

**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

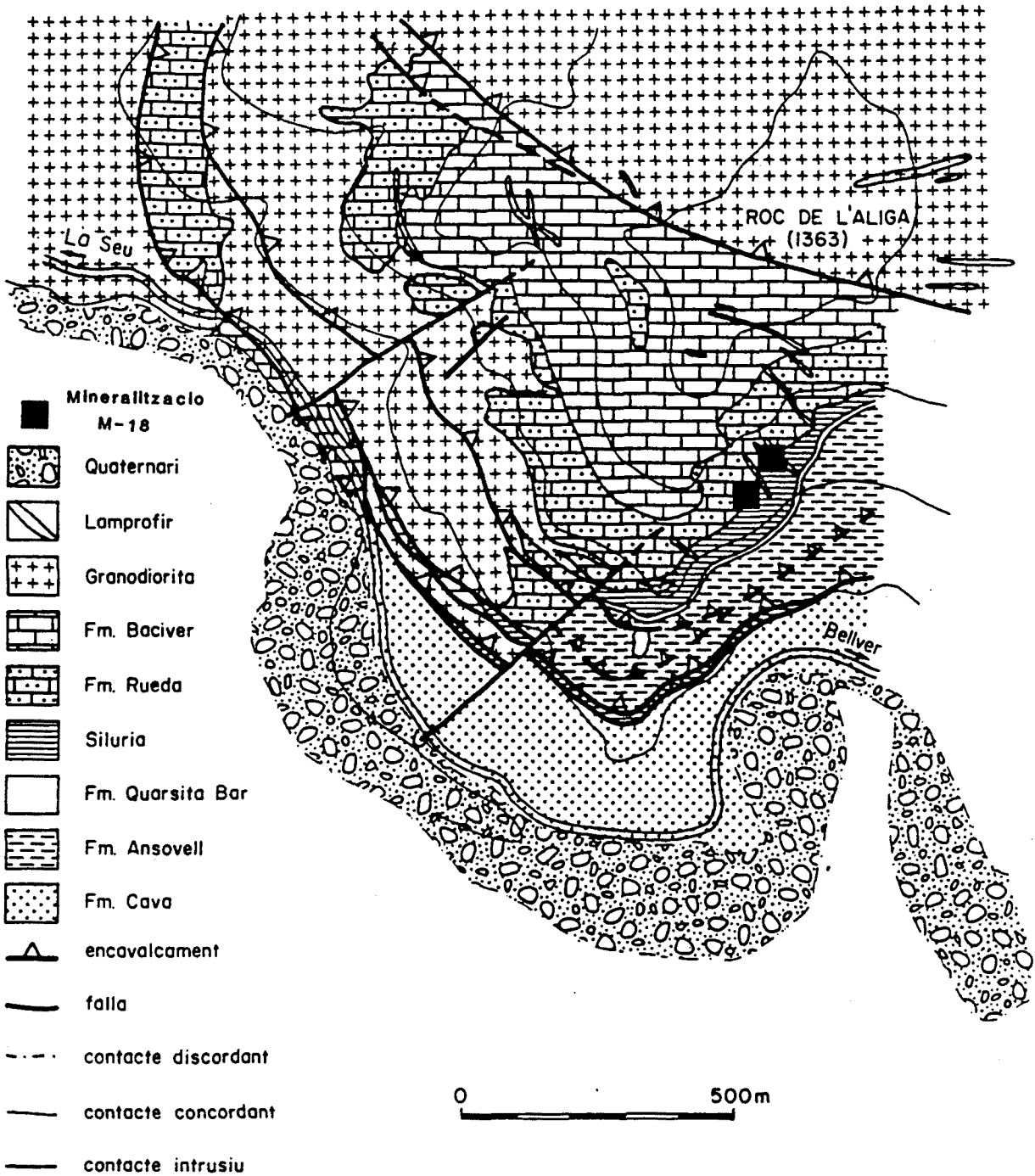


Fig. 9.4.1.- Situació de les mineralitzacions estratolligades al transit silurià-devonià de l'àrea estudiada.

