

**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**

## **8.5.- SKARNS DE PIRROTINA.**



### 8.5.- SKARNS DE PIRROTINA.

Els skarns de pirrotina són skarns proximals: es desenvolupen en el contacte entre la granodiorita i els marbres devonians encaixants, en situacions on el contacte intrusiu talla geomètricament els plans d'estratificació dels marbres.

Han estat trobats set skarns de pirrotina, cinc d'ells situats al Roc de l'Aliga (Sk-337, Sk-869, Sk-360, Sk-363 i Sk-356) i dos més al Roc Beneidó (Sk-368 i Sk-392). A la Fig. 8.5.1 és pot observar la situació d'aquests skarns.

#### 8.5.1.- CARACTERITZACIO MORFOLOGICA.

La mida d'aquests skarns oscil·la des de mètrica a decamètrica (Foto 8.5.1, Foto 8.5.2). Aquests skarns poden estar constituïts per nombrosos cosos de pirrotina al llarg d'un mateix contacte intrusiu. A tall d'exemple els skarns Sk-337 i Sk-869 constitueixen un seguit de masses de mida mètrica a decamètrica al llarg d'uns 200 m de contacte intrusiu (Fig. 8.5.2).

Tots els skarns de pirrotina estudiats mostren grans similituds entre ells, per aquest motiu farem una descripció general de tots els skarns, destacant les característiques locals de cadascun d'ells.

Els skarns de pirrotina es situen a la part sud de l'àrea estudiada, concretament els skarns Sk-368 i Sk-392 a la vessant oriental del Roc Beneidó just en el contacte intrusiu entre la granodiorita i els marbres devonians de la formació Basiver (Figs. 8.5.3 i 8.5.4), i els skarns Sk-337, Sk-869, Sk-360 i Sk-363 es situen a la vessant sud del Roc de l'Aliga, en el sector del pont d'Ardaix (Fig. 8.5.5). Properament als skarns Sk-337 i Sk-869 es situa el skarn estèril Sk-449, el skarn

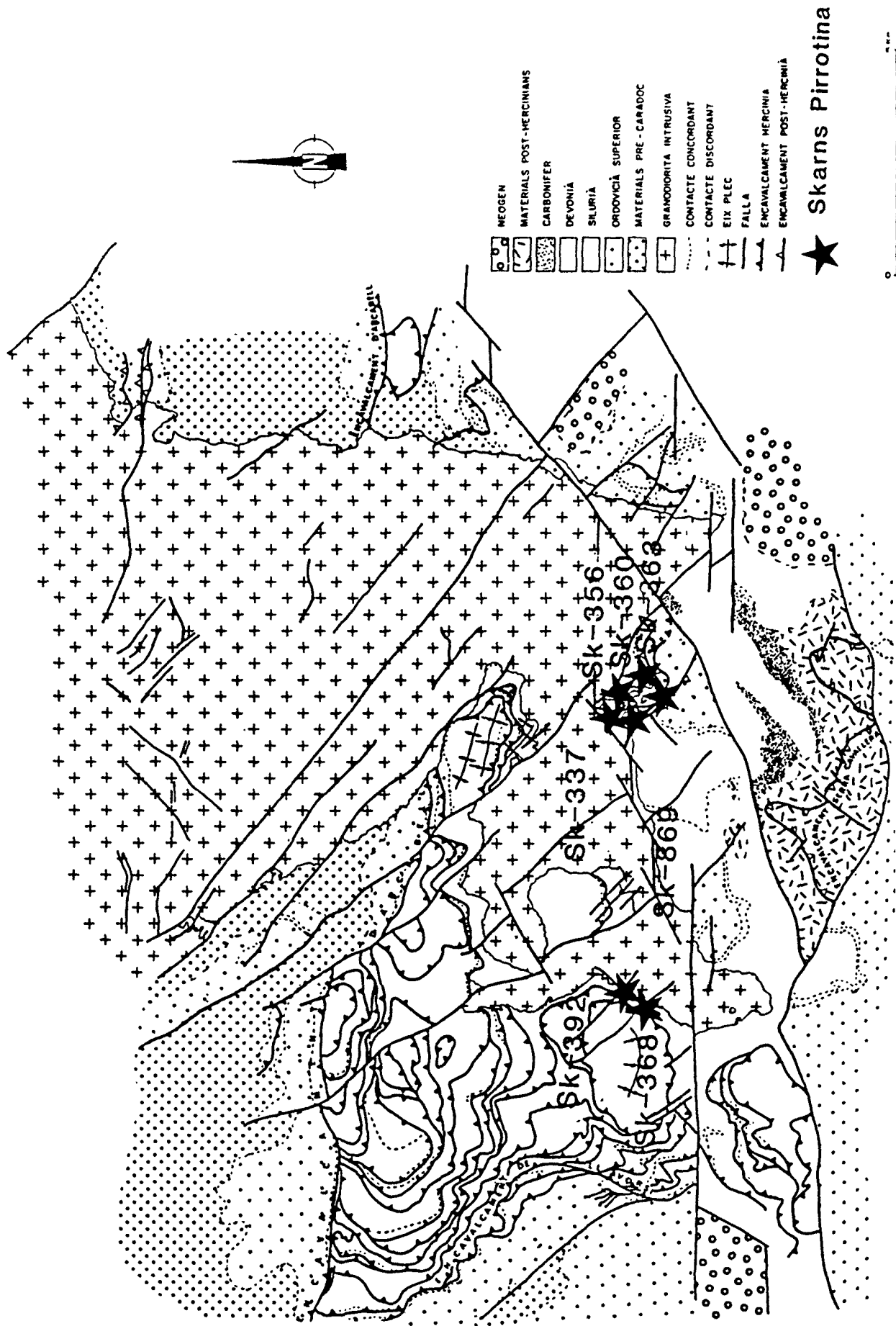


Fig. 9.5.1. - Esquema geologic mostrant la situació dels Skarns Pirrotina.

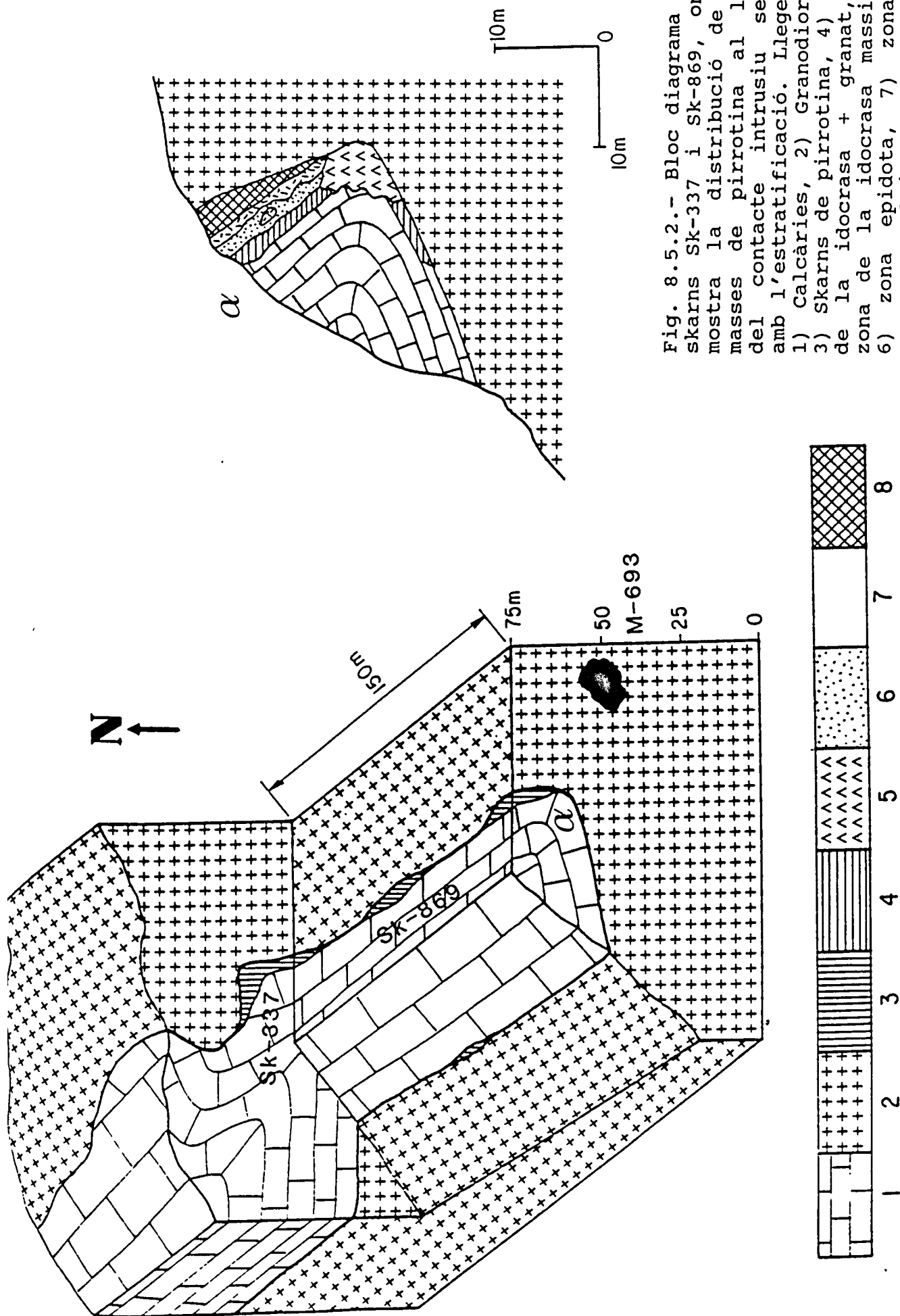
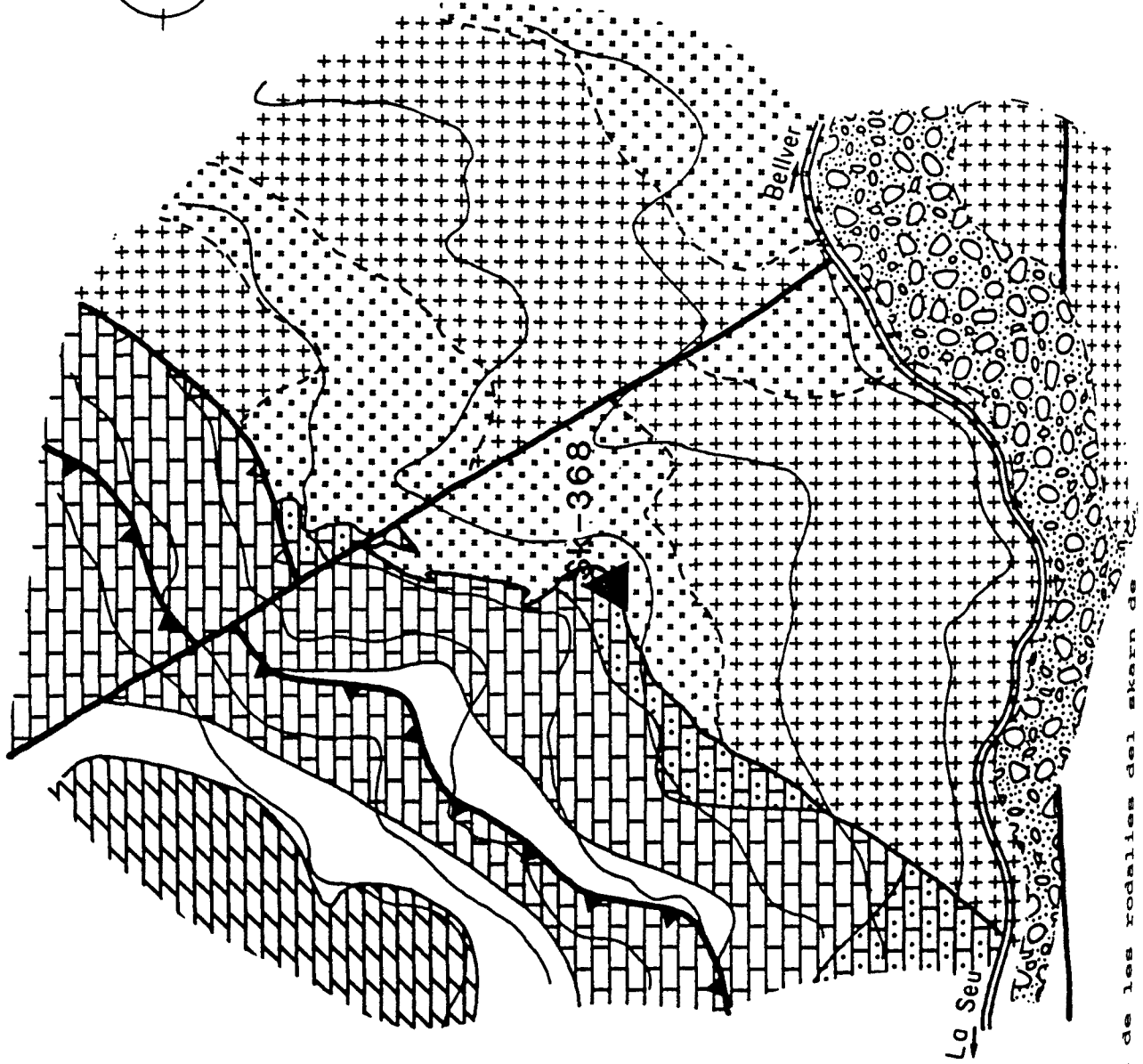
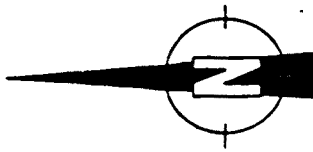


Fig. 8.5.2.- Bloc diagrama dels skarns SK-337 i SK-869, on es mostra la distribució de les masses de pirrotina al llarg del contacte intrusiu secant amb l'estratificació. Llegendra:

- 1) Calcàries, 2) Granodiorita,
- 3) Skarns de pirrotina, 4) zona de la idocrasa + granat, 5) zona de la idocrasa massissa,
- 6) zona epidota, 7) zona de quars + calcita + clorita, 8) pirrotina massissa.



