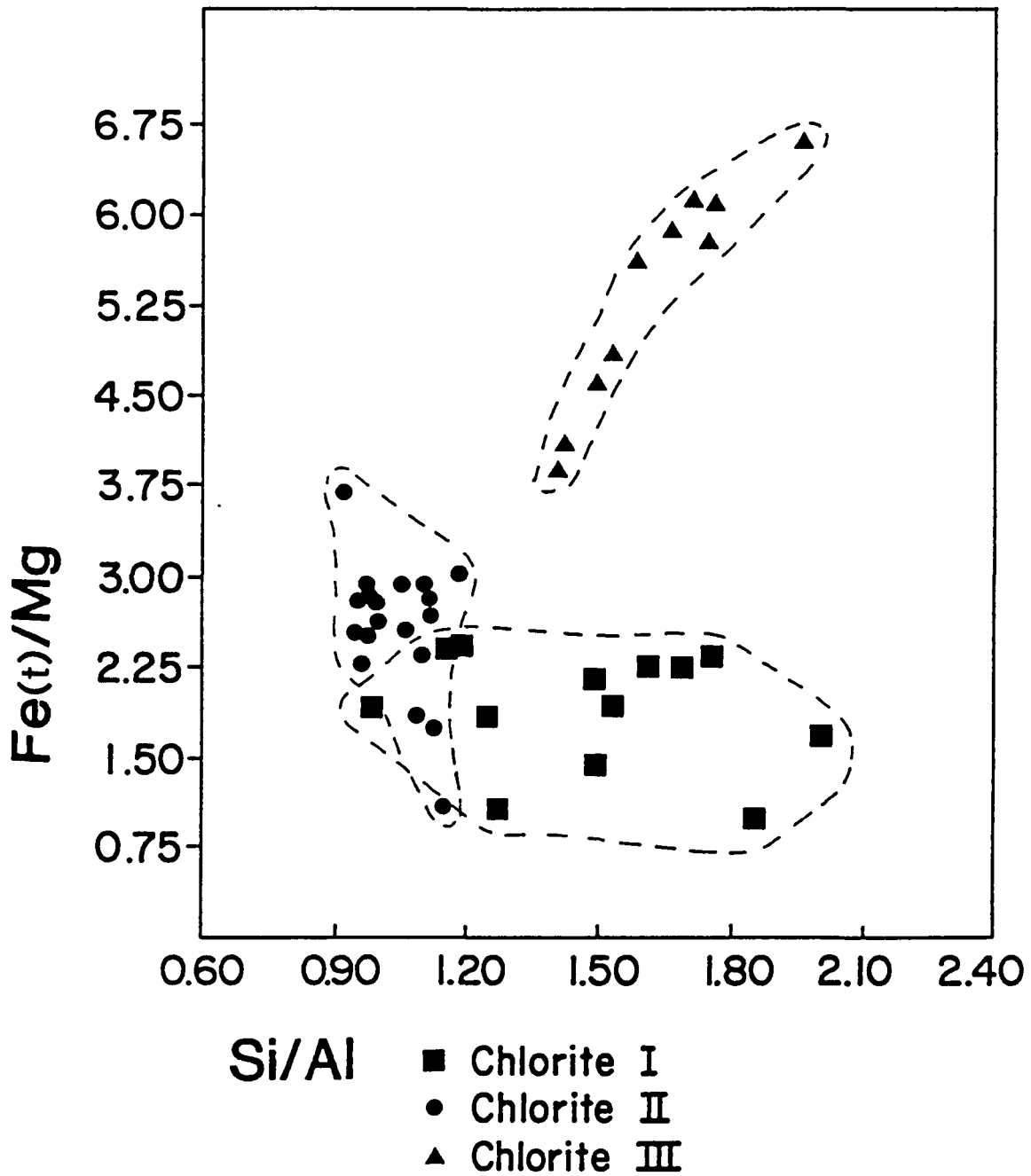


Fig. 8.6.8.- Diagrama on es mostra les principals diferències composicionals de les clorites estudiades.

reacció entre ambdues clorites (Fot 8.6.6). La clorita III, es caracteritza per una composició química amb alts continguts en Fe, localment hom pot observar petites variacions del contingut en Fe al llarg del cristall (Foto 8.6.8).

S'han realitzat espectres Mösbauer de les diverses clorites diferenciades. La situació de les anàlisis és pot observar a la Figura 8.6.9. Les mesures han estat realitzades a temperatura ambient amb equipament convencional (Dpt. de Física del Cosmos, Fac C. Físiques). El espectre ha estat ajustat assumint dos estats d'oxidació del ferro:

1- Fe^{3+} , amb els paràmetres (isomer shift [IS] \sim 0.40 mm/s, quadropolar splitting [QS] \sim 0.8 mm/s la qual cosa ens indica una coordinació octaèdrica, amb una amplada de línia de 0.60 mm/s.

2- Fe^{2+} , amb parametres molt estables, [IS] \sim 1.12 mm/s, [QS] \sim 2.62 mm/s, la qual cosa també ens indica una coordinació octaèdrica, amb una amplada de línia molt estreta (0.38 mm/s).

Aquests resultats estan d'acord amb les dades de clorites de la literatura (Coey et al., 1974; Blaauw et al., 1980).

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 coordinació tetraèdrica. A la Figura 8.6.10, es mostren els espectres mösbauer. Més endavant, al parlar del model de components, tornarem sobre aquesta qüestió.

A la Taula 8.6.1, hom pot observar que la relació $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ és molt constant, situantse a $0.2 \pm (0.020)$ independentment de la situació de la mostra a la zona de la clorita i de la proporció entre les

Taula. 861. Paràmetres dels espectres Mössbauer i la relació $Fe^{3+}/Fe_{(t)}$ de les clorites.

SAMPLE	Fe^{3+}		Fe^{2+}		$Fe^{3+} / Fe_{(t)}$
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	
2b	0.42 (1)	0.83 (2)	1.11 (<1)	2.65 (<1)	0.198 (5)
2c	0.43 (2)	0.79 (3)	1.11 (<1)	2.63 (<1)	0.194 (3)
2d	0.41 (<1)	0.77 (<2)	1.10 (<1)	2.63 (<1)	0.179 (2)
2e	0.36 (2)	0.81 (3)	1.12 (<1)	2.58 (1)	0.216 (12)
2f	0.39 (1)	0.76 (3)	1.12 (<1)	2.62 (<1)	0.219 (10)
2g	0.39 (1)	0.78 (2)	1.13 (<1)	2.63 (<1)	0.219 (10)

I.S. = isomer shift, Q.S. = quadrupolar splitting. En parèntesis l'error afectant el darrer decimal.

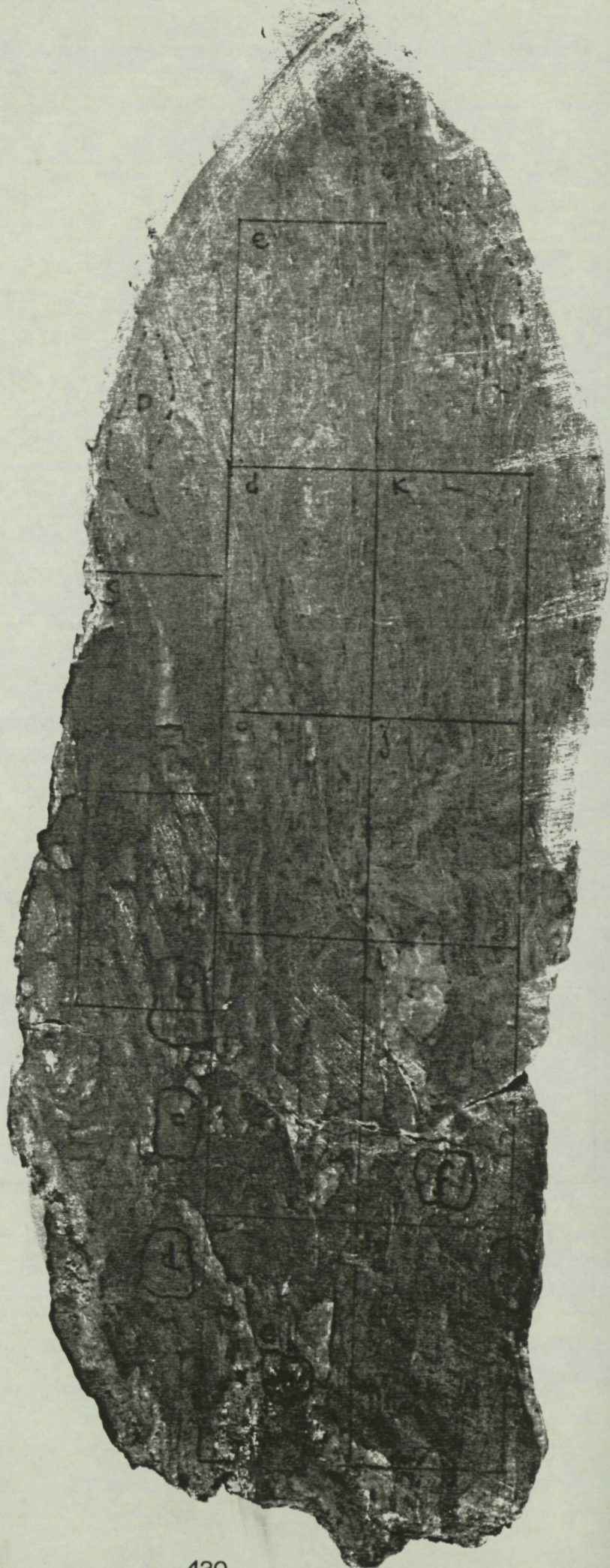
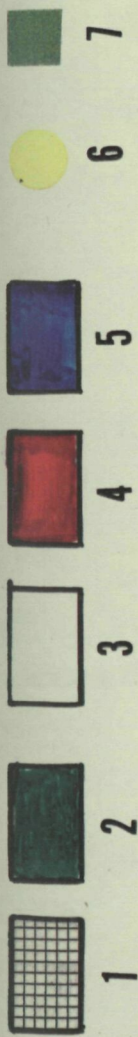


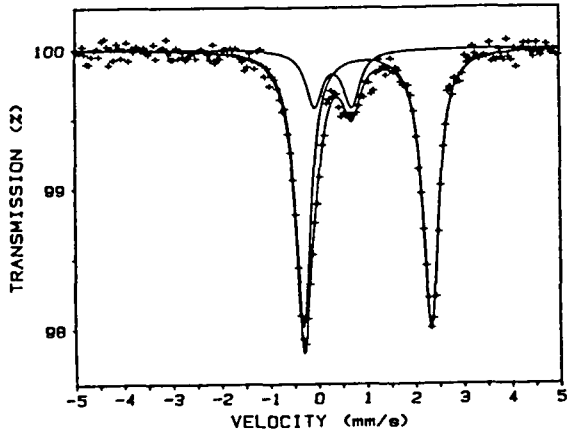
Fig. 8.6.9A.- Detall de la zona silicatada del skarn Sk-377. Observeu el desenvolupament preferencial del skarn en vetes de potència mil·limètrica. Observeu també la posició de la clorita II al voltant de la massa de sulfurs. pr més detall observeu la Fig.