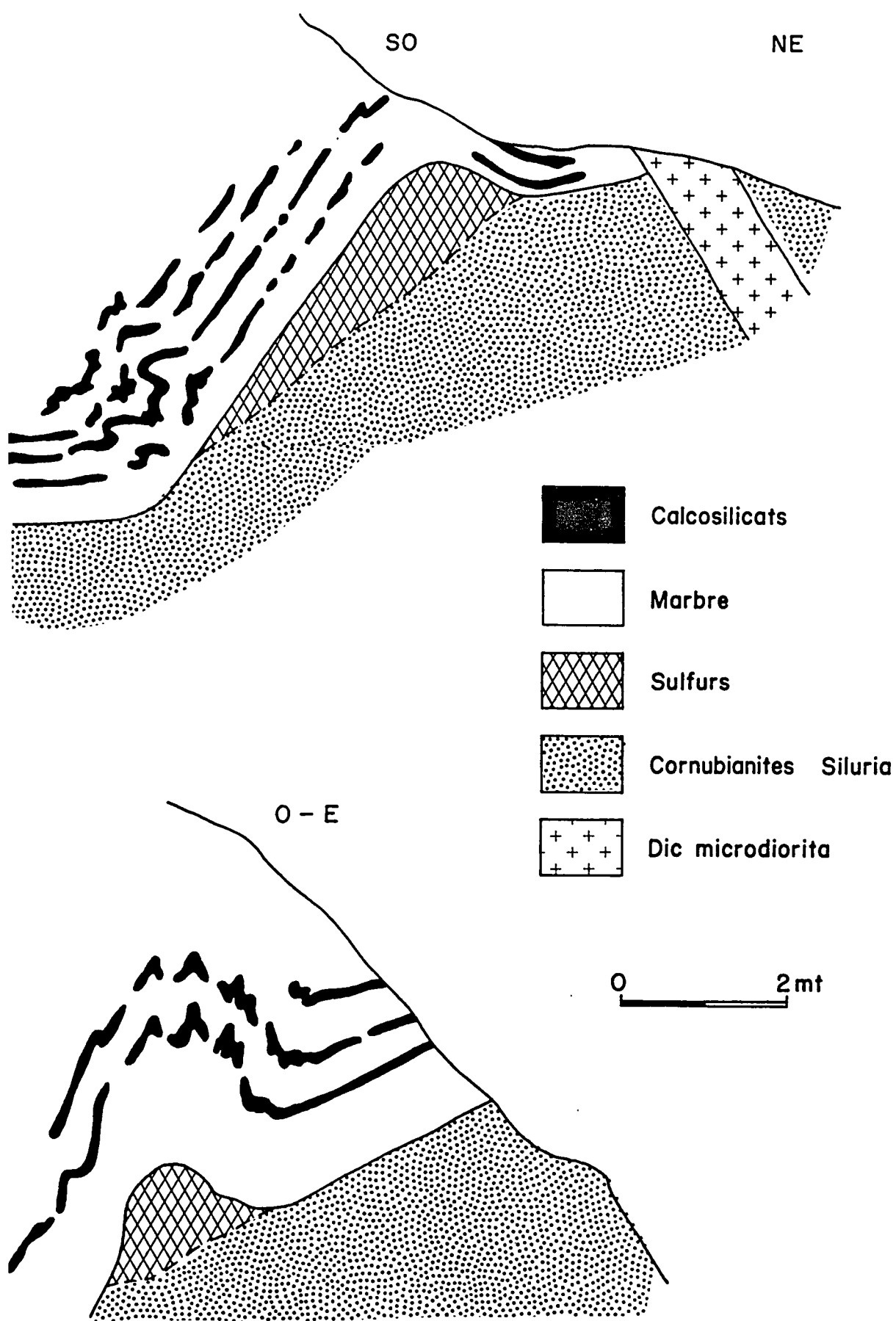


Fig. 9.4.2.- Detall de la mineralització M-18. Observeu la reconcentració de la pirrotina en les charneres dels plecs.

Foto 9.1.1.- Detall de la mineralització M-693. Carretera de la Seu a Bellver.

Foto 9.1.2.- Detall de la Fotografia 9.1.1. Observeu el reemplaçament de la granodiorita per la mineralització.

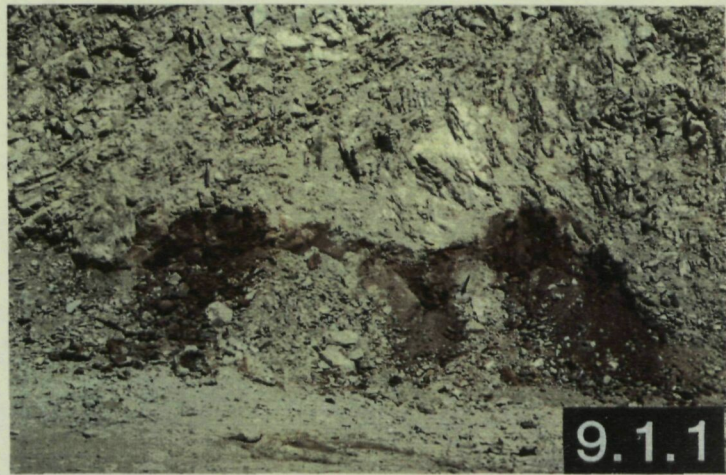
Foto 9.1.3.- Moscovita a l'interior de la paragènesis metàl·lica.

Foto 9.1.4.- Remplaçament de l'arsenopirita per calcopirita.

Foto 9.2.1.- Detall de la mineralització d'As-Sn-Au (M-743).

Foto 9.3.1.- Filó de quars de mida mil·limètrica mineralitzat en scheelita afectant a una aplita.

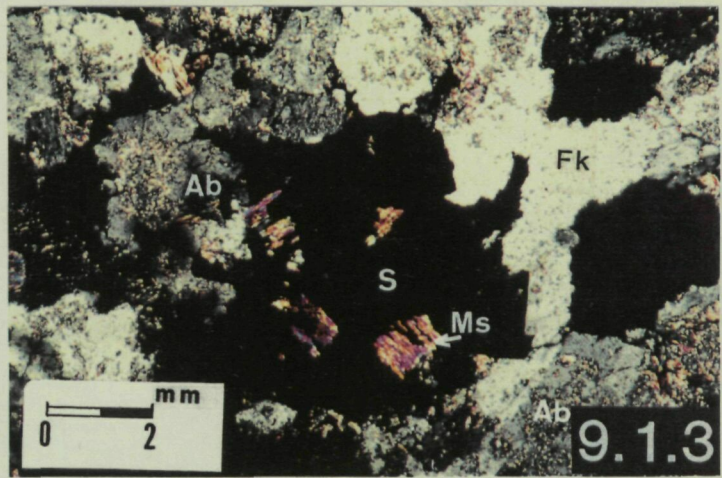
Foto 9.3.2.- Detall de la fotografia 9.3.1 amb llum ultraviolada d'ona curta. observeu la situació de la scheelita dins del quars, així com en plans de diàclasi afectant a la granodiorita.