- Quaternari
  - Fm. Comte
  - Fm. Villec
  - Fm. Basiver
  - Fm. Rueda
  - Granodiorita
  - Granodiorita amb enclaus microgranuts
  - encavalcament hercinià
  - encavalcament post-hercinià
  - Falla
  - contacte discordant
  - contacte concordant
  - contacte intrusiu
- 0 ————— 500m

Fig. 8.5.3. Mapa geològica de les rodalies del skarn de Bellver.

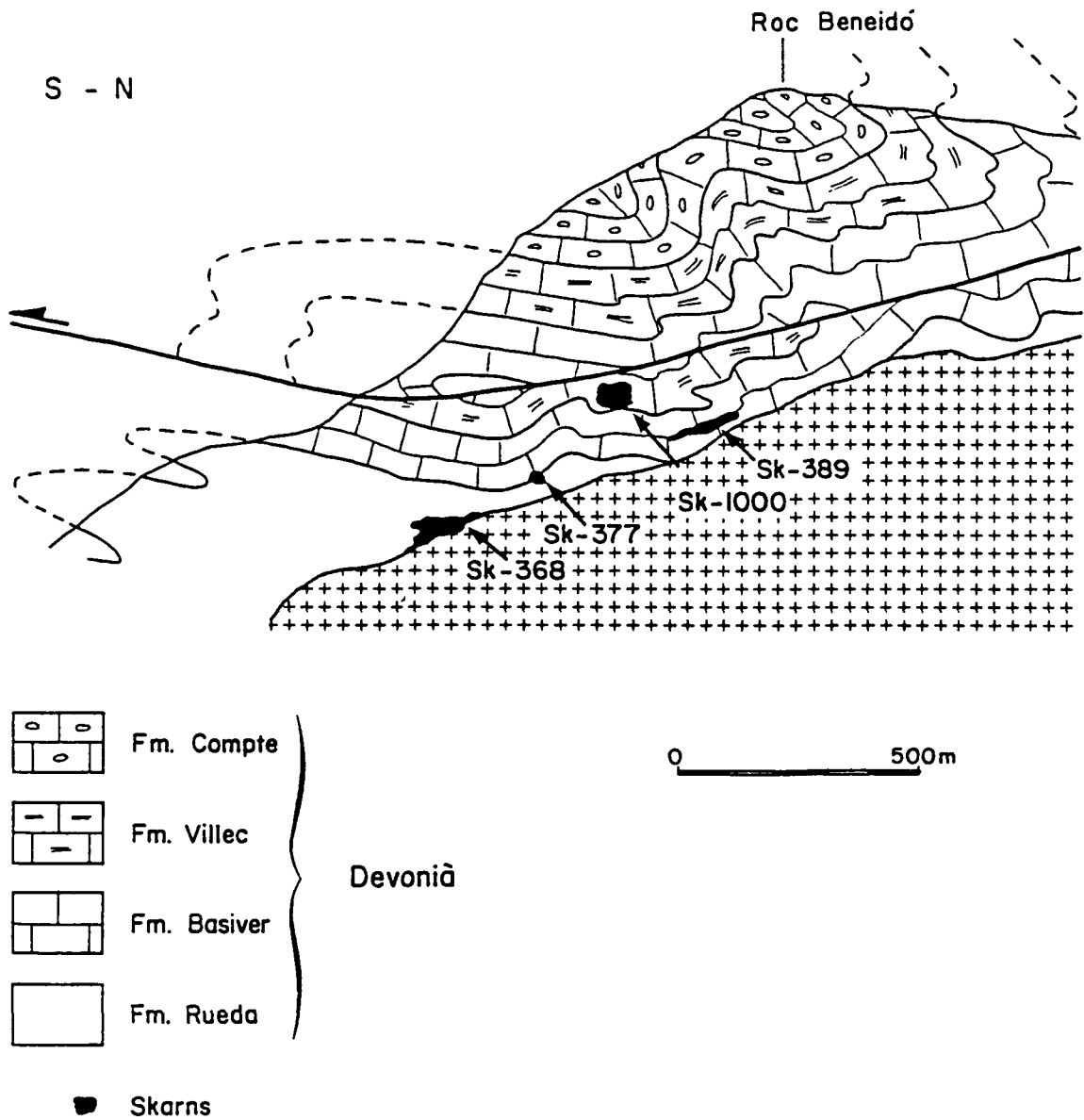


Fig. 8.5.4.- Tall Geològic de la vessant oriental del Roc Beneidó. Observis la proximitat existent entre els skarns distals d'arsenopirita i el skarn de pirrotina Sk-368.



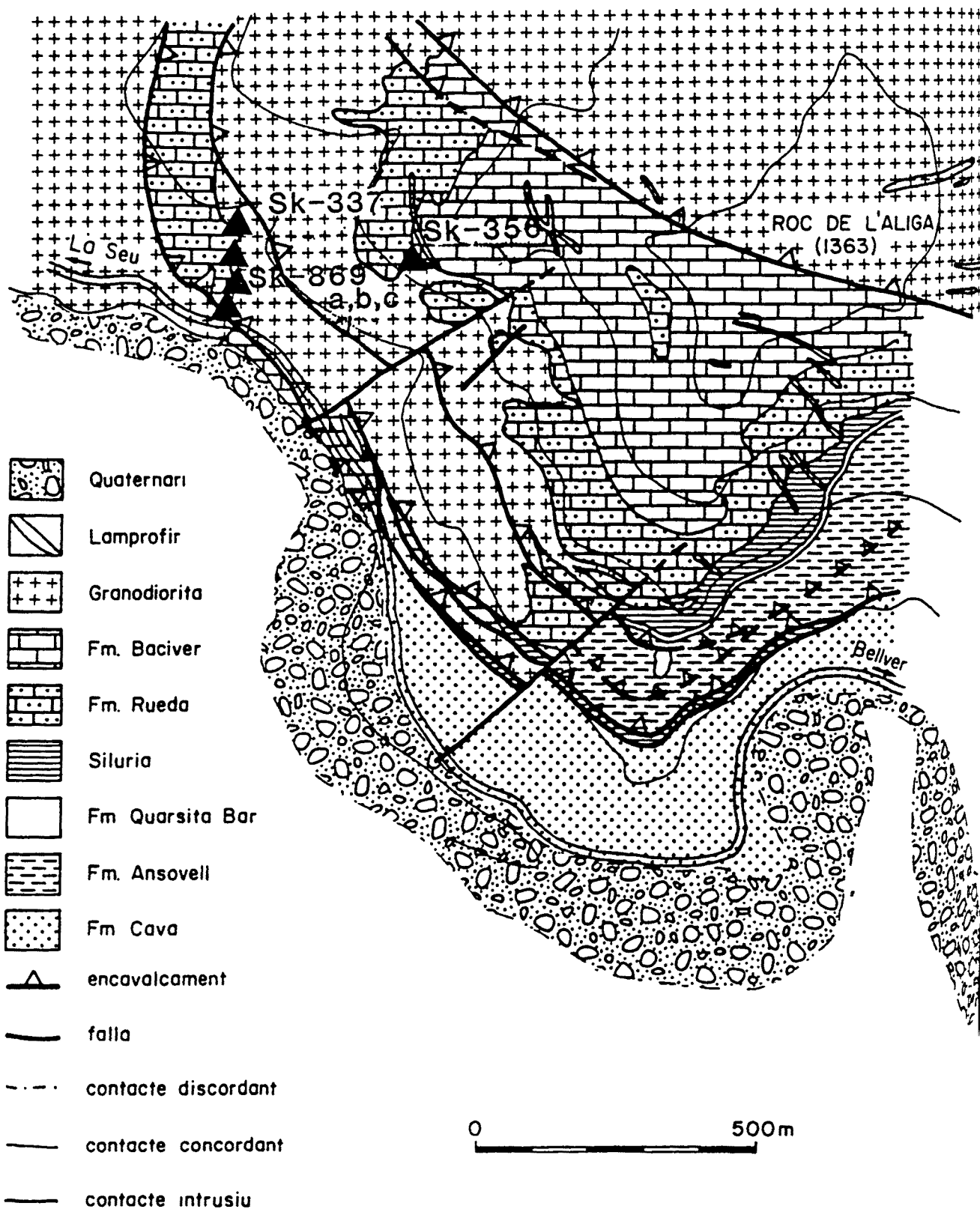


Fig. 8.5.5.- Mapa geològica del Roc de l'Aliga, on s'han situat els skarns de pirrotina del sector.

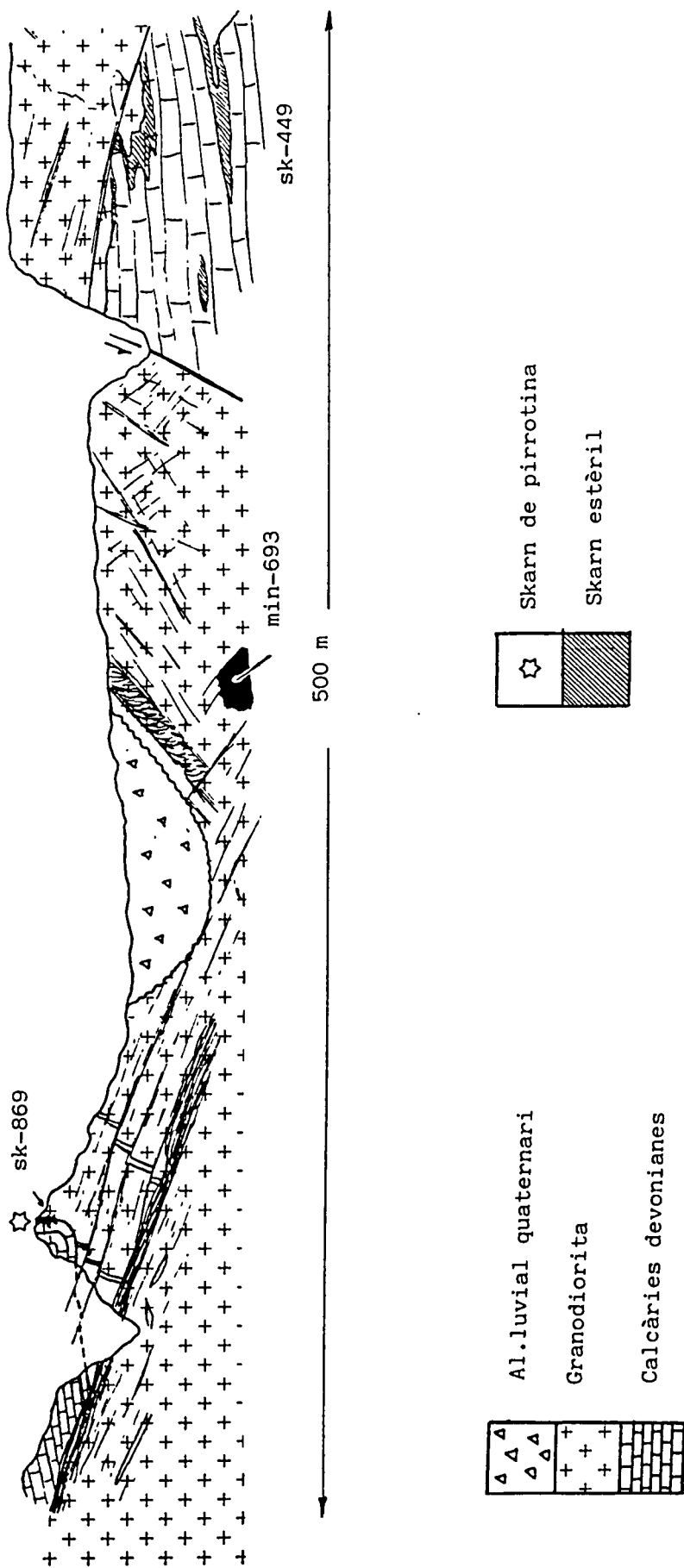


Fig. 8.5.6.- Tall geològic del sector del Pont d'Ardaix, realitzat al llarg de la carretera nacional de la Seu a Bellver. Observis la proximitat de la mineralització intragranítica M-693 i el skarn de pirrotina Sk-869.

d'arsenopirita Sk-364 i la mineralització intragranítica M-693 (Fig. 8.5.6).