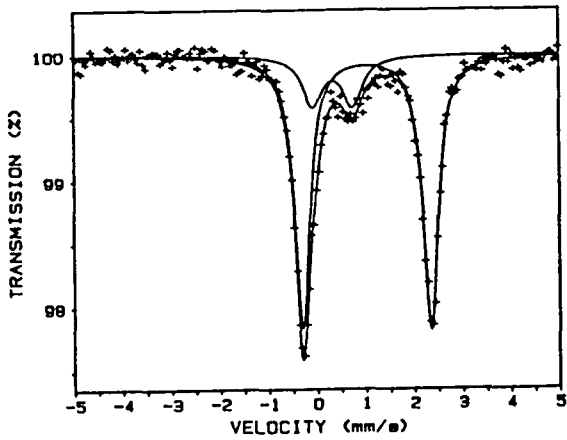
10 cm.

Fig. 8.6.9B.- Esquema de la fotografia de la Figura 8.6.9A, on es mostra la situació de les clorites analitzades per espectroscòpia mósbauer i de les anàlisis isotòpiques de C i O. Llegenda: 1- Arsenopirita massissa, 2- Clorita II ± III, 3- calcita i/o marbre, 4- Zona de la clorita ± (moscovita + feldspat potàssic), 5.- Zona de la muscovita + feldspat potàssic i zona del granat. 6.- anàlisis isotòpiques de C i O. 7.- anàlisi mósbauer.

633-2d



633-2b



633-2c

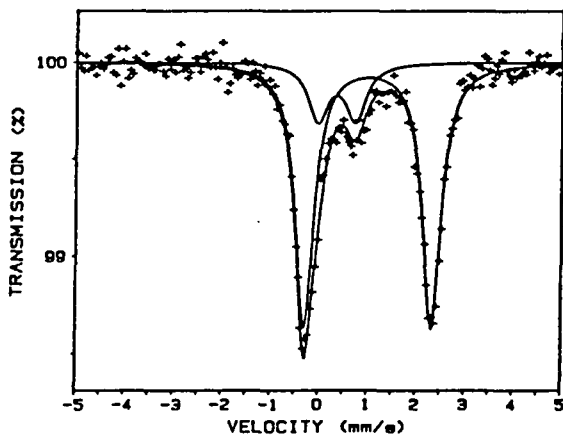


Fig. 8.6.10.- Espectres msbauer de diferents mostres de clorites del skarn Sk-377. Observeu que tots els àtoms de ferro (Fe^{+2} i Fe^{+3}) es situen en posició octaèdrica.

diferents clorites analitzades. Després, utilitzarem aquesta dada en els càlculs d'estabilitat.

A la part inferior de la bossada de sulfurs han estat observades una sèrie de vetes de mida centimètrica que connecten amb la bossada de sulfurs. Aquestes vetes són constituïdes exclusivament per cristalls idiomòrfics de idocrasa i cristalls de calcita de gra groller. Les idocrases mostren una zonació que òpticament és palesa per la presència de colors de birrefringència blau berlí anòmal en el nucli, que cap a la perifèria passa a un marró anòmal i finalment a la vora a gris de primer ordre (Foto 8.6.9). Composicionalment únicament s'observen lleugeres variacions en el contingut de Fe, Al i Ti (Fig. 8.6.11). Segons Deer et al. (1988), aquesta devallada de la birrefringència és deguda a un augment del contingut de grups hidroxil. Prop de la massa de sulfurs les idocrases és troben reemplaçades per clorita, i en el contacte mateix amb els sulfurs la veta és constituïda per agregats de clorita i moscovita. Aquesta clorita presenta les característiques de la clorita II descrita anteriorment. Les condicions d'aflorament no han permès seguir aquestes vetes, però uns 3 m per sota del skarn ha estat observada un altra veta de les mateixes característiques, que tal com veurem quan parlem dels isòtops presenta un lligam clar amb el skarn.

Mineralogia metàl·lica.

El cos mineralitzat no mostra cap tipus de zonalitat aparent. És format per un agregat massiu de cristalls idi a hipidiomòrfics d'arsenopirita, amb quantitats menors de pirrotina. L'arsenopirita conté inclusions de galena, bismut natiu, or i fases de S, Te, Bi i Pb. La geoquímica dels elements majors de

SKARN D'ARSENOPIRITA SK-377
ZONACIO IDOCRASA

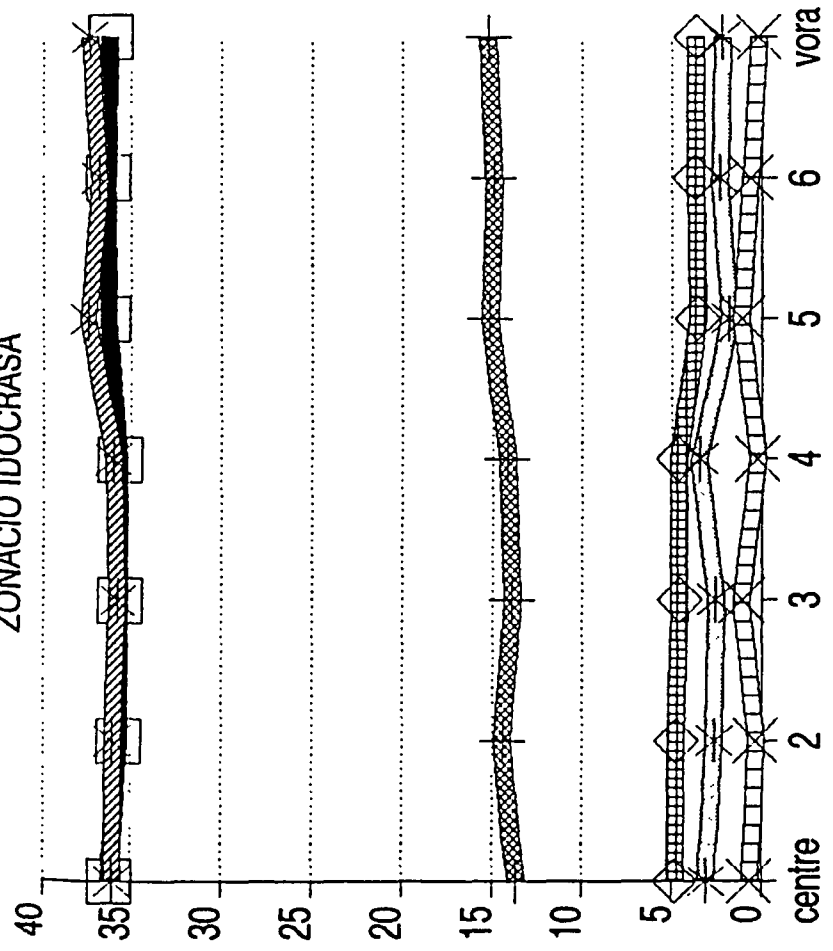


Fig. 8.6.11.- Diagrama on es mostren les anàlisis seriades, des del nucli fins a la vora, d'una idocrasa zonada. Observeu que únicament s'observa una lleugera disminució del Fe i augment del Al i Si cap a la vora.

l'arsenopirita i llurs condicions d'estabilitat seran discutides més endavant.

Un estadi polimetàl·lic, representat principalment per galena reemplaça l'anterior associació (Foto 8.6.10). La successió mineral pot observar-se a la Figura 8.6.12. Els cristalls d'esfalerita presenten continguts variables de Fe, des de 7 a un 11 % FeS mol (annex 2), els valors superiors segurament són deguts a la presència de petites inclusions de calcopirita i pirrotina, el que ens impideix de utilitzar aquestes dades per obtenir dades geobaromètriques (Scott i Barnes, 1971). Semblant a d'altres mineralitzacions d'arsenopirita dels Pirineus (Ayora i Phillips, 1981), les anàlisis de la galena mostren continguts en Ag i Bi i les relacions molars de Bi_2S_3 i Ag_2S són properes a 1:1 característica de la solució sòlida de matildita (BiAgS_2) i galena (Fig. 8.6.13).

Associats a la galena es troba calcopirita, cosalita, pirrotina, molibdenita, grafit, fases de S-Te-Bi-Pb, hessita, bismut natiu i or natiu (Foto 8.6.11, Fig. 8.6.14). Aquests minerals solen situarse en bandes dins de la galena suggerint uns camins preferencials pels fluids. L'or natiu mostra continguts en Ag superiors al 28 % atòmic, per tant l'hem de considerar un electrum. La pirrotina es troba parcial a totalment sulfurada a pirita, procés probablement tardà. L'esfalerita es troba en cristalls al·lotriomòrfics, amb nombroses inclusions de calcopirita i pirrotina. La cosalita es troba en forma de cristalls de morfologia idiomòrfica inclosos a l'interior de la galena.