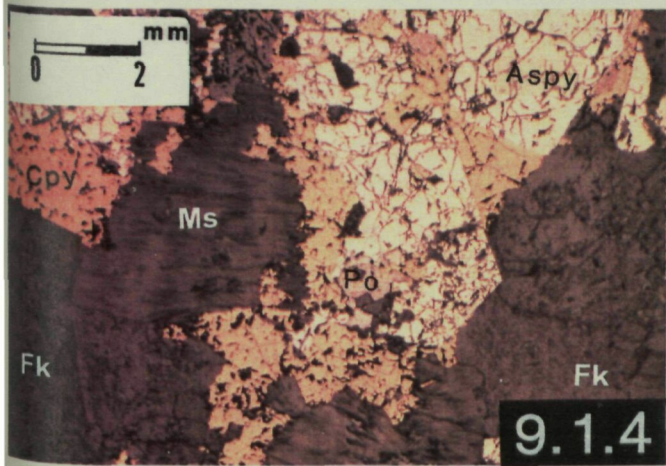
9.1.1



9.1.2



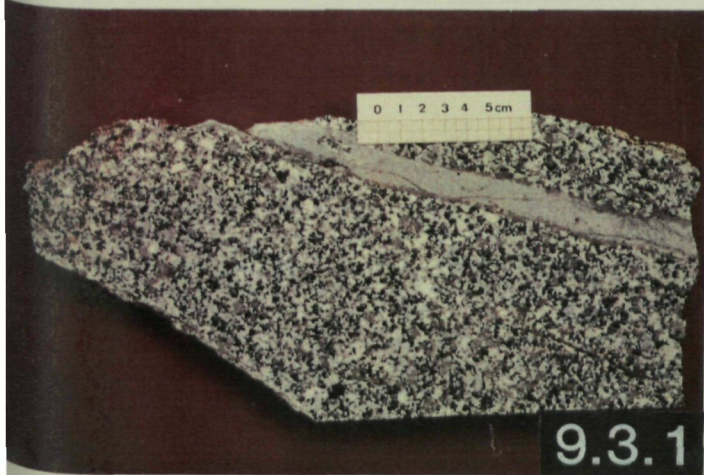
9.1.3



9.1.4



9.2.1



9.3.1



9.3.2



FIG. 2-2. — Mineros medievales empleando la varilla de zahori.
(Agricola: *De Re Metallica*.)

10.- CRITERIS DE PROSPECCIO.

10.- CRITERIS DE PROSPECCIO.

10.1.-CRITERIS GENETICS I GEOQUIMICS DE PROSPECCIO.

Tal com ja hem vist, a l'apartat 8.9, la mineralització en els diferents skarns de l'àrea, sempre es concentra en els darrers estadis (II, III i IV). Per tant la recerca de les paragènesis característiques d'aquests estadis (hedenbergita, andradita estannífera, quars + calcita + clorita þ actinolita) pot constituir una bona eina de prospecció.

La presència d'una anomalia negativa en europi dels nivells calcosilicatats, pot ser un bon indicador del pas del fluid metasomàtic, i per tant de l'existència potencial d'un skarn mineralitzat.

Els isòtops estables de C i O, malgrat ser una eina cara, poden resultar de gran ajuda en la determinació de la circulació de fluids a través de les calcàries. També poden ser utilitzats com indicadors del sentit de circulació del fluid, i per tant de la direcció favorable de continuació de la mineralització.

El procés isotòpic dominant en els skarns estèrils és la volatilització, aquest es palesa per l'evolució mostrada per les composicions isotòpiques en ^{13}C i ^{18}O de les calcites del skarn. Aquestes calcites, són reequilibrades pels fluids hidrotermals lligats als sulfurs i scheelita, mostrant en aquest cas un procés d'intercanvi isotòpic. Per tant la modelització de empobriments en ^{13}C i ^{18}O segons un procés d'intercanvi isotòpic, pot ser indicador de l'existència d'una fase hidrotermal mineralitzada en el skarn. Malgrat tot, aquest mètode requereix un acurat mostreig, possiblement exesivament car per una campanya de prospecció estratègica, però potser aplicable a campanyes tàctiques sobre indicis coneguts.

Per altra banda, les calcites amb composicions molt empobrides en ^{13}C ($< - 8$ per mil), són indicadores del control del fluid per part de fluids controlats per la roca regional i per tant potèncialment mineralitzadors. En el mateix sentit les composicions pessants en ^{34}S ($>+4$ per mil), també són indicadores de fluids potèncialment mineralitzadors.

10.2.- CRITERIS DE PROSPECCIO DE CAMP.

10.2.1.- MINERALITZACIONS TIPUS SKARN.

Tal com hem vist en el capítol 8.9, la majoria dels skarns de l'àrea es situen en contactes intrusius que són secants amb les juntes d'estratificació dels marbres. També hem observat que sovint associats als skarns es situen intrusions de làmines granítiques i leucogranítiques que aprofiten el contacte secant per intruir entre els marbres. Aquestes làmines intrusives sovint presenten recorreguts superiors al centenar de metres. Per tant la presència de làmines intrusives entre els materials devonians és indicadora de l'existència d'un contacte secant proper, i per tant de la possible existència d'un skarn.

En quan als criteris mineralògics, cal remarcar cara a una nova interpretació dels concentrats a la batea, que la majoria dels skarns proximals mineralitzats presenten hedenbergita, andradita estannífera i actinolita, minerals per altra banda inexistents en els nivells calcosilicatats de difusió. Per tant la presència d'algun d'aquests silicats en els concentrats a la batea pot ser indicador d'skarns mineralitzats.