Els skarns Sk-337 i Sk-869 es troben lleugerament afectats per la fractura del Pont d'Ardaix. Entre aquests dos skarns es troben un seguit de skarns de diferents mides distribuïts al llarg del contacte intrusiu. Cal remarcar el desenvolupament principal de silicats es situa en el Sk-337, mentre que les altres masses de pirrotina mostren un contingut en silicats menor o inexistent (Sk-869a, b, c i d).

Els skarns de pirrotina es desenvolupen en situacions en que el contacte intrusiu i l'estratificació dels marbres són geomètricament secants (Fig. 8.5.2, 8.5.7, 8.5.8). El skarn consisteix en una massa de gra fi de silicats a la part externa, i una massa de pirrotina a la part interna.

#### **8.5.2.- CARACTERITZACIO MINERALOGICA I TEXTURAL.**

El metamorfisme de difusió ha format en els nivells de carbonats impurs: idocrasa, diòpsid, biotita, feldspat potàssic, esfèn i perovskita.

#### **MINERALOGIA DE SILICATS.**

Aquesta es constituïda per una idocrasa idiomòrfica, amb una marcada zonació òptica visible per variacions dels colors de birrefringència, corresponent a variacions en el contingut de Ti i Al. Localment ha estat observat wollastonita relictada entre els cristalls d'idocrasa.

L'idocrasa es incipientment reemplaçada per un granat de composició intermèdia (Ad<sub>49</sub> Gr<sub>49</sub> Al<sub>2</sub>) (Foto 8.5.3). Aquest es reemplaçat per un piroxé de composició compresa Hd<sub>12</sub>-Di<sub>38</sub> i Hd<sub>5</sub> Di<sub>45</sub> (Foto 8.5.4). Amb un caràcter més tardà hom pot observar la formació

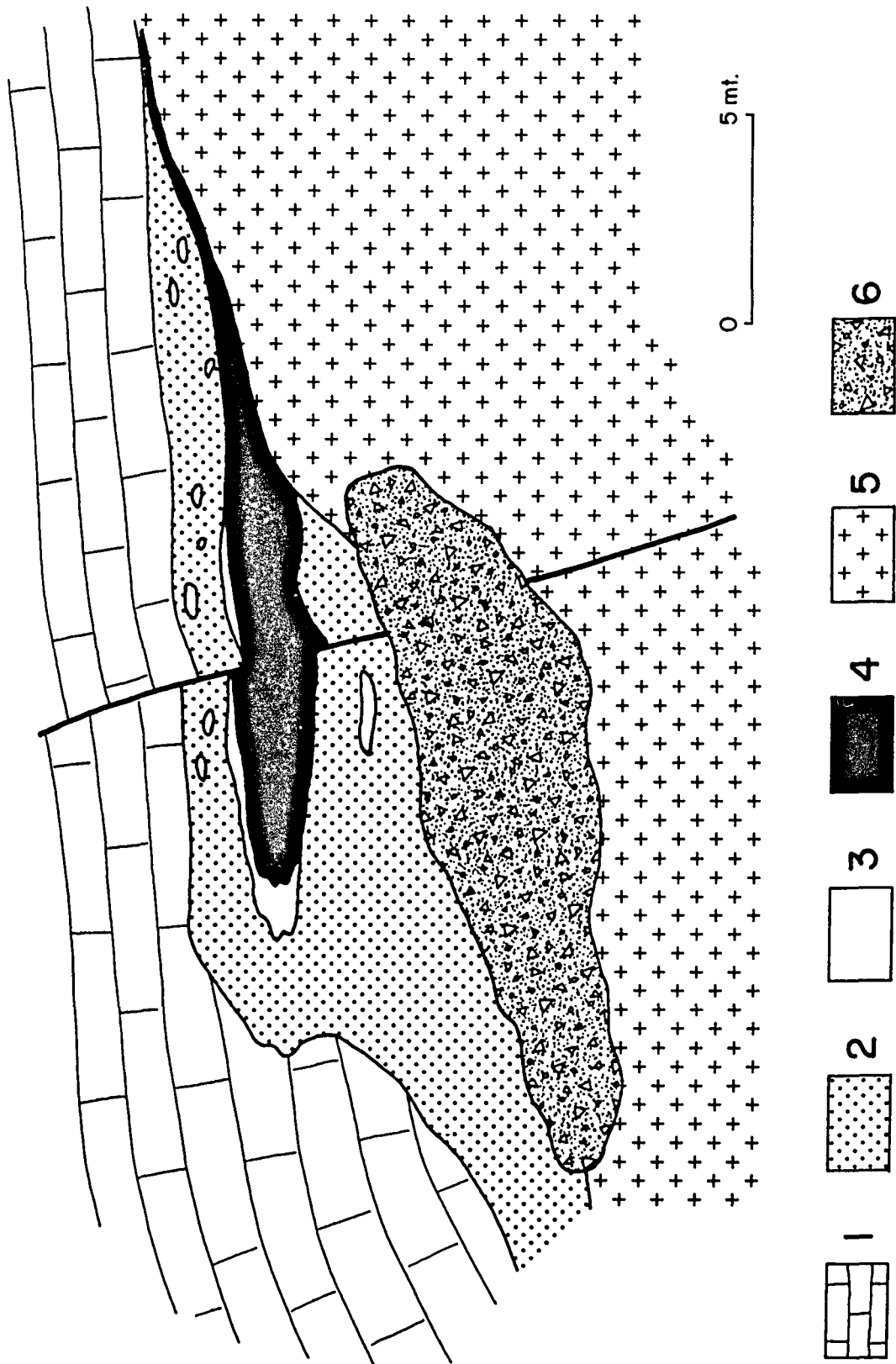


Fig. 8.5.7.- Tall del skarn Sk-368, observeu el desenvolupament preferent del skarn en el sector on el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació dels marbres, així com el desenvolupament preferent segons aquestes. Llegenda: 1) Calcàries, 2) Skarn massiu, 3) Quars + calcita + clorita + epidota, 4) pirrotina massissa, 5) granodiorita, 6) gossan.

SO - NE

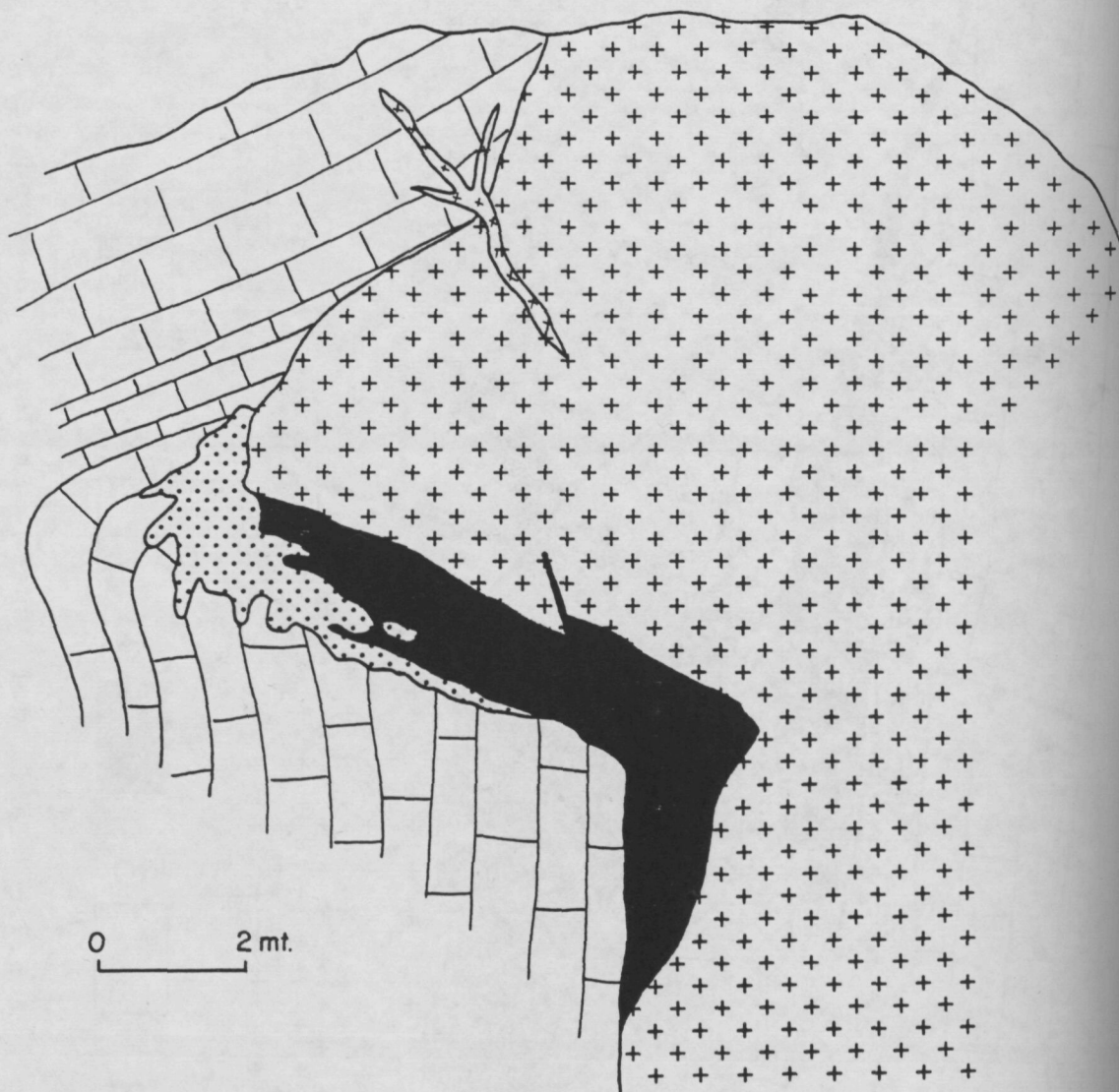
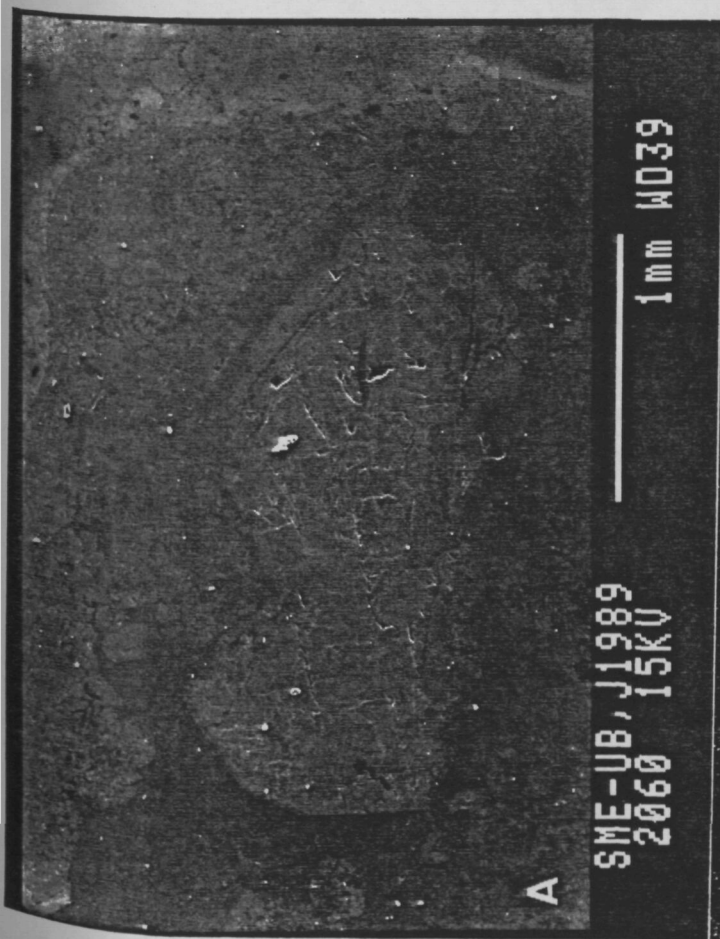


Fig. 8.5.8.- Tall del skarn Sk-337, observeu el desenvolupament preferent del skarn en el sector on el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació dels marbres, així com el desenvolupament preferent segons aquestes.