Les fases de S-Te-Bi-Pb és troben incloses dins de la galena, així com en agregats massissos associats a bandes de clorita i molibdenita (Foto 8.6.12), i sempre presenten morfologia hipi a idiomòrfica. Han estat

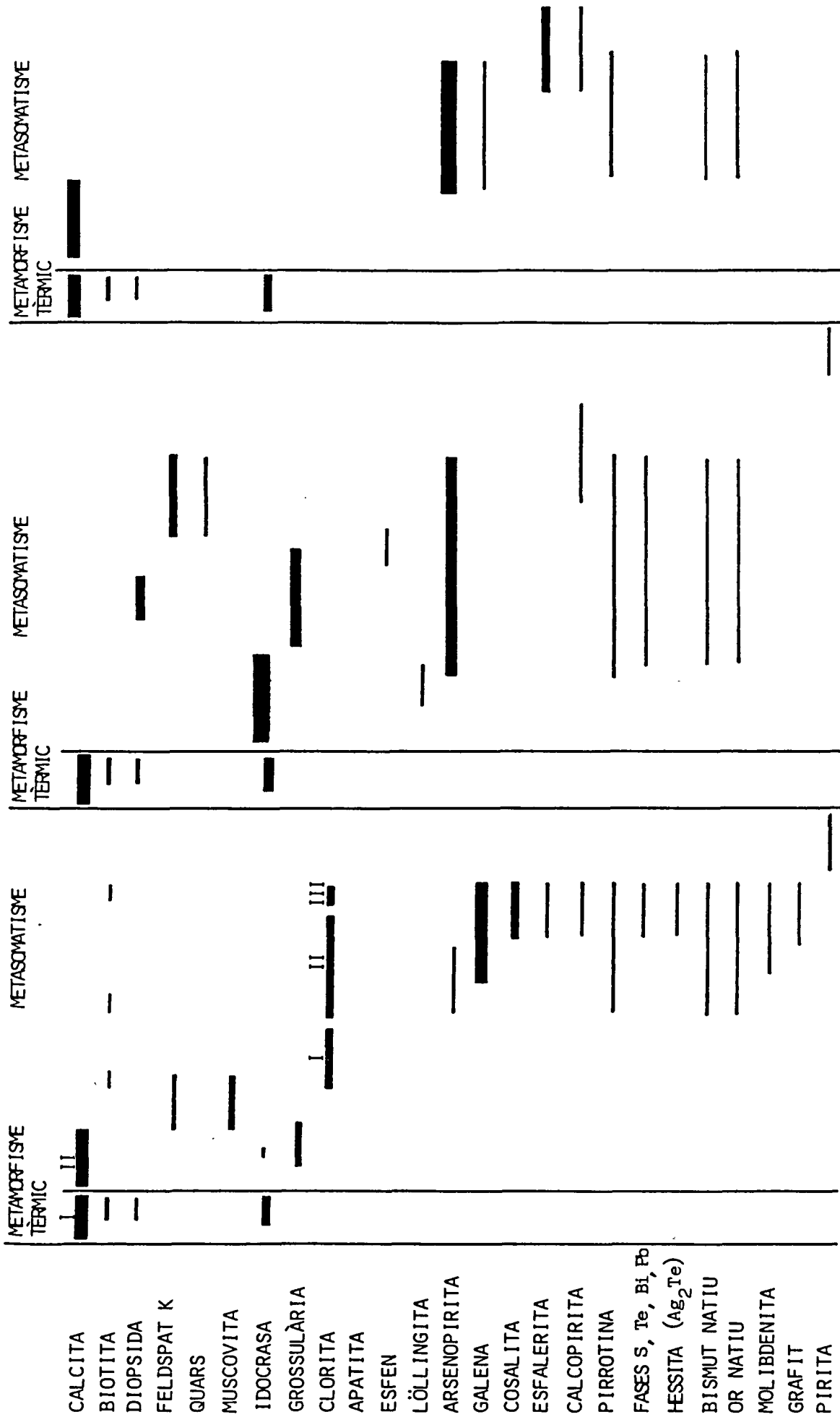


Fig. 8.6.12.- Ordre de successió mineral dels diferents skarns d'arsenopirita estudiats.

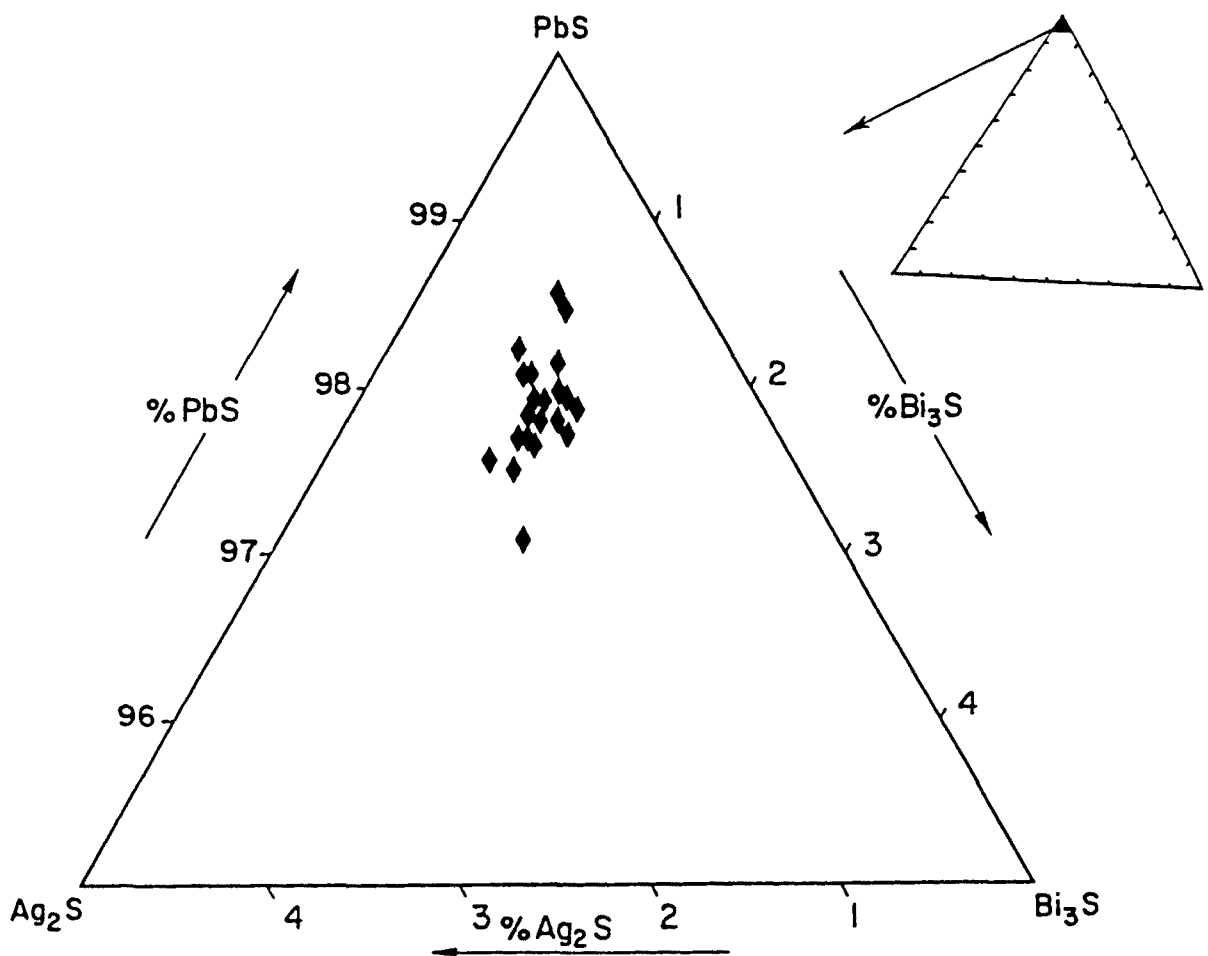


Fig. 8.6.13.- Diagrama triangular PbS-Bi₃S-Ag₂S, on es pot observar una relació molar de Bi₃S-Ag₂S pròpera a 1:1, característica de la solució sòlida de matildita i galena.

diferenciades dues fases: la fase I i la fase II. La fase I és de color groc amb morfologia prismàtica, presenta pel cap baix una exfoliació paral·lela al prisma (Fig. 8.6.15), reflectivitat propera a 60%, fortament anisotròpica i birreflectant (Foto 8.6.13). La fase II és de color verd, amb reflectivitat lleugerament menor a la fase I, i anisotropia forta però no es birreflectant (Foto 8.6.14). La fase I té una relació $S/Te > 1$ i la fase II < 1 , la fase II presenta Pb mentre que la fase I no (Fig. 8.6.6). Les relacions Bi/Pb en ambdues fases són variables (Fig. 8.6.16). Ambdues fases sempre es presenten associades i mai ha estat observat el reemplaçament de l'una per l'altra (Foto 8.6.12). La fase I sovint presenta una oxidació a un sulfat-telurat de plom-bismut que es desenvolupa a partir dels plans d'exfoliació de la fase I (Fig. 8.6.17) i és probablement deguda a fenòmens tardans. Hom observa ocasionalment el reemplaçament dels agregats de sulfo-telururs per agregats de clorita, però la barreja íntima d'aquesta amb cerussites i anglesites tardanes no ha permès estudiar aquestes clorites.

En aquest skarn s'han trobat continguts en plati i paladi inferiors a 5 i 2 ppm respectivament. No ha estat observada la presència de plati i paladi natis, ni de cap fase mineral contenen aquests metalls. Malgrat tot les mostres amb continguts en Pt i Pd presenten sempre continguts alts en Te, la qual cosa podria indicar la presència d'aquests elements a dins l'estructura dels sulfotelururs. Les anàlisis a la microsonda electrònica convencional no són indicatius ja que els pics del Pt i el Pd són interferits pels pics del Bi que en aquestes fases es troba en concentracions molt elevades.

A l'interior de la galena i de l'arsenopirita és troben cristalls idiomòrfics d'apatita, així com



Fig. 8.6.14.- Fotografia amb microscòpia electrònica de rastreig d'un gra d'or del skarn sk-377.

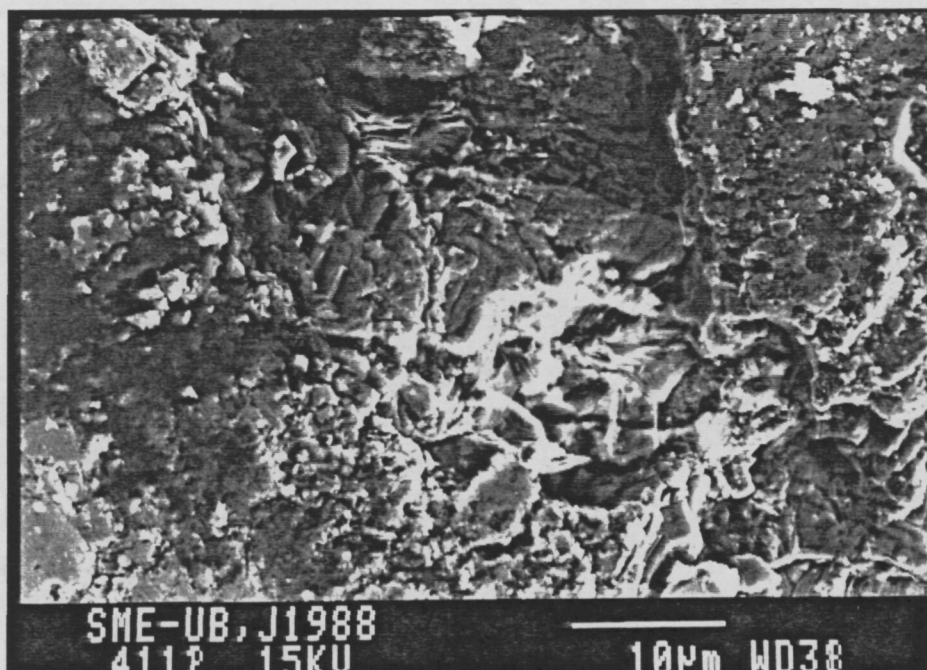


Fig. 8.6.15.- Fotografia amb microscòpia electrònica de rastreig d'un agregat de sulfotelururs. Observeu la bona exfoliació que presenten.