SKARNS D'ARSENOPIRITA.

L'interès preferent d'aquestes mineralitzacions radica en l'Au, Ag i Pt, car els altres metalls

presentes (As-Cu-Pb-Te-Bi) presenten un interès econòmic menor, malgrat el seu alt contingut.

Aquests skarns són distals, i com a tals sempre es situen més o menys lluny del contacte intrusiu. Al parlar d'aquests skarns hem fet esment del lligam espacial que presenten amb els skarns de pirrotina, fet que pot ésser utilitzat com a criteri de prospecció. En el mateix sentit, els sulfurs constitueixen una part molt important d'aquests skarns, i sobre tot l'arsenopirita, per tant l'arsenic pot ser utilitzat com element marcador de cara a la prospecció geoquímica d'aquest tipus de skarns. La pirrotina és molt minoritària en aquest tipus de skarn, la qual cosa limita la utilització de la prospecció magnètica. El relleu abrupte de l'àrea impedeix la utilització de la prospecció gravimètrica en la majoria dels casos.

SKARNS DE PIRROTINA.

El contingut en Au d'aquests skarns és nul o molt baix, i per tant llur interès econòmic es baix, excepte com a guia indirecta de la proximitat de skarns d'arsenopirita.

Els skarns de pirrotina es situen principalment en el mateix contacte intrusiu. Generalment la pirrotina constitueix una part important del skarn per la qual cosa la prospecció magnètica pot tenir possibilitats cara la prospecció d'aquesta tipologia de skarn. Un fet a remarcar es la presència, molt habitual, d'agrupacions de skarns de pirrotina en un mateix contacte, separats poques decenes de metres l'un de l'altre.

A l'àrea estudiada, tal com ja hem esmentat al capítol 8, s'observa una zonació dels skarns, situant-se els skarns de pirrotina sempre del riu Segre cap al Nord.

SKARNS DE MAGNETITA.

Malgrat que altres indrets del món es coneixen skarns de magnetita mineralitzats en Au (Simazaki etc) , aquest no és el nostre cas. Per la qual cosa l'interès d'aquestes mineralitzacions és baix.

Els criteris de prospecció per aquesta tipologia de skarn, són els mateixos que els esmentats pels skarns de pirrotina, a excepció de que a l'àrea estudiada els skarns de magnetita es troben restringits al sector d'Arseguel.

SKARNS D'HEMATITES.

Són skarns distals, com a tals es situen a l'interior de les calcàries per damunt del contacte intrusiu. Al presentar l'hematites magnetisme i situar-se molt a prop dels skarns de magnetita, permet utilitzar aquests dos criteris cara a una prospecció d'aquesta última tipologia de skarn, d'altra banda amb poc interès econòmic.

SKARNS MIXTES.

Tenen interès per la presència important de Sn-Cu-Au-Ag, així com per llurs reserves inferides.

Aquests skarns malgrat presentar un desenvolupament de silicats molt més important que els skarns de pirrotina i els d'arsenopirita, els sulfurs també constitueixen una part molt important del skarn. Per tant, en vistes a la prospecció d'aquesta tipologia de skarn, podem utilitzar tant les donades pels skarns de pirrotina així com pels skarns d'arsenopirita.

SKARNS D'HEDENBERGITA.

L'interès en aquesta tipologia de skarn radica en la presència de W, Au, Pb i Zn, malgrat que la

dispersió dels metalls al si de l'hedenbergita dificulti l'avaluació de llei.

Per aquesta tipologia de skarn sols podem utilitzar els criteris de prospecció generals esmentats al començament d'aquest capítol.

SKARNS D'IDOCRASA-WOLLASTONITA MINERALITZATS EN SCHEELITA

Per aquesta tipologia de skarn, a part dels criteris generals abans esmentats per a tots els skarns, sols la prospecció al martell mitjançant la làmpara ultravioleta pot tenir resultats positius. Cal desestimar la prospecció a la batea, ja que tal com ja hem esmentat al capítol 7, la presència de nombrosos indicis de scheelita en diàclasis intragranítiques, enmascara els aports en aquest element provinents dels skarns.

SKARNS D'IDOCRASA-WOLLASTONITA ESTERILS.

Aquests skarns, amb un interès econòmic en vistes a l'aprofitament de la wollastonita, i del skarn mateix com a roca ornamental, no presenten cap característica que faciliti llur prospecció. Per tant sols podem aconsellar els criteris generals per tots els skarns de l'àrea i la prospecció al martell.

10.2.2.- ALTRES MINERALITZACIONS.

GREISENS INTRAGRANITICS (As-Cu-Ag-Sn-Bi-Zn-Pb).

L'interès d'aquesta tipologia no tant sols radica en la seva llei d'Ag, Sn, Zn i Pb, sinó que la presència de mineralitzacions d'aquests tipus indiquen el pas d'una solució mineralitzant i per tant la probabilitat de trobar mineralitzacions tipus skarn en el sector.

Sols ha estat observada una mineralització d'aquestes característiques per la qual cosa és difícil trobar un

criteri de prospecció que no sigui la prospecció al martell.

INDICIS DE SCHEELITA EN DIACLASIS INTRAGRANITIQUES.

Com ja hem vist en el capítol 7, la prospecció a la batea és un bon mètode per la localització de mineralitzacions d'aquest tipus. Un altre és la prospecció a la làmpara ultravioleta.

MINERALITZACIONS D'As-Au-Sn-Cu i DE Cu EN PLANS DE FALLA.

Dels dos tipus de mineralitzacions d'aquesta tipologia, les més interessants són de As-Au-Sn-Cu. Aquestes presenten lleis altes en Sn (1%) i baixes en Au (1ppm).