- 1) calcàries, 2) skarn massiu, 3) pirrotina,  
4) granodiorita, 5) aplita.

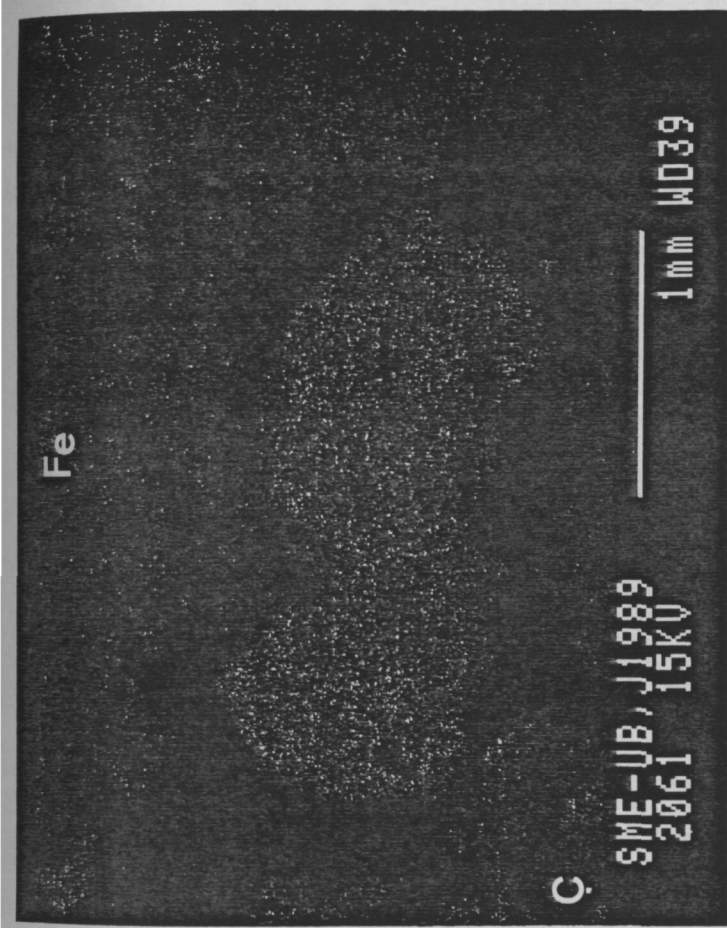


A

SME-UB, J1989  
2060 15KV

1 mm

WD39



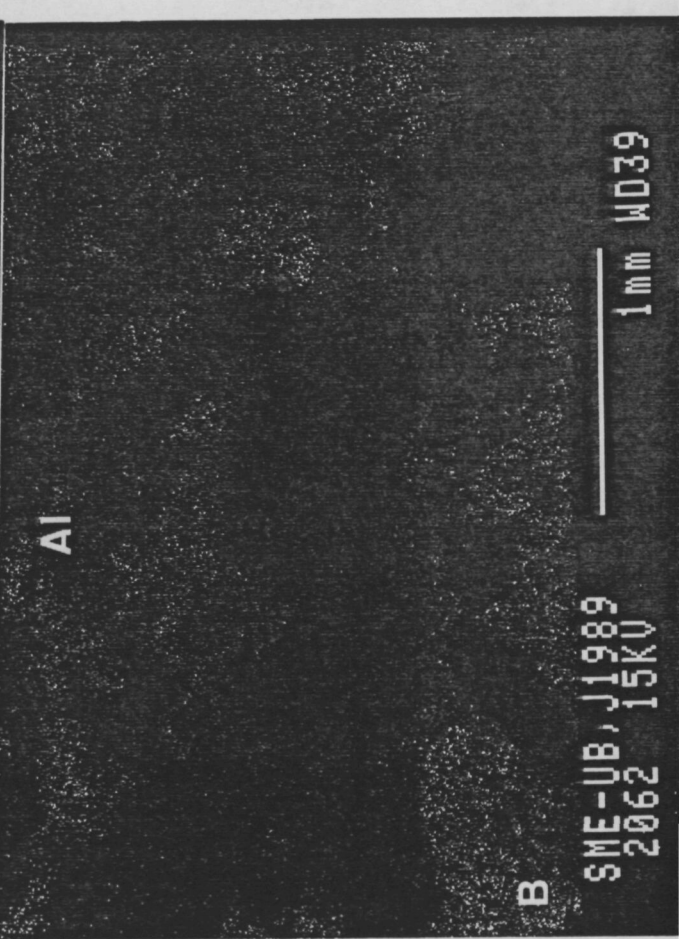
Fe

C

SME-UB, J1989  
2061 15KV

1 mm

WD39



Al

B

SME-UB, J1989  
2062 15KV

1 mm

WD39

Foto 8.5.9.- A) Fotografia al microscopi electronic 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.

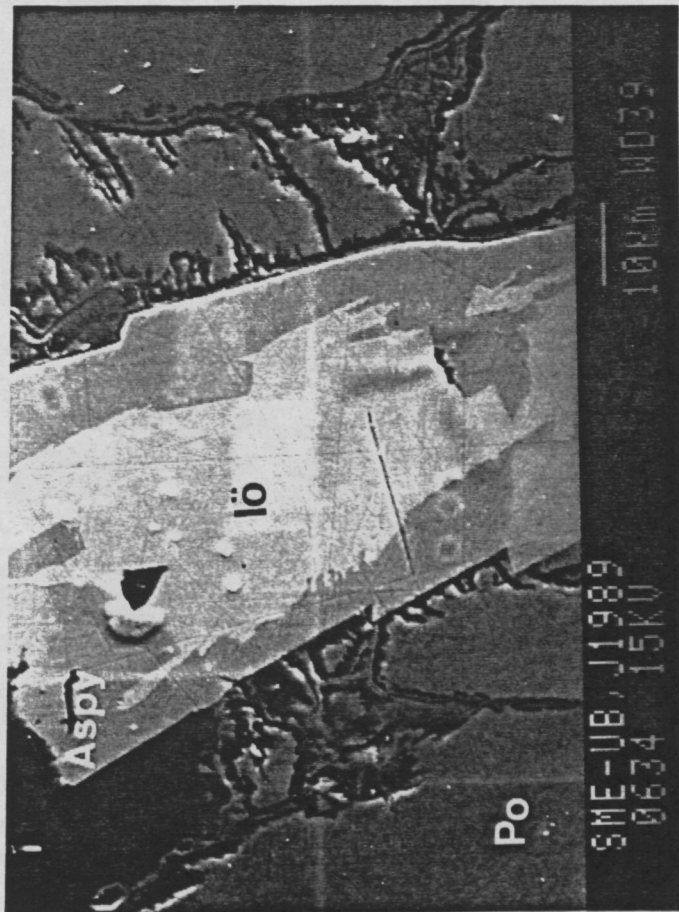


Foto 8.5.10.- Fotografia al microscopi electrònic de rastreig on es pot observar un cristall de löllingita reemplaçat per arsenopirita. Reacció  $po + lo = aspy$ .

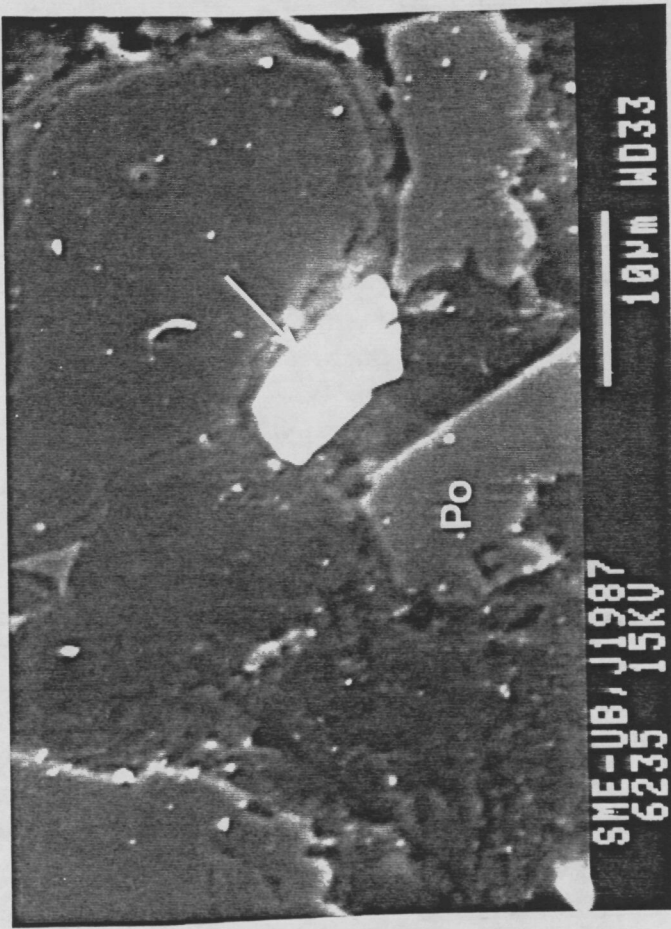


Foto 8.5.11.- Fotografia al microscopi electrònic de rastreig de la fase de S-Te-Bi associada a la pirrotina.

d'andradita estannífera (Fig. 8.5.9), aquesta pràcticament no presenta zonació, mostrant únicament un lleuger increment en Al a la vora (Foto 8.5.9). Localment es troba epidota, aquesta es situa en vetes amb calcita i quars que tallen les anteriors fases (Sk-368) o bé en masses situades a la part interna del skarn (Sk-869).

Amb un caràcter tardà s'observa una paragènesis de quars + calcita + clorita + esfen associada als sulfurs que reemplaça els silicats anteriorment descrits.

#### **MINERALOGIA METAL·LICA.**

La mineralogia metàl·lica està constituïda principalment per pirrotina massissa. Aquesta és situada intersticialment als silicats, als que reemplaça clarament, localment s'ha observat la presència de l'andradita inclosa en els sulfurs (Foto 8.5.5). La pirrotina es presenta en cristalls allotriomòrfics, localment pot mostrar orientacions preferents degudes segurament a deformacions posteriors. La pirrotina mostra inclusions de calcopirita, esfalerita, galena, bismut natiu i localment arsenopirita, lollingita, grafit i una fase de S-Te-Bi.

L'arsenopirita (Sk-869, Sk-363 i Sk-392) és presentada en cristalls idiomòrfics a l'interior de la massa de pirrotina i presenta inclusions de calcopirita i bismut natiu. La lollingita presenta un reemplaçament per arsenopirita en els contactes amb la pirrotina (Foto 8.5.10).

El sulfotelurur de bismut (Sk-368), presenta les mateixes característiques òptiques i composició química que la fase I descrita en els skarns d'arsenopirita del capítol 8.6 (Foto 8.5.11). En el skarn Sk-368 ha estat observada la presència de grafit junt amb la pirrotina.