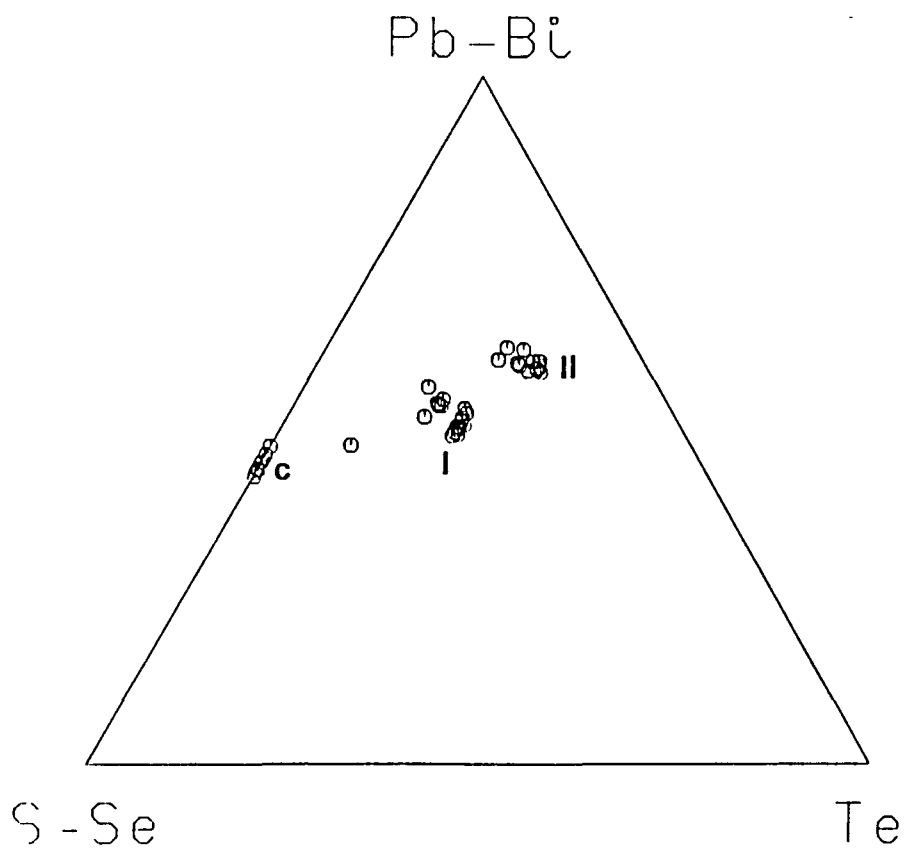
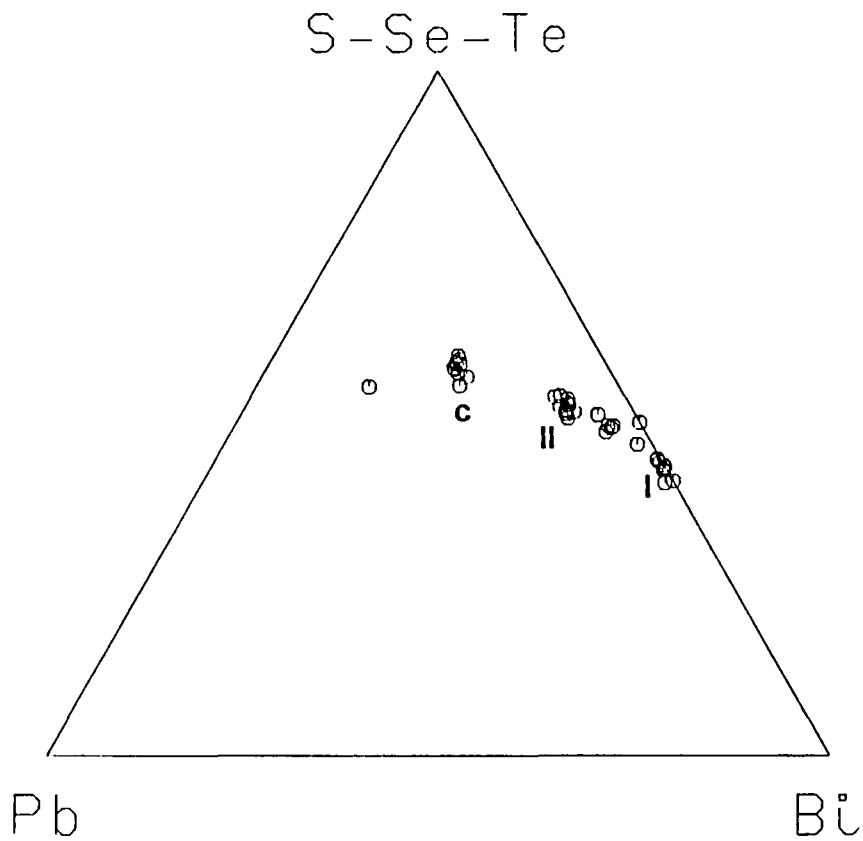


Fig. 8.6.16.- A) Diagrama triangular S-Te-Bi+Pb, on s'han projectat les diferents fases analitzades. Observeu que la fase I presenta relacions S/Te > 1 i la fase II < 1, la fase que no presenta Te és la cosalita (c). B) diagrama triangular S+Se+Te-Pb-Bi on es pot observar el contingut major en Pb de la fase II.

agregats radials de cristalls idiomòrfics de clorita III. Alguns d'aquests agregats de clorita, són reemplaçats per un agregat de cerussita-anglessita, seguint les superfícies (001) de la clorita (Fig. 8.6.18).

Com a minerals d'alteració s'han observat limonita, malaquita, atzurita, marcassita, escorodita, bismita, cerussita, anglessita i sulfotelurats de Pb i Bi. Els òxids de ferro és troben pobrement desenvolupats, per la qual cosa la mineralització aflorant no presenta la típica montera i no pot utilitzar-se com a eina de prospecció i localització d'indicis (Foto 8.6.1).

Skarn 389

Al igual que el skarn 377, aquest és situa a les calcàries massisses del Devonià inferior, 10 metres per sobre del contacte intrusiu amb la granodiorita (Fig. 8.6.1, 8.6.2, 8.6.3). El metamorfisme tèrmic de difusió ha produït la recristal·lització de la calcita i la formació de petits grans de biotita i diòpsid a l'interior del marbre, així com vetes de idocrasa relictas tant de les juntes d'estratificació com dels plans d'esquistositat.

Les condicions d'aflorament sols han permès estudiar la part superior d'una massa mètrica de sulfurs massissos (Fig. 8.6.19), en contacte directe amb les calcàries. Les calcàries mostren una important recristal·lització prop del cos mineralitzat. Com a mineralogia silicatada, sols s'ha observat la formació de clorita.

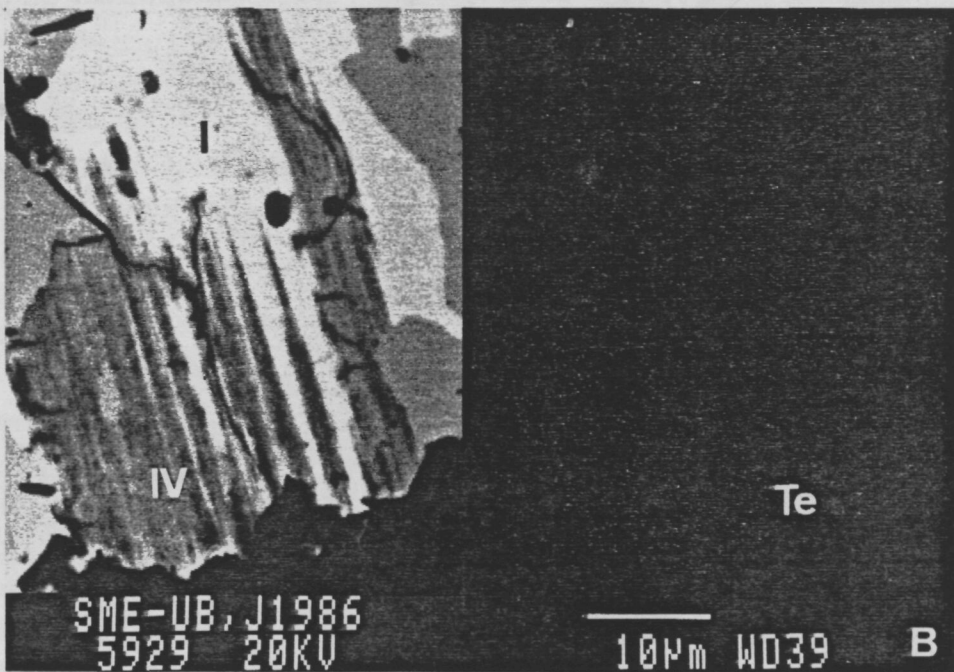
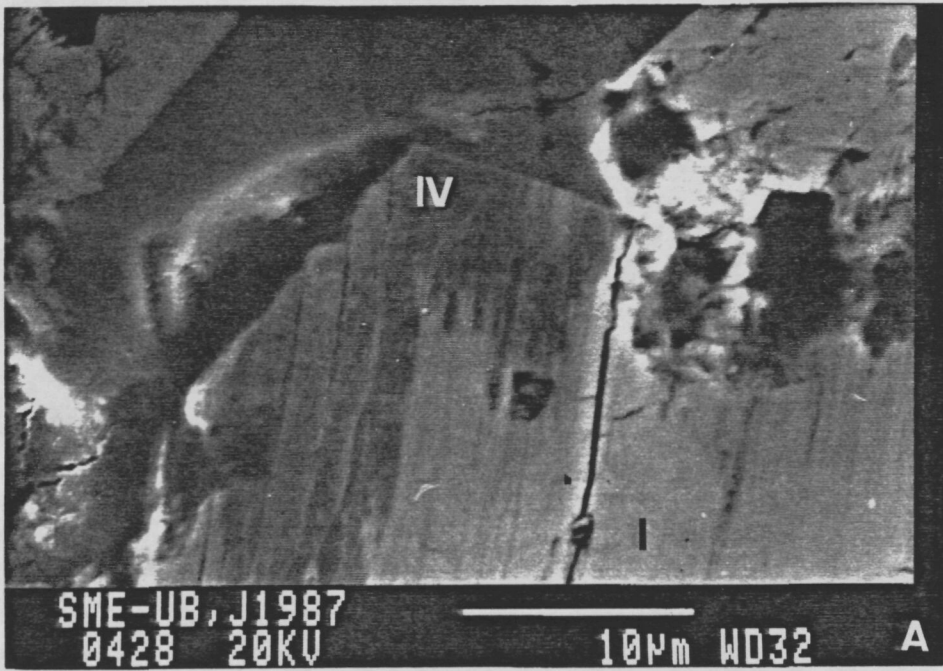


Fig. 8.6.17.- A) Fotografia amb microscòpia de rastreig on es mostra la fase I parcialment reemplaçada per un telurat de bismut (fase IV). B) Idem que (A), on s'adjunta un mapa de distribució del Te.