Els criteris de prospecció a aplicar en aquest tipus de mineralitzacions són diversos:

- * Estudi detallat de les fractures, mitjançant fotogeologia.

- * La presència de filons de quars associats a aquestes fractures també pot ésser utilitzat cara a la prospecció.

- * Finalment un criteri de camp molt important, és tal com ja hem esmentat anteriorment al capítol 8.4.4, que la granodiorita prop de les fractures sofreix una alteració a montmorillonita molt important, a resultes de la qual es transforma en un sauló de color blanc. Aquest sauló és fàcilment identificable sobre el terreny, ja que la forta erosió no permet la implantació al seu damunt de la vegetació, sent visible

des de lluny. Localment aquest sauló presenta continguts anòmals en Au (0.1 ppm).

Per les mineralitzacions de Cu associades a bandes de cisalla són vàlids els mateixos mètodes de prospecció descrits anteriorment.

Com a criteris concrets per cadascun dels tipus de mineralitzacions d'aquesta tipologia, As-Au-Sn-Cu i Cu, únicament esmentar que les primeres solen situar-se en àrees pròximes als materials precaradocians, mentre que les segones es disposen per tot l'àrea.



11.- CONCLUSIONS.

11.- CONCLUSIONS

Aquest treball conté objectius i metodologies diversos pero interrelacionats, les conclusions dels quals són exposades separadament.

11.1.- PROSPECCIO MINERALOGICA A LA BATEA

La campanya de propecció estratègica ha estar basada en 209 mostres de concentrats en una superfície de 743 km². S'han detectat dues àrees anòmales per a l'or: el Cambro-Ordovicià del SW d'Andorra, i el contacte S del granit d'Andorra, en les comarques de la Cerdanya i l'Alt Urgell. La geologia i metal·logènia d'aquesta darrera àrea són exposades a continuació, mentre que les de la primera serà objecte de futurs treballs.

L'existència de scheelita en diaclases del granit i les condicions de meteorització d'aquest produeix la presència arreu d'aquell mineral en els concentrats de batea. Aquest fet invalida la scheelita com a mineral indicador de skarns en la regió.

Les esferes de magnetita, comuns en molts concentrats de batea, han estat atribuïdes a un origen antròpic i s'han desestimat en l'exploració de dipòsits minerals en la regió.

11.2.- GEOLOGIA

L'estudi litoestratigràfic ha confirmat les conclusions d'estudis anteriors. Els material estudiats van des del Cambro-Ordovicià fins a l'Estefanià. La majoria de carbonats son al Devonian, que consisteix en una potent sèrie de calcàries i margues.

L'estuctura herciana consisteix en un sistema ben desenvolupat de plects E-W i un altre N-S de

desenvolupament menor. S'han reconegut a més dos sistemes d'encavalcaments d'edat herciana: el primer, de tipus laminar dona lloc a una potent acumulació de calcàries devonians amb intercalacions de pissarres negres silurians; el segon sistema són encavalcaments fora de seqüència que tallen els anteriors i divideixen l'àrea estudiada en dues grans unitats estructurals. L'estructura herciniana mostra una zonació dels estils de deformació de l'orògen: de nord a sud hom pot observar un augment en la intensitat del plegament i una edat més tardana dels encavalcaments respecte als plecs.

El granit d'Andorra és una intrusió de morfologia estratoid constituïda per granodiorita biotítica, granodiorita biotítica-hornblèndica i granit biotític. No s'han observat contactes intrusius entre les diferents fàcies. Tampoc no s'ha observat cap zonació interna amb l'excepció d'un lleuger enriquiment en biotita prop dels contactes. La intrusió tingué lloc a uns 2 kbar i 650 C, d'acord amb els equilibris sillimanita + andalucita i moscovita + quars + feldspat potàssic, observat en les corneanes pelítiques prop del contacte. La composició química de les roques plutòniques, amb o sense els enclaus, mostra una típica associació aluminico-cafèmica, amb la majoria de termes lleugerament peraluminics. Malgrat la gama reduïda de composició la majoria d'anàlisis es projecten segons una tendència calcoalcalina amb valors baixos de la relació $Mg/(Mg+Fe)$ i un caràcter un xic subalcalí. Els processos hidrotermals associats a la intrusió produïren l'alteració local de les roques plutòniques, així com la formació de skarns en i prop dels contactes amb les calcàries devonians. La part sud del granit d'Andorra es troba intruïda per nombrosos dics de direcció NW-SE i de composició predominantment diorítica, netament diferent de la de les roques

plutòniques. Aquests podrien representar les arrels del volcanisme estefano-permià dels Pirineus, encara que manca molt més treball futur sobre aquest tema.

El plegament antiformal del sòcol hercinià, inclòs el granit d'Andorra, és el fet més relevant de l'estructura alpina. En canvi no s'han observat encavalcaments alpins afectant el sòcol hercinià de l'àrea estudiada, que se comporta com un conjunt unitari. Durant l'orògen alpí té lloc aiximateix el joc d'un sistema atapeït de fractures NW-SE de possible edat tardi-herciniana.

Tots els materials i estructures anteriors han estat afectats per dos sistemes de fractures, E-W i NE-SW, associats a la formació de la depressió neògena de la Cerdanya. Tot el conjunt de fractures, des de les tardi-hercinianes fins a les recents han afectat dràsticament la morfologia i l'estimació de reserves dels dipòsits minerals.

11.3.- ELS SKARNS I DIPOSITS ASSOCIATS.