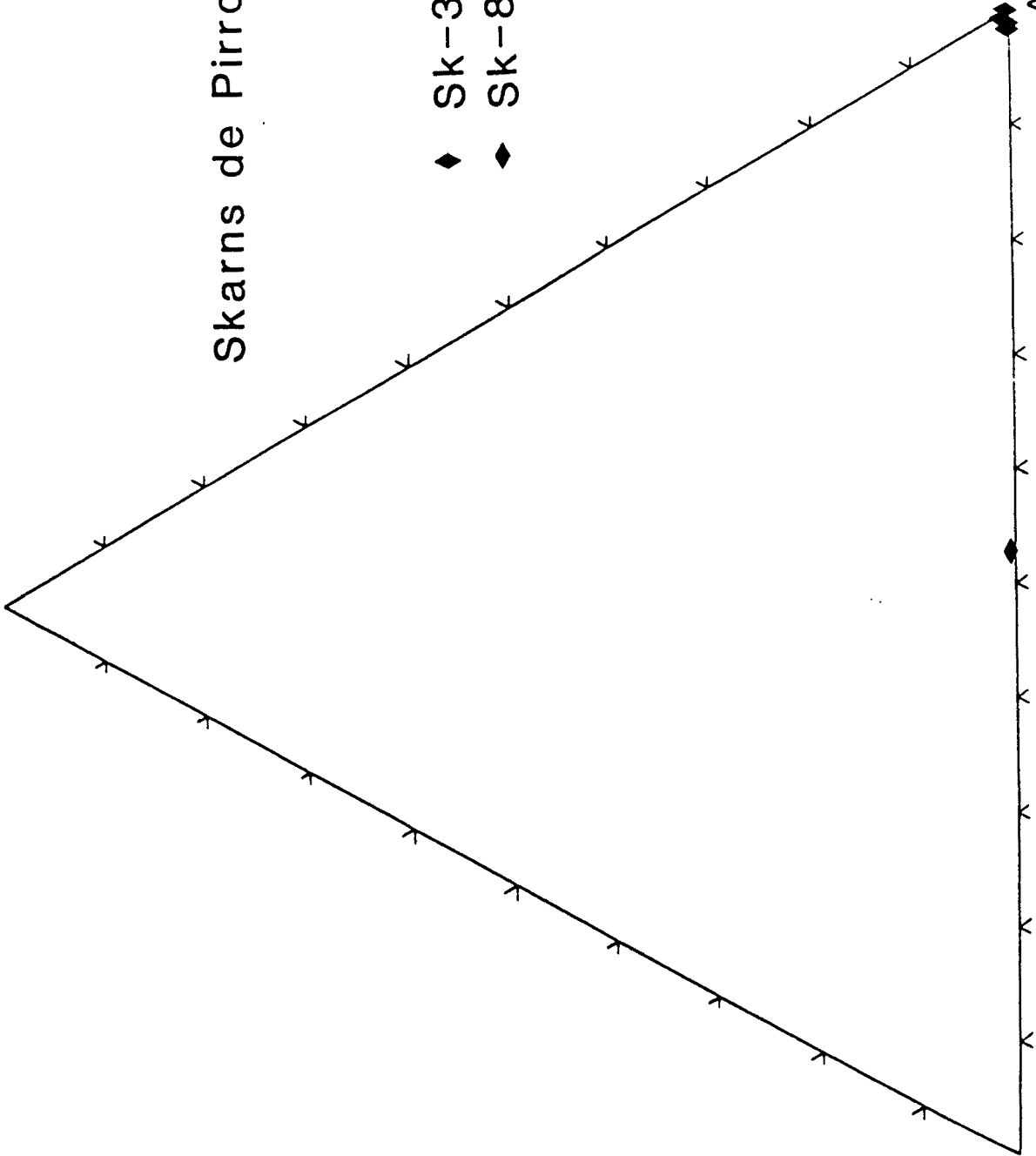
ALMANDINA + PIROP

Skarns de Pirrotina

- ◆ Sk-368
- ◆ Sk-869

ANDRADITA

GROSSULÀRIA



La pirrotina a tots els skarns mostra un reemplaçament incipient per una paragènesi de calcopirita + esfalerita + galena. La pirrotina mostra una sulfuració tardana a pirita. La massa de pirrotina mostra la típica alteració a òxids de ferro dels gossans. A la Figura 8.5.10, és mostra la seqüència de deposició mineral general per aquests skarns.

### **8.5.3.- CONDICIONS DE FORMACIO.**

#### **8.5.3.1.- LA PRESENCIA D'IDOCRASA.**

Tal com ja hem vist a les altres tipologies de skarns (capítol 8.2), el camp d'estabilitat de l'idocrasa està limitat a fraccions molars de  $\text{CO}_2$  inferiors a 0.1 (Fig. 8.5.11).

#### **8.5.3.2.- LA PRESENCIA DE WOLLASTONITA.**

Com ja hem vist en parlar de les altres tipologies de skarns (capítol 8.1), la presència de wollastonita en els skarns càlcics pot ser utilitzada per indicar la temperatura mínima de formació del skarn. Així per fraccions molars de  $\text{CO}_2$  compreses entre 0.1 i 0.01, la reacció té lloc a 440 i 560 °C respectivament (Fig. 8.5.12). Els càlculs s'han realitzat amb dades de Greenwood (1967), Harker and Tuttle (1956) i Eugster and Wones (1962) tal com s'ha explicat al capítol 8.2.

#### **8.5.3.3.- LA URALITITZACIO DELS PIROXENS.**

Tal com ja hem vist al capítol 8.3, la retrogradació dels piroxens a anfibols té lloc per fraccions molars de  $\text{CO}_2$  compreses entre 0.01 i 0.1 a 360 i 410 °C respectivament (Fig. 8.5.12).

#### **8.5.3.4.- LES CLORITES.**

Les anàlisis de les clorites de l'associació de sulfurs (Foto 8.5.6) han estat analitzades mitjançant

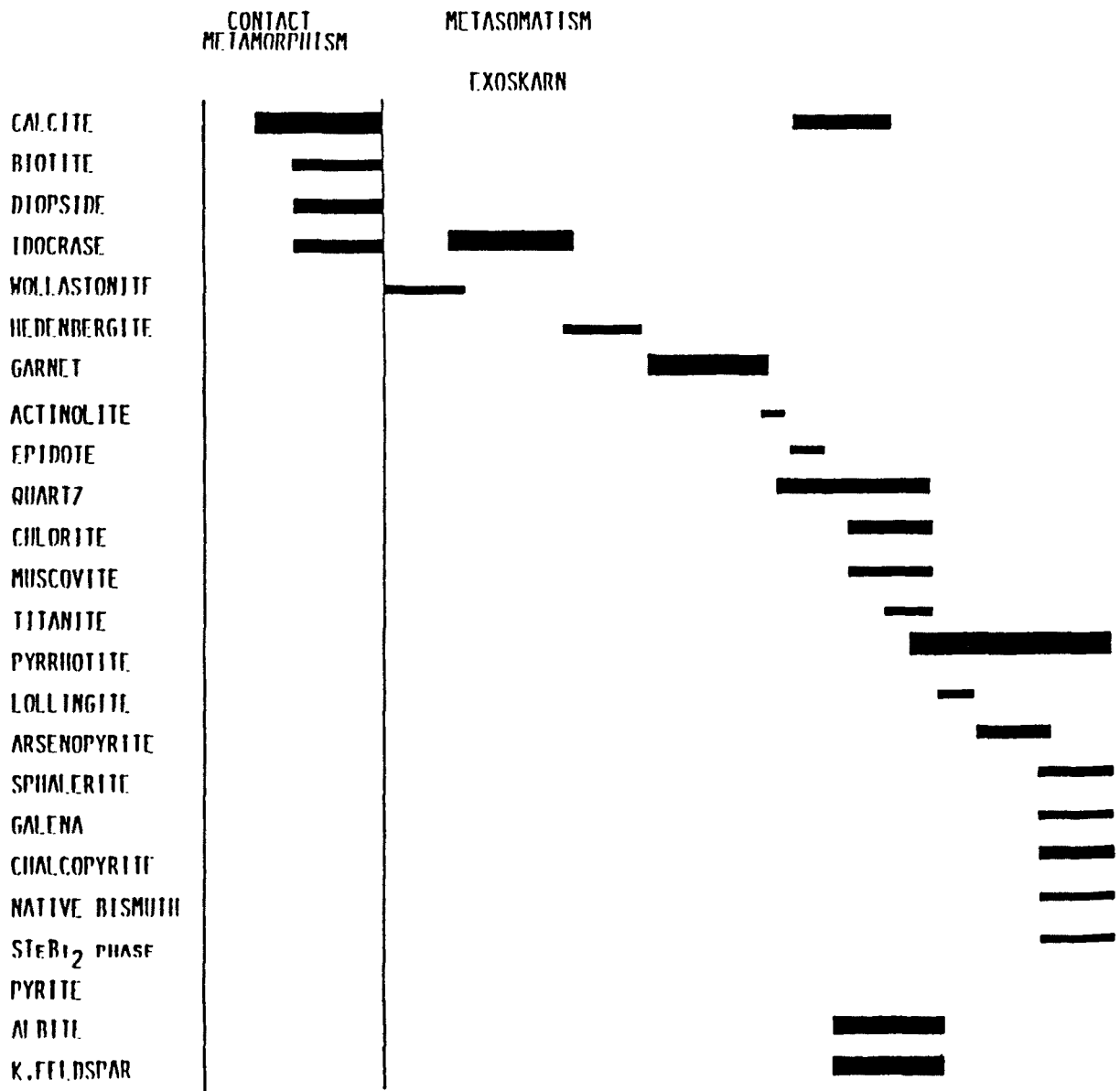


Fig. 8.5.10.- Seqüència mineral dels skarns de pirrotina.

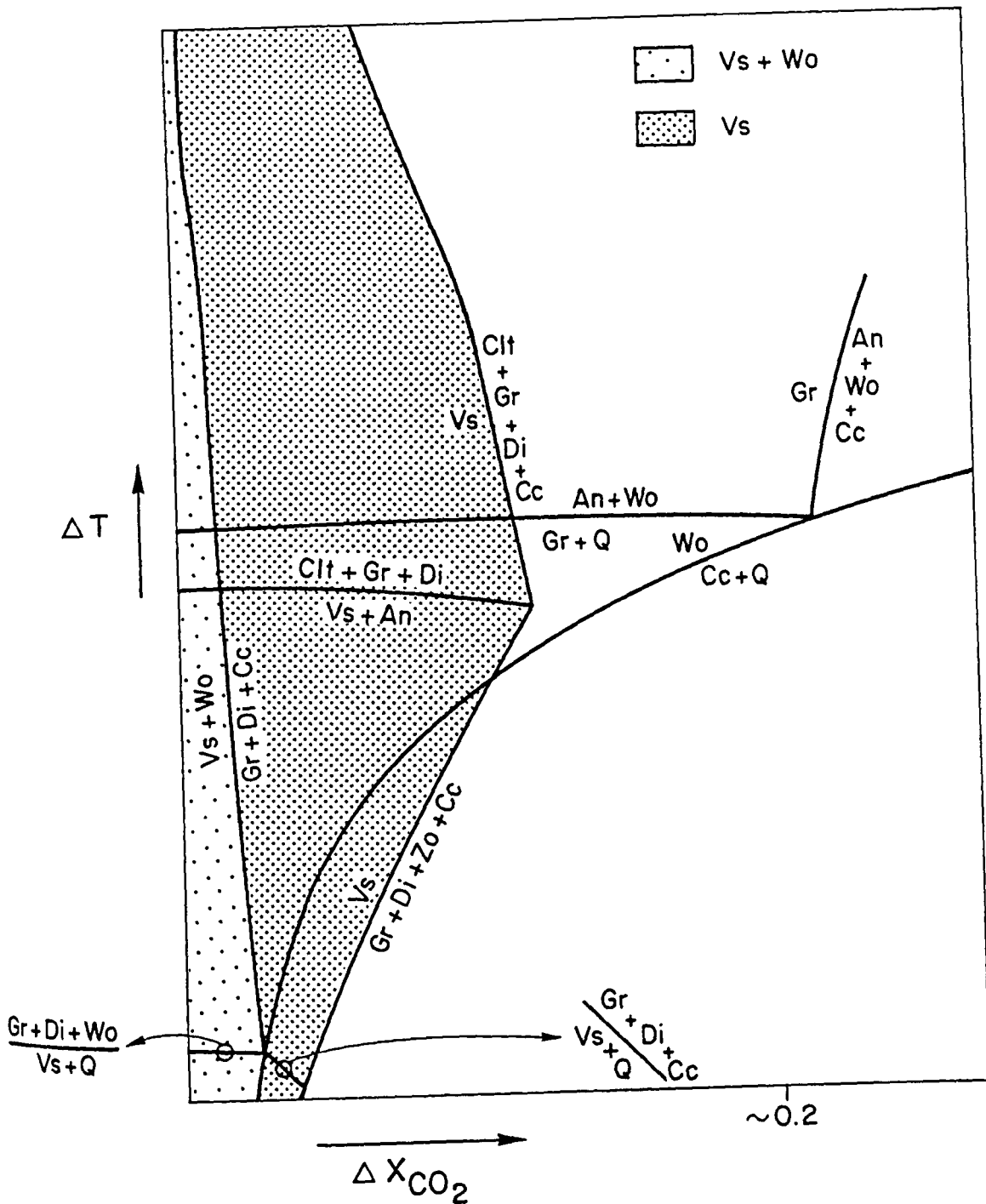


Fig. 8.5.11.- Diagrama T- $X_{CO_2}$ , mostrant el camp d'estabilitat de l'idocrasa. Segons Valley et al. (1985). Vs = idocrasa