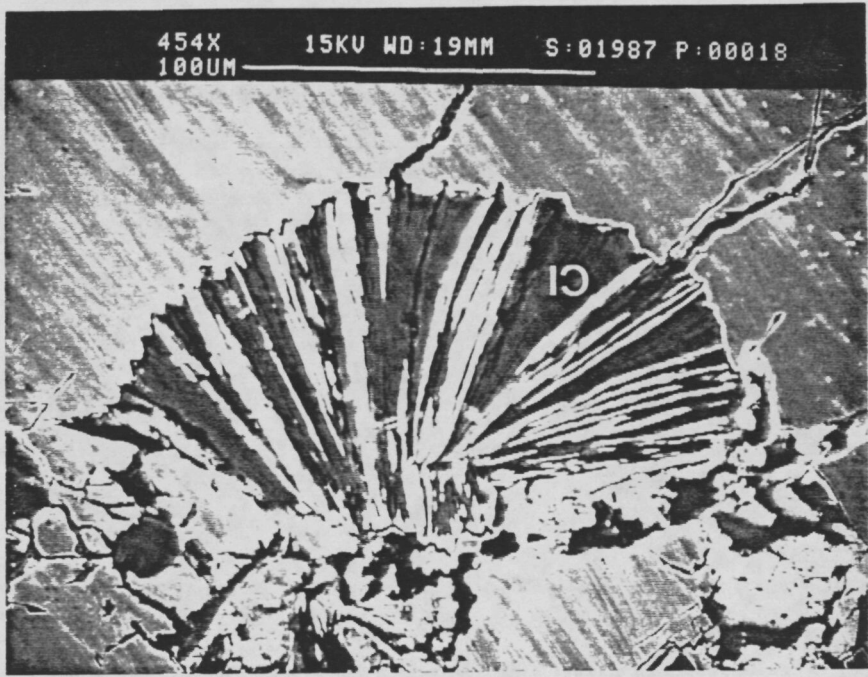


Fig. 8.6.18.- Fotografia amb microscòpia de rastreig on es mostra un agregat de clorita III inclos a l'interior de la galena. Observeu el reemplaçament de la clorita per un agregat de cerussita-anglessita, preferentment segons els plans 001.

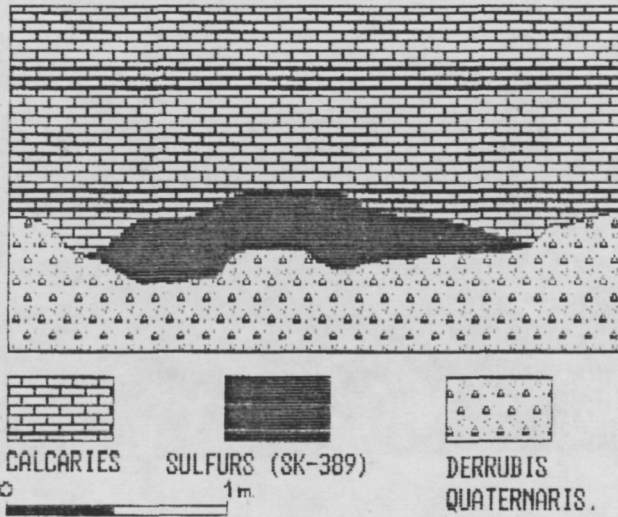


Fig. 8.6.19.- Tall geològic del skarn d'arsenopirita Sk-389.

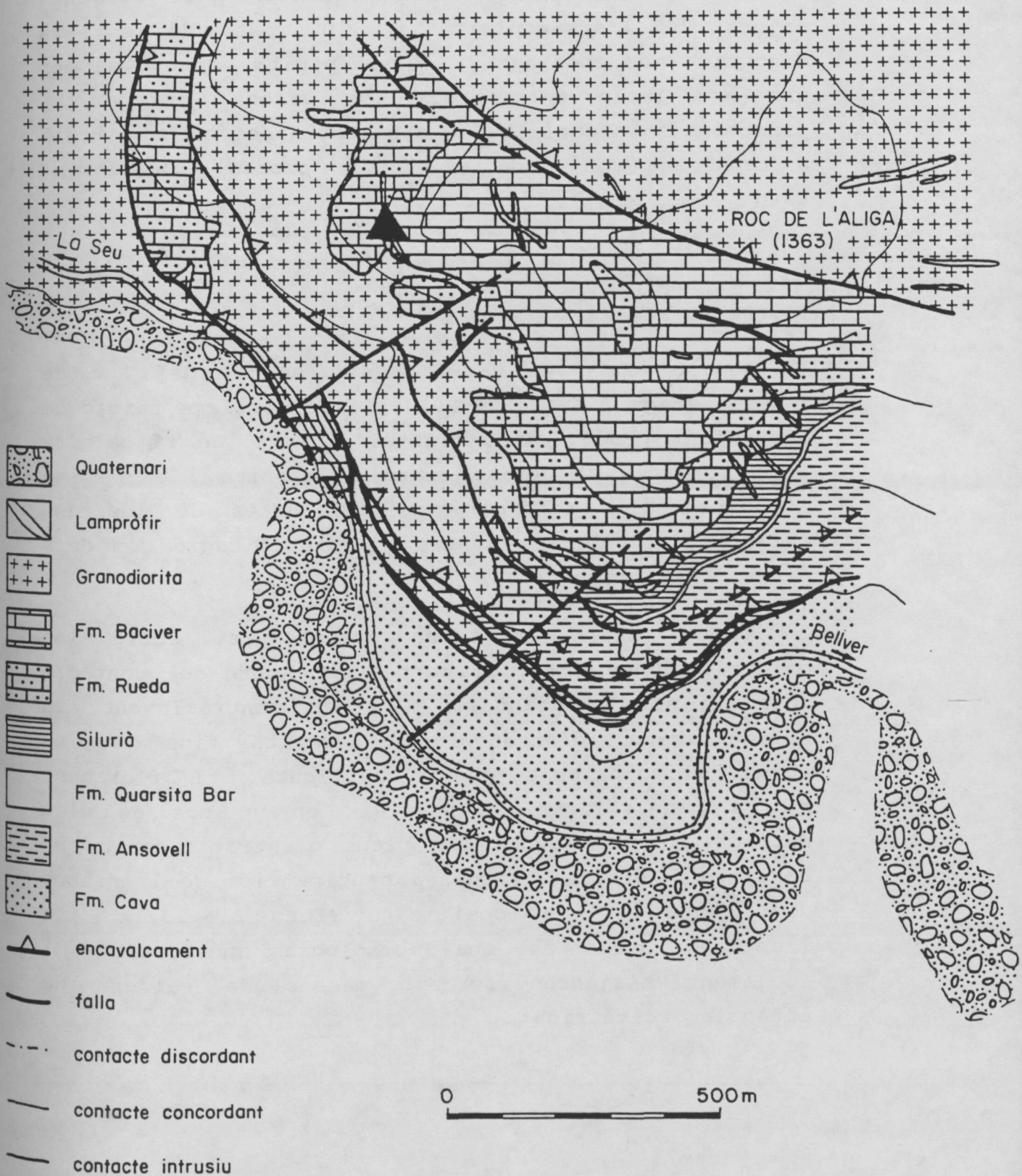


Fig. 8.6.20.- Cartografia de detall del sector del Niu de l'Aliga, on es mostra la situació del skarn d'arsenopirita Sk-364. Per més detall vegeu el mapa A-1 de l'annex 1.

Mineralogia metàl·lica

El cos mineralitzat és constituït per un agregat de cristalls idiomòrfics d'arsenopirita. Aquesta presenta petites inclusions de galena, pirrotina, or natiu i bismut natiu. La geoquímica dels elements majors de l'arsenopirita i llur estabilitat serà discutida més endavant. L'arsenopirita és seguida per una associació intersticial de galena, esfalerita, pirrotina i calcopirita. La pirrotina es troba parcialment sulfurada a pirita, procés probablement tardà.

Skarn 364

Aquest skarn es situa en el sector del Roc de l'Aliga (Fig. 8.6.1, 8.6.20), el metamorfisme tèrmic de difusió ha produït la recristal·lització de la calcita i la formació de petits grans de biotita i diòpsid a l'interior del marbre, així com vetes de idocrasa relictas tant de les juntes d'estratificació com dels plans d'esquistositat.

Aquest skarn es troba desenvolupat sobre les calcàries devonianes, 25 metres per sobre del contacte intrusiu amb la granodiorita, però contràriament als altres skarns d'arsenopirita descrits fins ara és format principalment per calcosilicats. L'aflorament de la mineralització consisteix en un cos de mida mètrica elongat segons els plans d'estratificació que consisteix en una alternança centimètrica de l·lencions d'arsenopirita i calcosilicats (Foto 8.6.15). Els l·lencions presenten una morfologia anastomosada i localment s'ajunten formant masses de sulfurs de potència decimètrica.

Mineralogia silicatada

Els silicats són representats principalment per un agregat massís de gra fi de idocrasa, diòpsid i granat principalment. En un primer estadi és forma la idocrasa, que és reemplaçada per grossulària, i aquesta darrera per diòpsid. Posteriorment una associació de quars i feldspat potàssic reomplena la porositat restant. La idocrasa es presenta en cristalls idiomòrfics a hipidiomòrfics, mostra colors de birrefringència normals, que arriben fins el gris de primer ordre. Presenta una zonació discreta, visible per una extinció concèntrica a la vora dels cristalls. Aquesta es reflecteix en llur composició per una lleugera disminució del contingut en Fe cap a la vora del cristall (Fig. 8.6.21).