S'han detectat més de trenta skarns de mida hectomètrica a mètrica a llarg d'uns deu km de contacte reconegut de granit i calcàries. Els skarns es desenvolupen sistemàticament a les juntes inter-estrats de les calcàries, a partir del contacte intrusiu allà on aquest contacte talla l'estratificació de les calcàries amb un angle proper al recte.

S'han diferenciat set tipus diferents de skarns segons llur composició mineralògica: skarns estèrils de wollastonita-idocrasa, skarns amb tungstè, skarns de hedenbergita, skarns de magnetita, skarns de pirrotina, skarns d'arsenopirita i skarns mixtes de pirrotina i arsenopirita. Les fases metàl·liques de ferro mostren una zonació des de skarns amb pirrotina al nord de l'àrea estudiada fins a skarns de magnetita al sud.

Els diferents tipus de skarns poden ser interpretats com a diferents estadis de evolució d'un mateix esdeveniment metasomàtic.

L'estadi I està representat per l'associació idocrasa + wollastonita. Aquests minerals es formaren per la interacció de la calcària amb un fluid aquòs ($X_{CO_2} < 0.03$) a temperatures entre 700 i 550 C, com es dedueix dels equilibris entre silicats. El fluid circulà des del contacte amb el granit a través de les juntes d'estratificació del carbonat amb un flux canalitzat, penetrant a partir d'aquests punts en el carbonat amb un flux difús. D'acord amb les dades d'isòtops de C i O, la majoria de les reaccions de devolatilització en sistema obert (Rayleig) tingueren lloc en aquest estadi. La formació en varios indrets d'un front de wollastonita massissa reduí la porositat i impedí el desenvolupament d'estadis posteriors, restant així formats els skarns estèrils de wollastonita-idocrasa.

L'estadi II es caracteritza pel desenvolupament de minerals de ferro, com hedenbergita, andradita estannífera, magnetita i epidota. Una petita proporció de scheelita es pot formar durant aquest estadi. Aquests minerals es formaren a partir de la interacció dels calcosilicats pre-existents i/o de la calcària amb un fluid aquòs ($0.1 > X_{CO_2} > 0.01$) a temperatures entre 550 i 400 C. La fugacitat d'oxigen del fluid augmentà des de valors lleugerament superior al QFM fins a valors superiors a la reacció hedenbergita-andradita. Com en l'estadi anterior els fluids circularen a partir del contacte amb en granit amb una combinació de flux canalitzat i difús. En lloc de devolatilització, les dades d'isòtops de C i O indiquen un model d'intercanvi. Els alts valors de la relació aigua/roca que es necessiten en un intercanvi isotòpic en sistema tancat, per produir els empobriments en ^{13}C i ^{18}O

observats, apunten cap a un model d'intercanvi en sistema obert. Els skarns d'hedenbergita són representatius d'aquest estadi metasomàtic. L'augment de porositat produït per la formació de l'hedenbergita permet la circulació posterior de fluids i el desenvolupament d'estadis posteriors. Els skarns de magnetita poden representar l'evolució d'aquest mateix estadi metasomàtic cap a condicions de més alta fugacitat d'oxigen i/o menor temperatura.

Durant l'estadi III té lloc la formació de una associació de quars + calcita + clorita + grosulària ± actinolita + scheelita + sulfurs. Els sulfurs (pirrotina, löllingita i arsenopirita) són els minerals més abundants, i donen lloc als skarns de pirrotina, als skarns d'arsenopirita i als mixtes. Ja que la majoria de la scheelita s'ha format contemporàniament, els skarns amb tungstè també s'han considerat com a pertanyents a aquest estadi.

Una associació metàl·lica posterior (estadi IV) pot reemplaçar els sulfurs anteriors: galena i cosalita argentíferes, esfalerita, calcopirita, cassiterita, molibdenita, bismut natiu, or natiu i fases del sistema S-Bi-Te.

Els estadis III i IV es formaren per l'intercanvi en sistema obert d'una salmorra ($X_{\text{CO}_2} < 0.02$, 5m NaCl) amb els skarns d'hedenbergita previs o directament amb la calcària. En aquest últim cas poden trobar-se fins a 100 m lluny del contacte amb el granit (skarns d'arsenopirita). Durant l'intercanvi la temperatura baixà des de 525 fins a 350 C, d'acord amb la relació As/S de l'arsenopirita, l'estabilitat de la cosalita i la partició d'isòtopos de S entre sulfurs en equilibri. El volum molar del fluid, calculat a partir de microtermometria d'inclusions fluides, confirma una pressió de fluids de 2 Kbar per a aquestes

temperatures. El pH del fluid era proper a l'equilibri moscovita-feldspat potàssic; la fugacitat de sofre compressa entre l'equilibri pirrotina + löllingita + arsenopirita i l'equilibri bismut natiu + bismutinita; i la fugacitat d'oxigen compressa entre els equilibris pirita + pirrotina + magnetita i quars + fayalita + magnetita. En aquestes condicions fisico-químiques, l'or fou transportat per complexos clorurats i dipositat com a resultat sobre tot del descens de temperatura. Aquest comportament és semblant a la majoria de metalls i confirma l'estreta associació de l'or amb els sulfurs. El càlculs termoquímics sobre la composició de la clorita, i la presència de grafit amb els darrers sulfurs, indica una evolució de l'equilibri PPM al QFM en alguns skarns, suggerint el control progressiu de la química del fluid per la roca regional. Els valors pesants dels isòtops de S de l'arsenopirita, esfalerita i galena també apunten cap al progressiu control de la química del fluid per la litologia regional i suggereixen una relació parental de les menes dels skarns amb les mineralitzacions singenètiques d'As-Au en el pre-Caradoc de la regió.