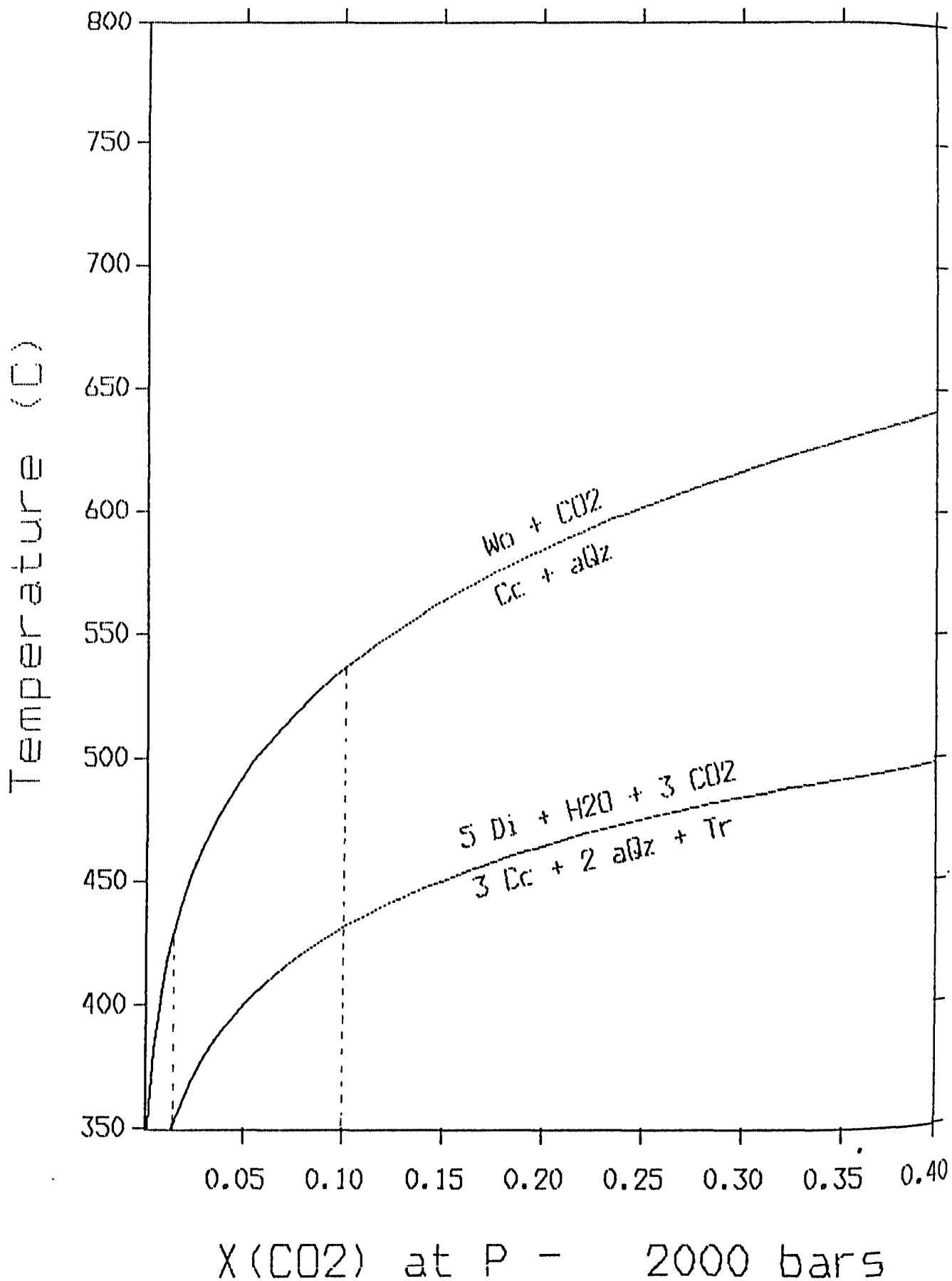


Fig. 8.5.12.- Diagrama T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> on es mostra la reacció de formació de wollastonita i la retrogradació del diòpsid ( $a_{Di}=0.8$ ) a tremolita. Càlculs segons dades de Berman et al. (1987).

una microsonda electronica convencional (les analisis es troben a l'annex 4). Les clorites poden classificarse com pertanyents al grup Chamosita - Talc3 brucita (Stoessell, 1980). S'ha realitzat un espectre Mosbaüer de la clorita associada als sulfurs del skarn Sk-368, les mesures s'han realitzat a temperatura ambient amb equipament convencional. L'espectre ha estat ajustat assumint dos estats d'oxidació del ferro.

1- Fe<sup>3+</sup>, amb els paràmetres (isomer shift (IS) ~ 0.41 mm/s, quadropolar splitting (QS) ~ 0.84 mm/s la qual cosa ens indica una coordinació octaèdrica amb una amplada de línia de 0.60 mm/s.

2- Fe<sup>2+</sup>, amb paràmetres molt estables, (IS) ~ 1.11 mm/s, (QS) ~ 2.63 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 ferro, ja siguin de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>, és situen en coordinació octaèdrica i no s'ha detectat Fe<sup>3+</sup> en coordinació tetraèdrica. La relació Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) és ~ 0.2, valor semblant al observat en els skarns d'Arsenopirita i hedenbergita del l'àrea (Soler i Ayora, 1989a; Soler et al., 1989b).

Els càlculs termoquímics s'han realitzat segons el model de sis components de Walshe (1986), amb algunes modificacions en la fracció molar i activitat d'alguns components. Els càlculs detallats es poden observar al capítol 8.6 i en Soler i Ayora (1989a).

En la Figura 8.5.13, es pot observar com les anàlisis de les clorites mostren una fugacitat d'oxigen al voltant del tampó quars-fayalita-magnetita, d'acord

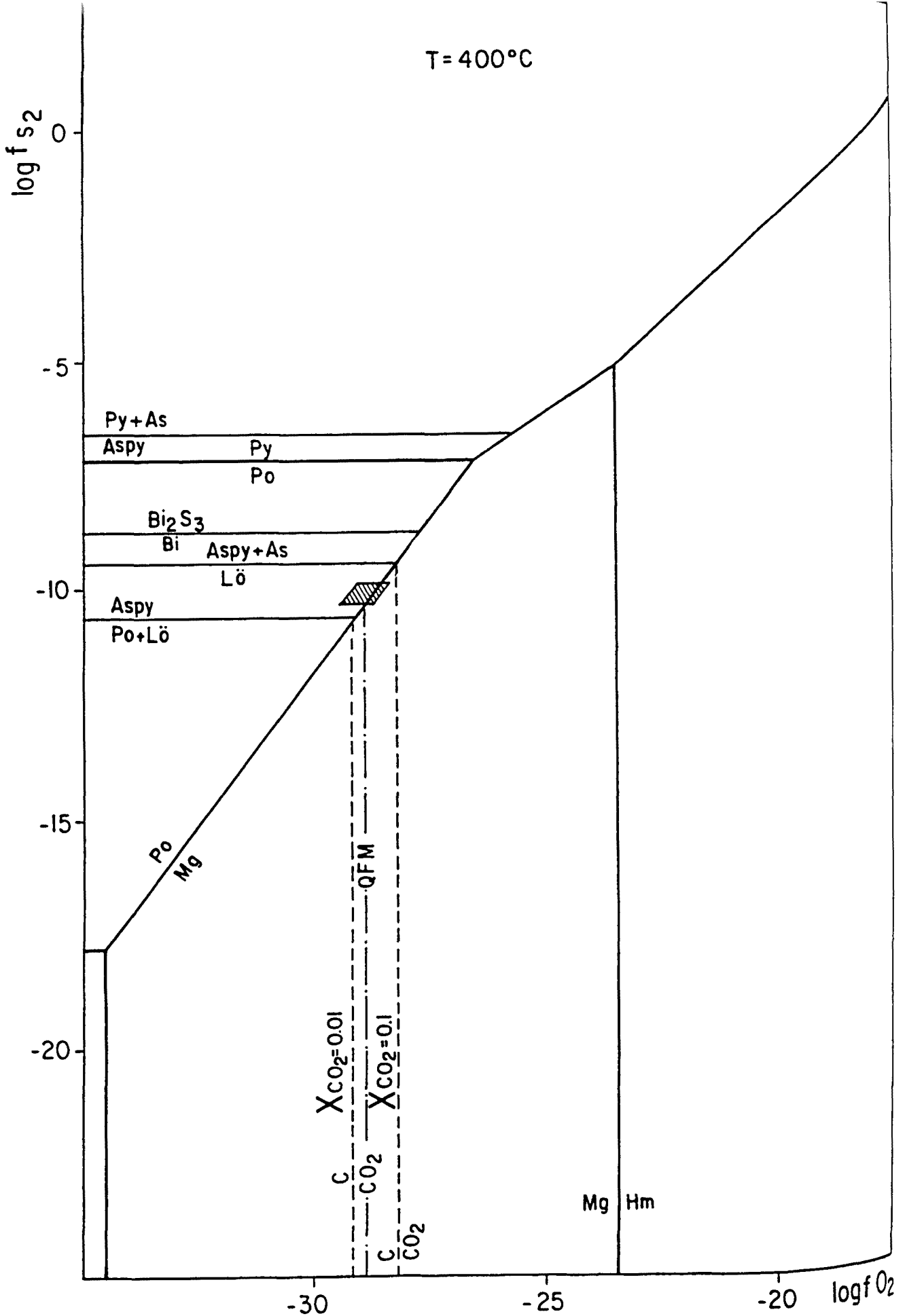


Fig. 8.5.13.- Diagrama  $f_{O_2}$ - $f_{S_2}$ , on es mostren les condicions del fluid mineralitzant, a partir de les dades obtingudes de les clorites segons el model de sis components en solució sòlida de Walshe (1986).

amb la presència ocasional de grafit associat amb els sulfurs.

#### **8.5.3.5.-LA PARAGENESIS MOSCOVITA + FEDSPAT POTASSIC.**

La presència de la paragenèsis moscovita - feldspat potàssic associada als sulfurs a la part més interna del skarn (endoskarn) es indicadora del pH de la solució mineralitzant. Així mitjançant les dades de Montoya i Henley (1975), 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.

#### **8.5.3.6.-L'ARSENOPIRITA.**

S'han analitzat les arsenopirites dels skarns Sk-869 i Sk-363, mitjançant un EDS amb les mateixes condicions i patrons descrits en els skarns d'arsenopirita. L'arsenopirita no presenta continguts apreciables en Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe es situa dins la variació de  $33 \pm 1$  % atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar i Scott, 1976). A la Fig. 8.5.14 es mostra la projecció de les anàlisis en un diagrama triangular S-As-Fe atòmic.

Com ja hem vist en parlar dels skarns d'arsenopirita, 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  $fS_2 - T$  (Fig. 8.5.15). En el skarn Sk-363 el camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve limitat per l'absència de löllingita



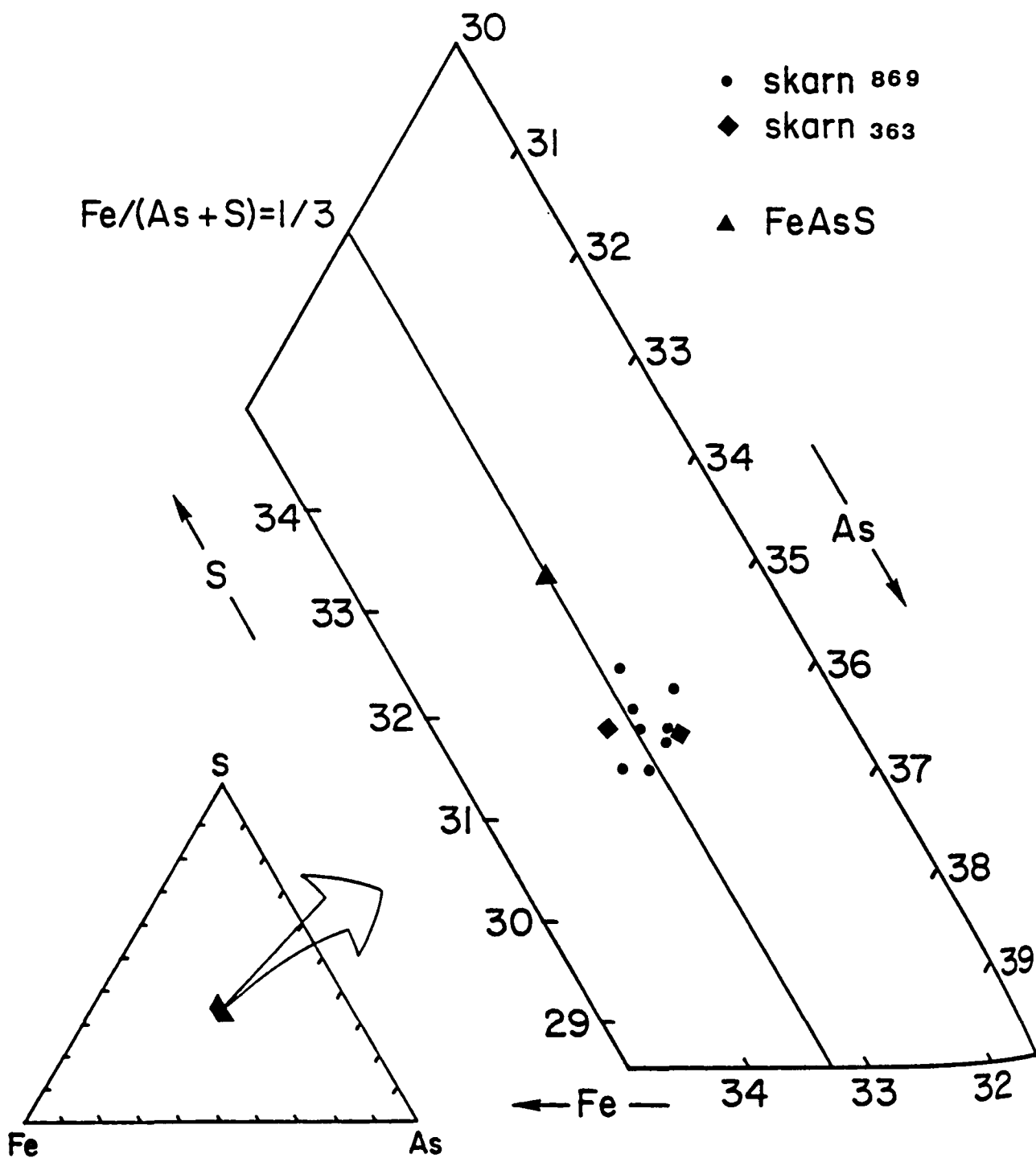


Fig. 8.5.14.- Projecció de la composició de les arsenopirites dels skarns Sk-869 i Sk-363 en un diagrama As-S-Fe atòmic.