El granat es troba en cristalls idiomòrfics presentant una lleugera anisotropia en sectors; llur composició oscil·la entre $\text{Gr}_{92}\text{-Ad}_6\text{-Al}_2$ al nucli i $\text{Gr}_{82}\text{-Ad}_{11}\text{-Al}_6\text{-Sp}_1$ a la vora (Fig. 8.6.6, 8.6.22). Es situa a la porositat deixada per la idocrasa, i habitualment reemplaça a aquesta. Sovint associat a aquest reemplaçament es troba esfen, format segurament a partir del titani alliberat per la idocrasa.

El Diòpsid es situa en els intersticis deixats per la grossulària, i ocasionalment remplaça a la idocrasa i a la grossulària. Es presenta en cristalls idi a al·lotriomòrfics amb composicions poc variables que oscil·len des de $\text{Hd}_6\text{-Di}_{44}\text{-Wo}_{50}$ a $\text{Hd}_{10}\text{-Di}_{40}\text{-Wo}_{50}$.

La porositat deixada per les anteriors fases es reomplena per una paragènesis de feldspat potàssic i quars en proporció menor.

Totes les fases minerals anteriors són reemplaçades per una paragènesi polimetàl·lica, representada principalment per arsenopirita.

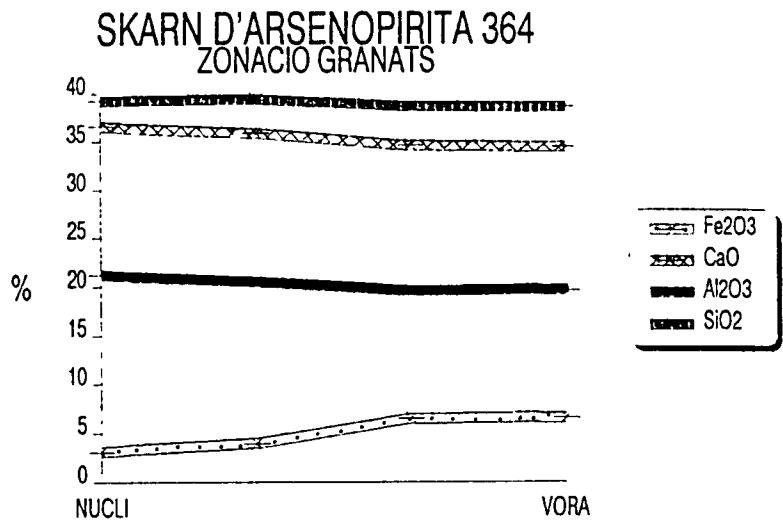


Fig. 8.6.22.- Diagrama on es mostren els anàlisis seriats des del nucli fins a la vora d'un granat del skarn Sk-364. Observeu que únicament s'observa una lleugera disminució del Al i un augment del Fe.

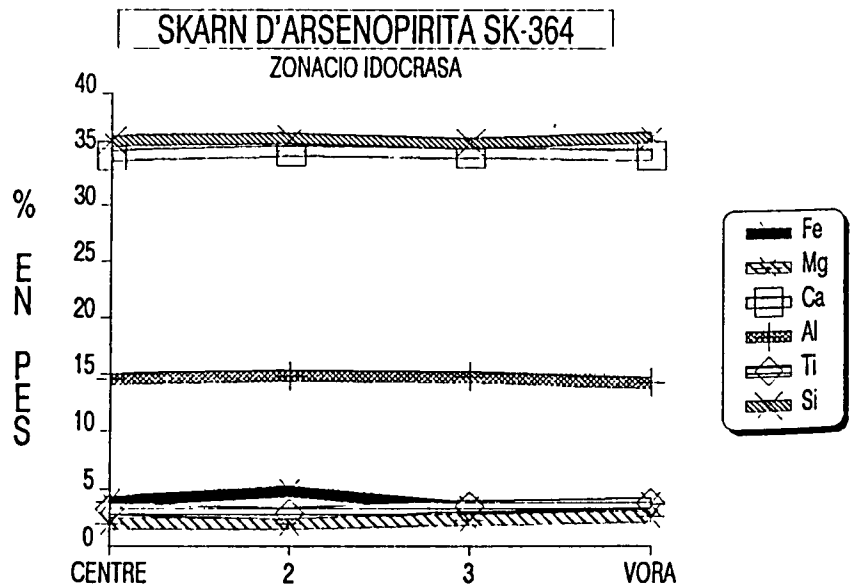


Fig. 8.6.21.- Diagrama on es mostren els anàlisis seriats des del nucli fins a la vora d'una idocrasa zonada. Observeu que únicament s'observa una lleugera disminució del Fe cap a la vora.

Mineralogia metàl·lica

És constituïda per un agregat de cristalls idiomòrfics d'arsenopirita. Localment en el nucli dels cristalls d'arsenopirita, es troben inclosos cristalls idiomòrfics de löllingita. L'arsenopirita també presenta petites inclusions de pirrotina, galena, bismut natiu i or natiu.

Com minerals de meteorització s'ha observat escorodita, limonita, melanterita, malaquita i atzurita.

Skarn 1000.

Aquest skarn no ha pogut ésser estudiat en detall ja que aflora en un espadall de difícil accés. Consisteix en una massa de sulfurs de mida decamètrica situada en el sector del Roc Beneido (Fig. 8.6.1, 8.6.2), presenta una lleu alteració a òxids i arseniats que li donen un color roig-marronès típic dels gossans.

La mineralogia metàl·lica consisteix en un agregat massiu d'arsenopirita. Aquesta presenta inclusions de pirrotina, galena i bismut natiu. L'arsenopirita es incipientment reemplaçada per una paragènesi polimetàl·lica constituïda per galena, esfalerita, pirrotina i calcopirita. Associat a aquesta paragènesi polimetàl·lica és troba quars.

8.6.2.- CONDICIONS DE FORMACIO.

8.6.2.1.- ARSENOPIRITA.

S'ha analitzat l'arsenopirita dels tres skarns estudiats (Sk-377, Sk-364 i Sk-389) mitjançant SEM-EDS

(SK α , FeK α , AsL α , 15 kV, 2000 + - 100 cps), utilitzant els patrons ASP-57, ASP200 (Kretschmar and Scott, 1976) i RB-Orl (Moëlo et al., 1985). L'arsenopirita no presenta continguts apreciables de Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe es dins de la variació 33 + - 1% atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar and Scott, 1976). A la Figura 8.6.23, pot observarse la projecció de les anàlisis en el diagrama As-S-Fe.

La relació As/S de l'arsenopirita en equilibri amb altres fases del sistema As-S-Fe ha estat experimentalment comprovat que depèn de la temperatura i de l'activitat de sofre (Kretschmar and Scott, 1976). A una pressió de 2 Kbar la reacció d'equilibri pot augmentar per sota de 10 °C (Sharp i al, 1985), la qual cosa queda dins del rang d'error de les anàlisis. Les isopletes d'As atòmic (mitja + - desviació estandard) pels tres skarns s'han projectat en un diagrama log f_{S_2} - T (Fig. 8.6.24). En els skarns 377 i 389 el camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve limitat per l'absència de löllingita i bismutinita, mentre que en el skarn 364 la presència de löllingita també limita el camp d'estabilitat de l'arsenopirita d'aquest skarn. L'amplia variació de Temperatura del skarn 364, pot ésser lleugerament disminuïda atenent a l'absència inicial d'arsenopirita coexistent amb la löelligita, i a que els cristalls d'arsenopirita estan zonats mostrant una disminució de la relació As/S vers la part externa dels cristalls. Aquests cristalls també mostren una fina envolta de poques micres de gruix amb continguts baixos en As ($X = 32.6 + - 0.3$), que pot ésser interpretada com el resultat de la requilibració de l'arsenopirita amb un fluid més tardà, ja sigui a més baixa temperatura o a més alta activitat de sofre. L'equilibri galena-cosalita en l'associació posterior

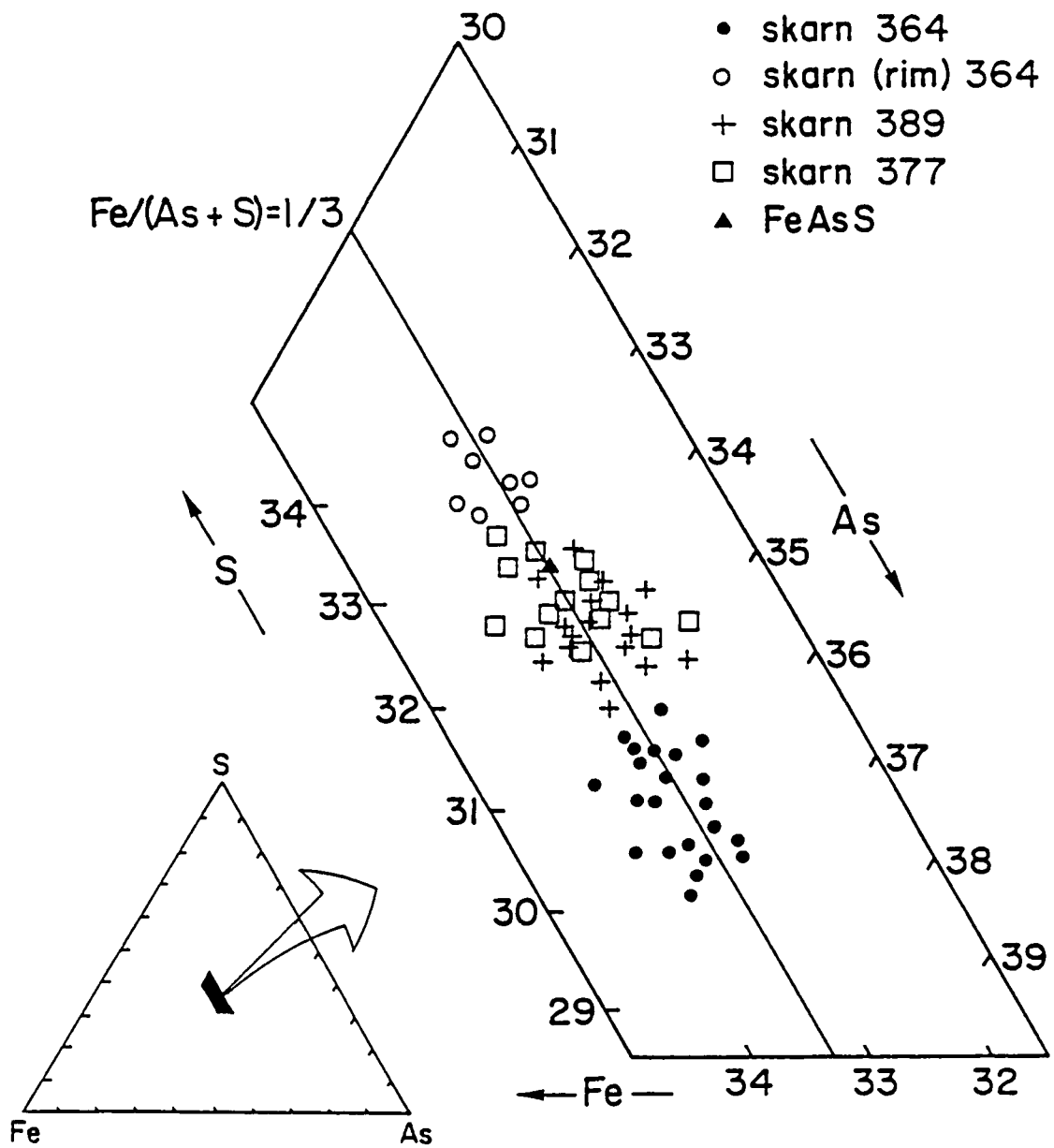


Fig. 8.6.23.- Diagrama triangular S-As-Fe, on s'han projectat les anàlisis d'arsenopirita dels skarns d'arsenopirita estudiats.