L'estadi III i especialment l'estadi IV són els més importants del del punt de vista econòmic. Així, els skarns de pirrotina-arsenopirita poden arribar a lleis de 10000 g/t de Sn, mentre que aquests mateixos skarns i els d'arsenopirita tenen continguts anòmal d'Au i d'Ag fins a 5 i 750 g/t respectivament. Els skarns d'arsenopirita poden donar ocasionalment continguts de fins a 5 g/t de platinoids, especialment en les mostres amb abundants minerals de Te-Bi-S.

Les característiques estructurals, mineralògiques i químiques descrites poden ser utilitzades com a criteris d'exploració d'aquest tipus de mineralitzacions. La relació isotòpica de C i O en els carbonats és útil en la detecció del pas de fluids per

una roca regional, especialment en skarns amb pobre desenvolupament de calcosilicats. La modelització d'aquesta interacció pot ajudar a destriar entre skarns estèrils (devolatilització) i mineralitzats (intercanvi), criteri suggeriu que cal comprovar en altres indrets.

11.4.- ALTRES DIPOSITIS

S'han trobat diversos filons d'arsenopirita massissa amb pirrotina, calcopirita i cassiterita, associats a les fractures de direcció NW-SE i d'edat probable tardi-herciniana. L'interès econòmic rau en llurs continguts de Sn (10000 g/t) i anomalia en Au (1 g/t). Els filons estan encaixats en la granodiorita prop del contacte amb el pre-Caradoc, mentre que les mateixes fractures solament contenen calcopirita o una alteració a filosilicats amb poc Au (0.01 g/t) cap a l'interior de la intrusió.

Sense relació aparent amb fractures, en les granodiorites poden existir, aiximateix, volums decamètrics amb una important albitització i disseminacions de pirrotina, arsenopirita, calcopirita i estannita. Aquest conjunt de mineralitzacions poden indicar la circulació de les solucions mineralitzants a través de la roca granítica, i deberien ser objecte de futurs estudis.

11.- CONCLUSIONS

This project contains related but diverse objectives and methodologies. The conclusions of the work undertaken will be exposed under separate headings.

11.1.- MINERALOGICAL PAN PROSPECTION

The strategic prospection project has been based upon 209 samples of pan concentrates over an area of 743 km². Two anomalous zones for gold have been detected: the Cambro-Ordovician outcrops of the SW of Andorra, and the southern part of the Andorra granite from the La Cerdanya-Alt Urgell region. The latter has been selected for a geological and ore deposit study, the former being left for future projects.

The existence of scheelite in diaclasses in the granite and the weathering conditions of this rock has produced the ubiquitous presence of this mineral in the pan concentrates. This feature invalidates this mineral as a pathfinder for skarn exploration in the region.

The magnetite spheres, common in many pan concentrates, have been attributed to an anthropic origin and discarded in ore deposit exploration.

11.2.- GEOLOGY

The lithostratigraphical study has confirmed the previous results, showing materials ranging in age from pre-Caradocian to Stephanian. The carbonates are mainly present during the Devonian, which is made up of a thick pile of limestones and marls.

The Hercynian structure consists of a well developed E-W folding system and a local N-S trending one. Two important Hercynian thrust systems have been

recognized in this region: a first set of thrust sheets give way to a thick pile of Devonian limestones with narrow intercalations of Silurian black shales; a subsequent set of out-of-sequence thrusts cut the former ones and divide the Hercynian into large structural units. The Hercynian structure shows a zonation in the deformation styles of the orogen: more intense folding and later age of the thrusts with respect to the folds can be observed from north to south.

The Andorra granite is a sheet-shape intrusion constituted by biotite granodiorite, hornblende-biotite granodiorite and biotite granite. No intrusive contacts have been observed between the different facies. No internal zonation is apparent with the exception of a slight enrichment in biotite near the contacts. The intrusion took place at about 2 kb and 650½C as indicated by the equilibria sillimanite + andalucite and muscovite + quartz + K feldspar in the pelitic hornfels near the contact. The chemical composition of the plutonic rocks with or without their enclaves reveals a typical aluminic-caphemic association with most of the terms slightly peraluminic. Despite the limited range of composition the analyses plot according to a calcalkaline trend with a low Mg/(Mg+Fe) ratio and a slightly subalkaline character. The hydrothermal processes associated with the intrusion produced the local alteration of the plutonic rocks and the formation of skarns at and near the contacts with the Devonian limestones. The southern part of the Andorra granite is intruded by numerous NW-SE trending dykes. They are of predominant dioritic composition, significantly different from the plutonic rocks, and might be related to the Stephano-Permian volcanism of the Pyrenees, although further work is required on this subject in future.

The Alpine structure is mainly evidenced by the antiformal bending of the Hercynian basement including the Andorra granite. No Alpine thrusts have been observed cutting the Hercynian basement of the area, which has been interpreted to behave as a whole unit. An intensive NW-SE trending set of fractures, of probably late-Hercynian age were also active in Alpine times.

All the former materials and structures have been recently affected by the E-W and NE-SW trending fractures associated with the development of the Neogene graben of La Cerdanya. The whole set of fractures from late-Hercynian to recent times have drastically affected the morphology and reserve estimation of the ore deposits.

11.3.- THE SKARNS AND RELATED ORE DEPOSITS

More than thirty skarn occurrences of hectometric to metric size have been detected throughout ten km of recognized granite-limestone contact. They are systematically developed following the bedding joints of the limestone from the intrusive contact where this contact cuts the bedding at high angles.