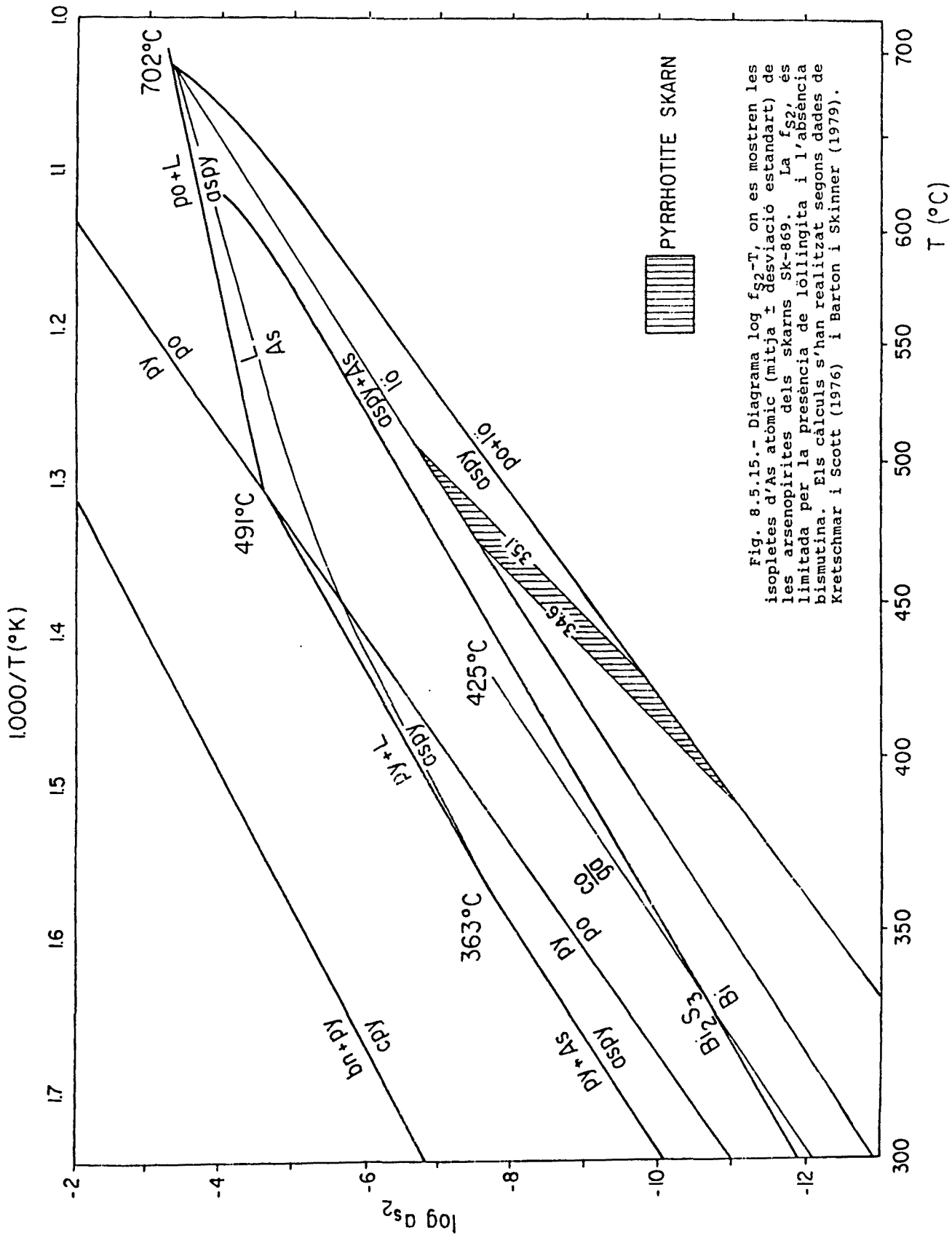


Fig. 8.5.15.- Diagrama log  $f_{S_2}$ -T, on es mostren les isopletes d'As atòmic (mitja i desviació estandard) de les arsenopirites dels skarns Sk-869. La  $f_{S_2}$  és limitada per la presència de l'òllingita i l'absència de bismutina. Els càlculs s'han realitzat segons dades de Kretschmar i Scott (1976) i Barton i Skinner (1979).

i bismutina. L'evolució del skarn Sk-869 des de löllingita a arsenopirita es indicadora d'una evolució de la solució mineralitzant cap a temperatures més baixes o fugacitat de sofre més alta. Aquesta primera possibilitat es poc probable si tenim en compte que es dona en un mateix cristall, per la qual cosa el sistema evolucionaria amb un augment progressiu de la fS<sub>2</sub>.

#### 8.5.3.7.- LA PRESENCIA DE FASES DE S-TE-BI-PB.

Segons Afifi et al. (1988), la presència de fases de S-Te-Bi i l'ausència de fases de Te-Bi, indica una fugacitat de telur del fluid baixa. Aquesta estaria d'acord amb la  $fTe_2$  calculada en els skarns d'arsenopirita ( $\log fTe = -8$ ), on junt amb altres fases de S-Te-Bi també es troba una fase amb les mateixes característiques químiques i òptiques que la present en els skarns de pirrotina (annex 4).

#### 8.5.3.8.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE C I O.

S'han analitzat dues mostres del skarn Sk-368 i 9 del skarn Sk-869. El mètode i les condicions d'anàlisi són les esmentades al capítol 8.1.

La situació de les mostres analitzades es pot observar a les Figures 8.5.16, 8.5.17 i la Fotografia 8.5.8, els resultats de les anàlisis i la descripció de les mostres es troben a la Taula 8.5.1.

La projecció de les anàlisis d'aquests skarns junt amb les de les calcàries regionals en un diagrama  $S^{13}C/S^{18}O$ , mostren un progressiu empobriment en  $S^{13}C$  i  $S^{18}O$  de les mostres des dels valors de la calcària regional fins a valors propers a -9 i 11 respectivament (Fig. 8.5.18). En aquest mateix diagrama hom pot observar que les dues mostres del skarn Sk-368 presenten empobriments en oxigen molt més acusat que les mostres del skarn Sk-869. Recordem, que

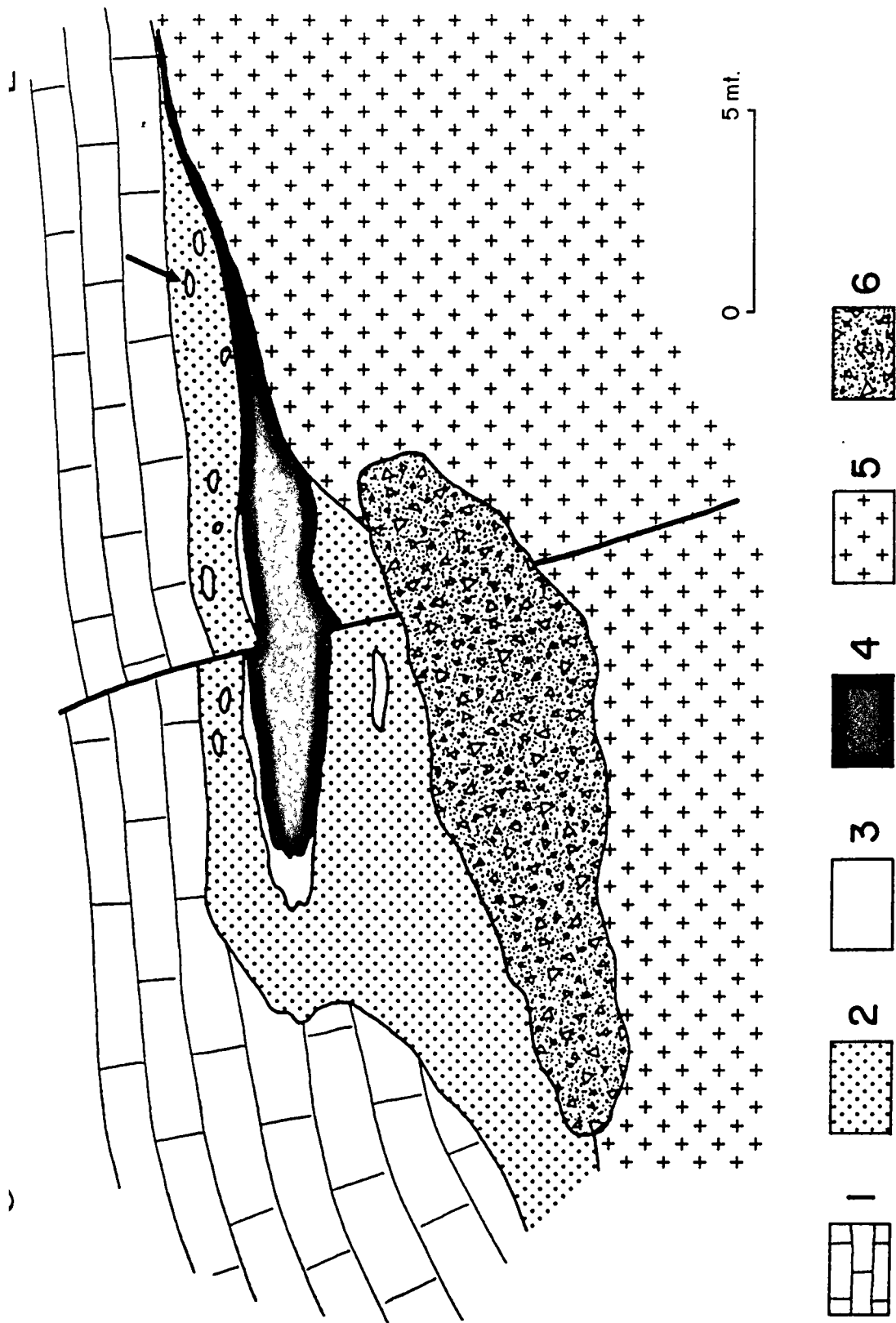


Fig. 8.5.16.- Situació de les calcites i marbres del skarn SK-368, en els que s'han analitzat els isòtops estables de C i O. Llegendes: vegeu Fig. 8.5.7