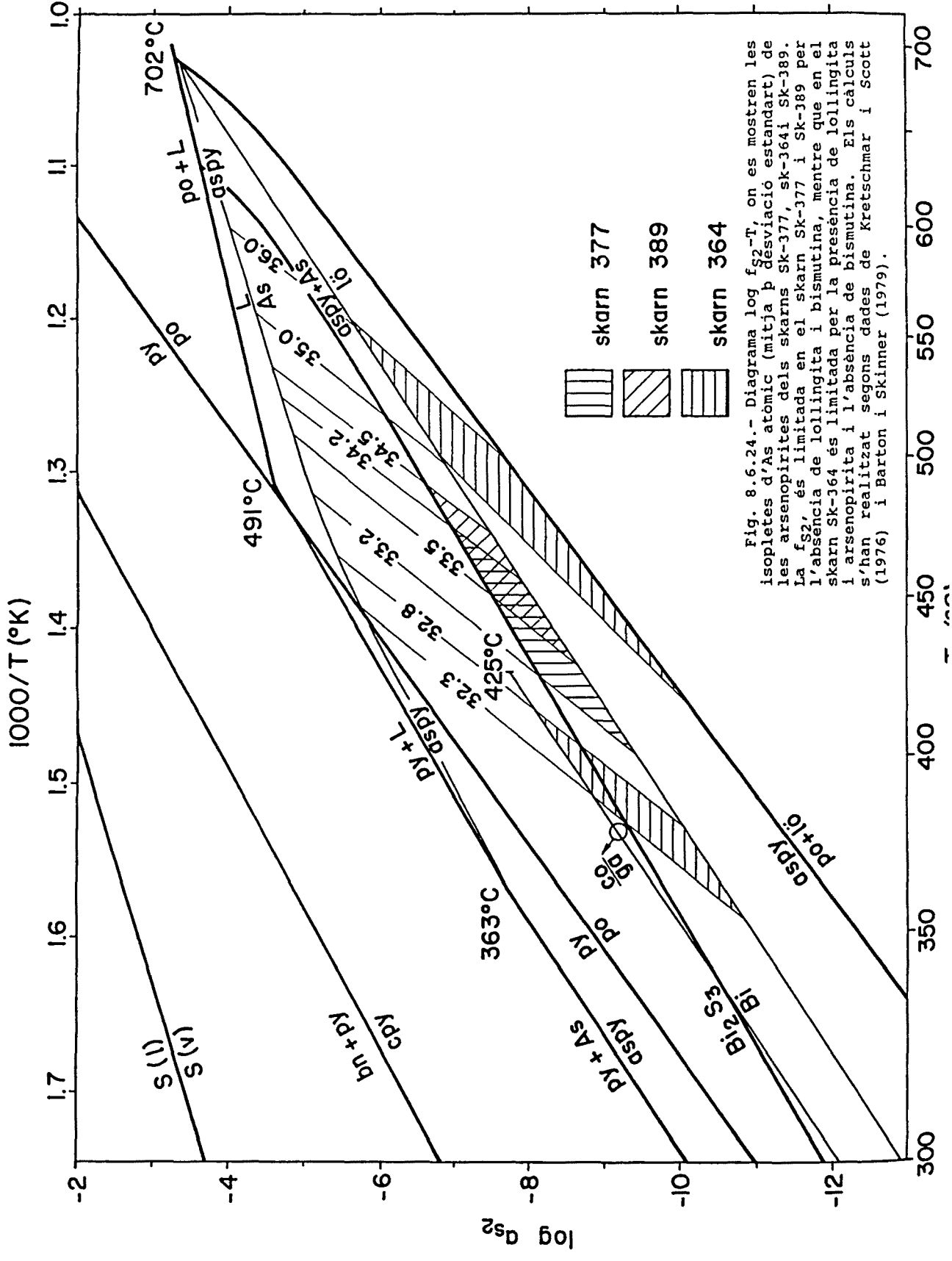


Fig. 8.6.24.- Diagrama $\log f_{S_2-T}$, on es mostren les isopletes d'As atòmic (mitja β desviació estàndard) de les arsenopirites dels skarns SK-377, SK-364 i SK-389. La f_{S_2} , és limitada en el skarn SK-377 i SK-389 per l'absència de lollingita i bismutina, mentre que en el skarn SK-364 és limitada per la presència de lollingita i arsenopirita i l'absència de bismutina. Els càlculs s'han realitzat segons dades de Kretschmar i Scott (1976) i Barton i Skinner (1979).

SKARNS	SK-377	SK-389	SK-364	SK-1000
Sillicats	Escassos Gr+Ms+FK+Clo	Escassos Clo	Abundants Id+Gr+Di	
Quars	Absent	Absent	Present	Present
Clorites	Abundants	Abundants	Escasses	Presents
pH	Muscovita+Feldspat K	-	Feldspat potàssic	-
Mineralogia metàl·lica	Assoc. Arsenop.+Assoc. galena	Arsenop. + galena	Arsenopirita+löellingita	Arsenopirita+galena
Temperatura (°C aspy)	475 a 400	500 a 435	550 a 430	-
Temperatura (ga-sl)	425	-	-	-
log fO ₂	475-525	-	-	-
log fS ₂	QFM	-	ppm	-
log fTe ₂	galena-cosalita	-6.8 a -8.7	-5.7 a -10.2	-
Au+Bi	-8.6	-	-	-
Minerals d'Ag	Presents	Presents	Presents	Presents
Fases de S, Te, Bi	Absents	Presents	Absents	Presents
	Presents	Presents	Absents	Presents

Fig. 8.6.25.- Resum de les principals característiques dels skarns d'Arsenopirita.

sembla desmentir aquesta darrera possibilitat (Fig. 8.6.24).

La Figura 8.6.25, resum les principals característiques per les condicions mineralitzants a 450 °C. Per a l'associació d'arsenopirita l'activitat del sofre és més baixa que el tampó pirita-pirrotina, quedant limitada per la presència d'arsenopirita i bismut natiu. A l'associació de galena, el equilibri de galena i cosalita és coherent amb l'anterior variació de l'activitat del sofre (Fig. 8.6.25). La presència de cosalita també ens suggereix una temperatura lleugerament inferior, ja que aquest mineral es estable a temperatures inferiors a 425 °C (Craig i Barton, 1973). Referent a l'activitat de l'oxigen del fluid en equilibri amb la associació d'arsenopirita tant sols sabem que va ésser inferior al tampó Pirita-pirrotina-magnetita, i que per l'associació de galena el límit d'estabilitat del grafit a 450 °C i 2 Kbars (Ohmoto i Kerrich, 1977) constitueix el límit superior de l'activitat d'oxigen.