Seven different types of skarns have been distinguished according to their mineralogical composition: idocrase - wollastonite barren skarns, tungsten-bearing skarns, pyrrhotite skarns, arsenopyrite skarns, hedenbergite skarns, pyrrhotite-arsenopyrite skarns and magnetite skarns. The ore minerals display a zonation between pyrrhotite-bearing skarns to the north of the area and magnetite to the south. The different types of skarns are proposed to be different stages in the evolution of an ideal metasomatic event.

Stage I is represented by the growth of the idocrase + wollastonite association. It was formed from the interaction of the limestone with a CO₂-poor fluid ($X_{CO_2} < 0.03$) at temperatures between 700 and 550 C, as deduced from silicate equilibria. The fluid passed from the granite into the carbonate in a channelized flow through the strata joints, spreading pervasively from these surfaces. According to C and O isotopic data most of the open system (Rayleigh) devolatilization reactions took place at this stage. The formation of a thick wollastonite front in several places reduced the porosity and prevented the development of later stages, thus giving way to the **idocrase-wollastonite barren skarns**.

Stage II is characterized by the development of iron-rich minerals, such as hedenbergite, Sn-bearing andradite, magnetite and epidote. An early scheelite is found associated with these minerals. They were formed from the interaction of the former silicates and/or the limestone with a CO₂-poor fluid ($0.1 > X_{CO_2} > 0.01$) at temperatures between 550 and 400 C. The oxygen fugacity of the fluid evolved from being slightly higher than the QFM to even higher values according to the hedenbergite-andradite reaction. As in the former stage, the fluids circulated from the granite contact with a combination of channelized and pervasive flow. Instead of devolatilization, most of the C and O isotope data display an exchange interaction model. The high water/rock ratios needed point to an open system model for the isotopic exchange. The **hedenbergite skarns** are representative of this stage. The porosity increase created by the hedenbergite formation enables further fluid circulation and the development of the following stage. The **magnetite skarns** may also represent an evolution from this stage of metasomatism to higher oxygen fugacities and/or lower temperatures.

Stage III gave way to the formation of an association of quartz + calcite + chlorite + grosularia + actinolite + scheelite + sulfides. The sulfides (pyrrhotite, löllingite and arsenopyrite) are the most abundant minerals and the **pyrrhotite skarns**, the **arsenopyrite skarns** and the **pyrrhotite-arsenopyrite skarns** are representative of stage III development. Because most of the scheelite were formed at this stage the **tungsten-bearing skarns** are also considered as belonging to this stage.

A later association of ore minerals (**stage IV**) can be found replacing the former sulfides, especially in the arsenopyrite skarns: Ag-bearing galena and cosalite, sphalerite, chalcopyrite, cassiterite, molibdenite, native bismuth, native gold and PGE-bearing S-Bi-Te phases.

Stages III and IV were formed by an open system exchange of a CO₂-poor brine (XC₂<0.02, 5M NaCl) with the previous hedenbergite skarns or directly with the limestone. In the latter case they can be found away (less than 100 m) from the granite contact (arsenopyrite skarns). The temperature dropped from 525 down to 350 C for the late sulfides, as deduced from arsenopyrite geothermometry, cosalite stability and sulfur isotope partitions. The molar volume of the fluid, estimated from fluid inclusion microthermometry, confirms a total fluid pressure of 2 kbar. The pH of the fluid was close to the muscovite - K feldspar equilibrium. The sulfur fugacity was limited between the pyrrhotite + löllingite + arsenopyrite and the native bismuth + bismuthinite equilibria. The oxygen fugacity was limited between the pyrite + pyrrhotite + magnetite and the quartz + fayalite + magnetite buffers. The thermochemistry of the chlorite indicates an evolution from the PPM to the QFM buffer (and graphite stability) for some skarns, suggesting the

progressive control of the chemistry of the fluid by the regional rock. Gold was transported by chloride complexes and deposited, together with sulfides, as a result of a decrease in temperature. The heavy sulfur isotope values of the arsenopyrite, galena and sphalerite also point to the progressive control of the fluid by regional lithology, and suggest a relationship between the ores and previous As-Au mineralizations in the pre-Caradocian of the region.

Stage III, and stage IV in particular are the most important ones from the economic point of view. Rates up to 1% of Sn can be found in the pyrrhotite-arsenopyrite skarns. Au and Ag anomalies up to 5 g/t and 750 g/t are found in all the arsenopyrite and pyrrhotite-arsenopyrite skarns. PGE contents up to 5 g/t are occasionally found in the Te-rich samples of one arsenopyrite skarn.

The described structural, mineralogical and chemical characteristics can be used as classical exploration criteria for these types of skarns. Moreover, the C-O stable isotope values of the limestones can be useful in detecting and modelling the interaction of the rock with mineralizing fluids. The distinction of barren (devolatilization) from mineralized (exchange) is proposed as a subject for future research.

11.4.- OTHER ORE DEPOSITS

Several veins of massive arsenopyrite, together with pyrrhotite, chalcopyrite and cassiterite, are found related to NW-SE trending fractures of probable late-Hercynian age. Their economic interest arises from their anomalous Au (about 1 g/t) and Sn (up to 1 %) contents. The veins are enclosed in the granodiorite, close to the contact with pre-Caradocian sediments. The

same fractures contain Cu mineralizations or a phyllosilicate alteration with low Au contents (0.01 g/t) towards the interior of the intrusion.

Furthermore, disseminated ores (arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite and stannite) are found in decametric size volumes of strongly albitized granodiorites. All these mineralizations can indicate the path of mineralizing fluids circulating through the granitic rock and future work should be done on them.