8.6.2.2.- ELS SULFOTELURURS

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

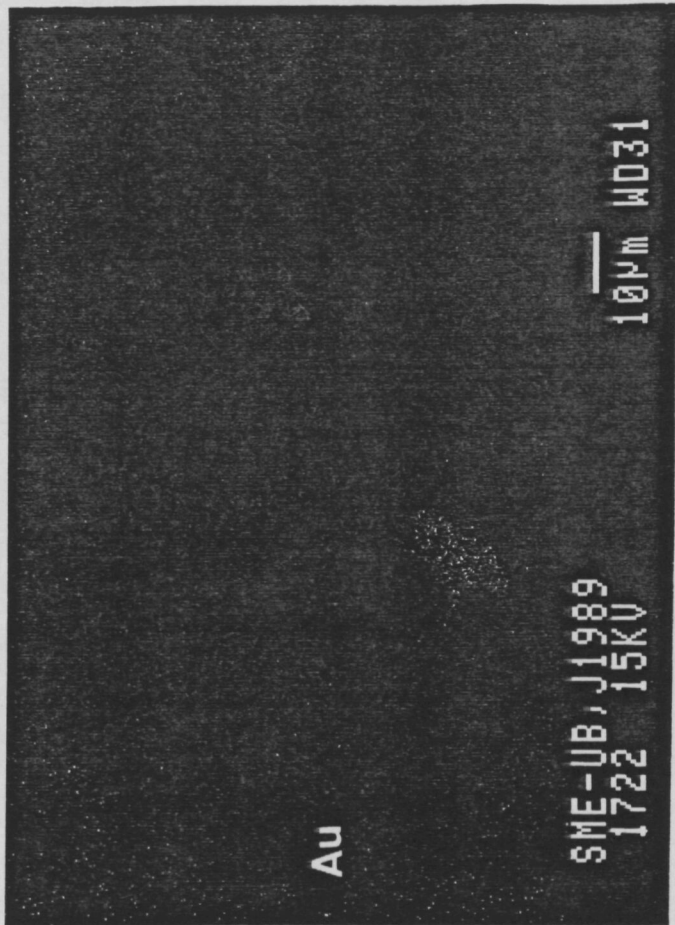
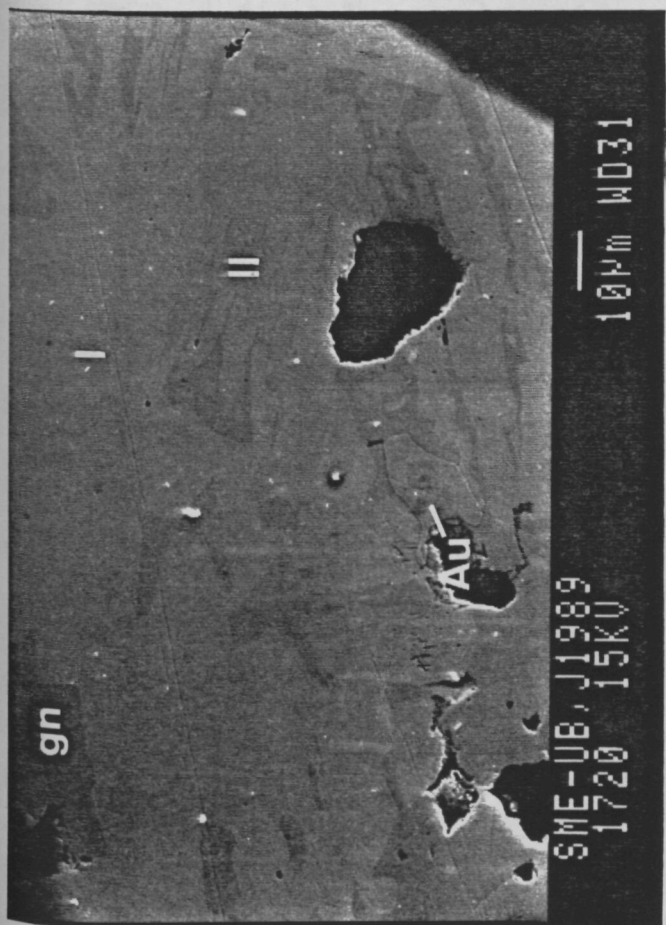
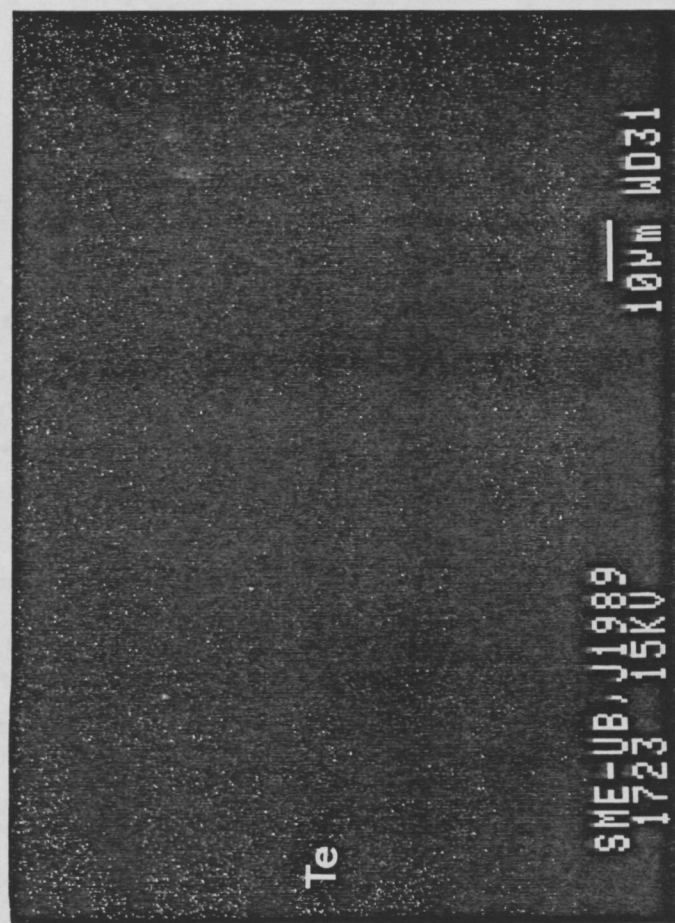
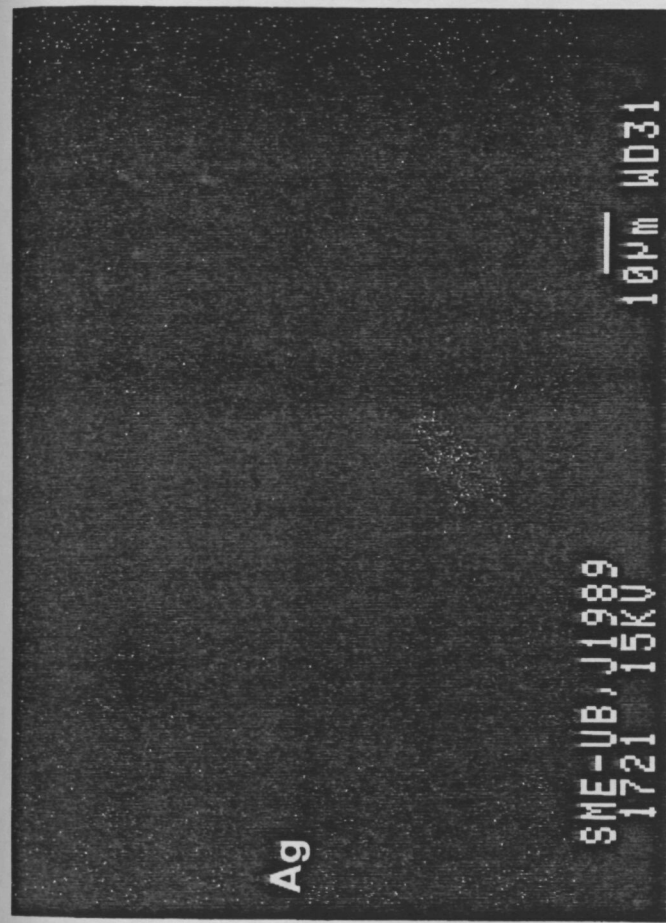


Telurobismut

Tetradimita.

Per altra banda Afifi et al (1988) troba que la paragènesi hessita-electrum és un bon indicador de la fugacitat de telur de la solució mineralitzant. El mateix autor també indica que és una paragènesi típica de baixes relacions f_{S_2}/f_{Te_2} tal com ja indicaren Barton i Skinner (1979). La reacció que té lloc és:

Fig. 8.6.26.- A) Fotografia amb microscòpia de rastreig d'un agregat de sulfotelururs amb hessita i or (Au). La hessita es distribueix en fines franjes situades entre el contacte entre la fase I i II, o bé entre la galena i qualsevol de les dues fases anteriors. B) Mapa de distribució de l'or, C) Mapa de distribució del Te, D) mapa de distribució de l'Ag. Observeu que en el mapa de distribució de l'Ag, els contactes es situen aliniats.



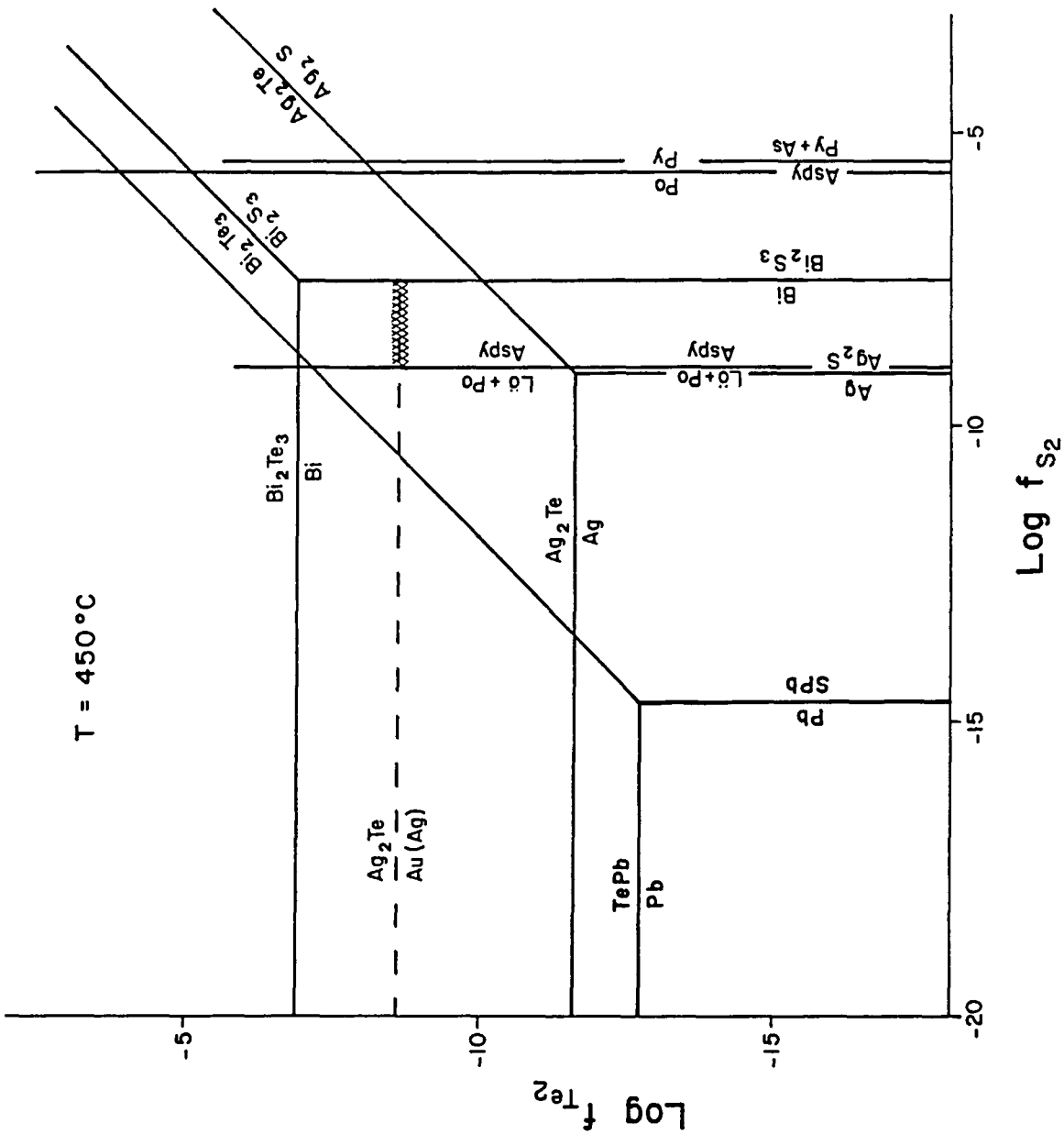


Fig. 8.6.27.- Diagrama f_{Te_2} - f_{S_2} a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, on es mostra el camp d'estabilitat de les principals fases minerals de Te i S, així com la f_{Te_2} calculada a partir...