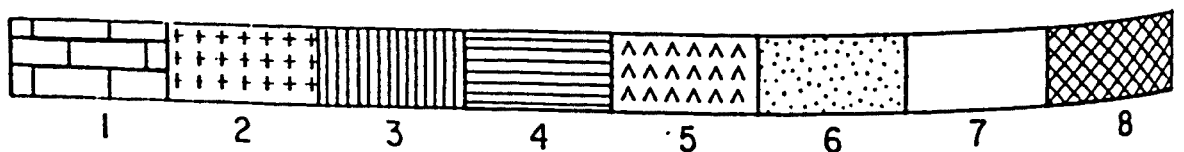
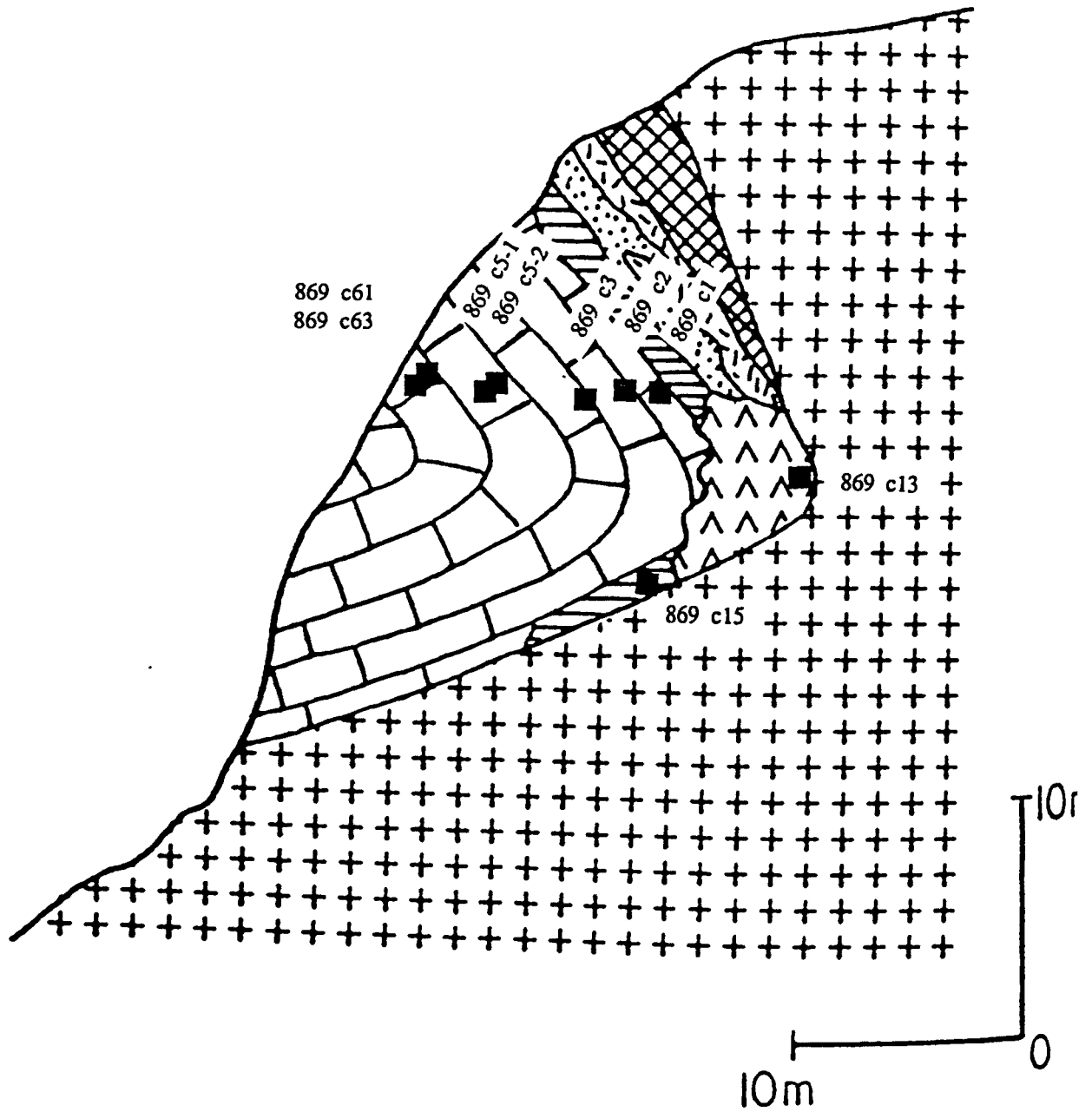


Fig. 8.5.17.- Situació de les calcites i marbres del skarn Sk-869, en els que s'han analitzat els isòtops estables de C i O. Llegendra: vegeu Fig. 8.5.2

en un procés d'intercanvi isotòpic entre un fluid i una calcària, l'oxigen es controlat principalment pel fluid i el carboni per la roca, i que per tant la composició isotòpica en oxigen de la calcita resultant resultarà més influenciada per la temperatura que la composició isotòpica en carboni (capítol 8.1). Així hom pot observar com les calcites del skarn Sk-368 són englobades per la corba d'intercanvi isotòpic calculada mitjançant les reaccions R8-9, R8-11, R8-12, i R8-13 per una temperatura de 500 ° (Fig. 8.5.19). Mentre que les calcites del skarn Sk-869 són englobades per les corbes calculades a temperatures de 300 i 400 °C (Fig. 8.5.20).

Aquestes temperatures són congruents per una banda amb la temperatura de formació de la columna metasomàtica donada per la presència de wollastonita i per la temperatura del fluid mineralitzant trobat mitjançant la geotermometria de l'arsenopirita. Per tant, les calcites del skarn Sk-368 correspondrien a calcites formades durant la formació de la columna metasomàtica i que haurien quedat aïllades dels fluids més tardans associats a la mineralització. En aquest sentit cal remarcar que la zona on s'han mostrejat aquestes calcites es un sector de la zona silicatada que no mostra porositat i sols localment es troben lletions de calcita de mida centimètrica (Foto 8.5.7).

Cal remarcar que les corbes teòriques modelitzen empobriments en carboni semblants als trobats per les calcites metasomàtiques, mentre que les calcites formades durant la fase mineralitzant mostren empobriments en  $\delta^{13}\text{C}$  lleugerament inferiors als modelitzats per les corbes a partir d'un fluid d'origen magmàtic. Més endavant tornarem sobre aquesta qüestió, i el lligam amb la contaminació del fluid magmàtic per part de la roca regional (capítol 8.9).

SKARN PIRROTINA

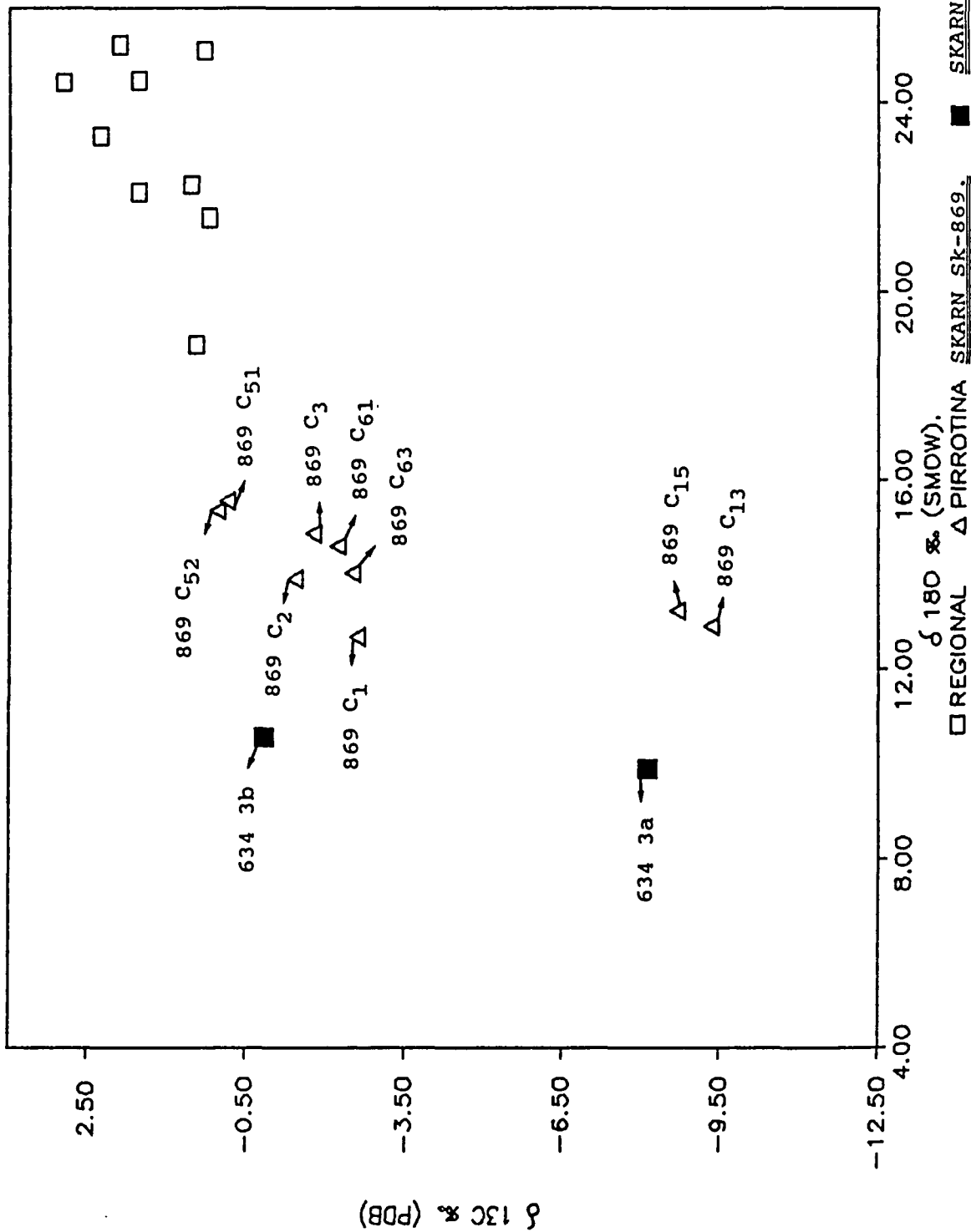


Fig. 8-5.18.- Projecció en un diagrama  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  de les composicions isotòpiques en C i O de les calcites dels skarns de pirrotina a Juneda i a la zona de calcita regional. Gràfic elaborat a partir dels dades de la taula 8-5.17.

SKARN PIRROTINA

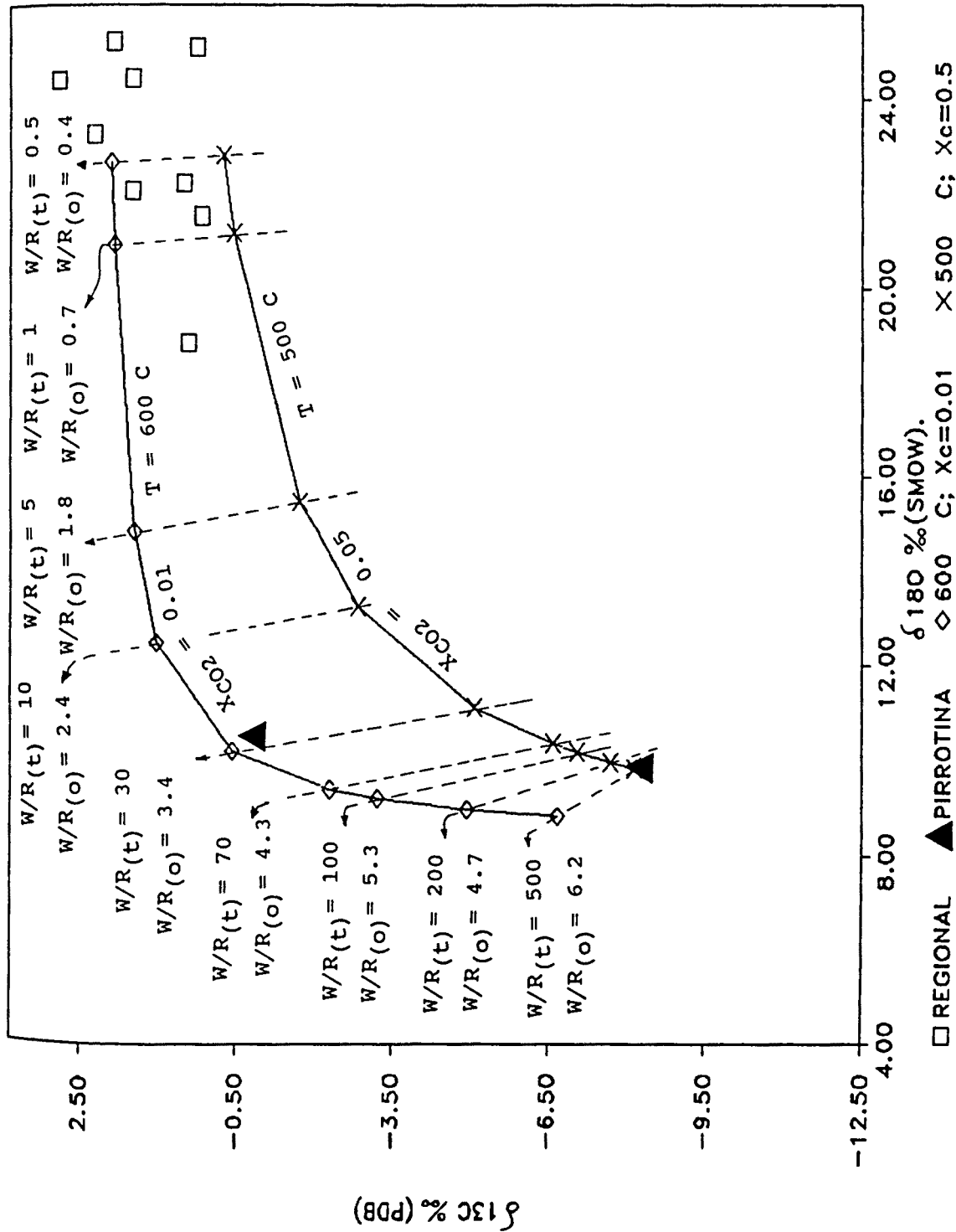


Fig. 8.5.19.- Projecció en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  de les composicions isotòpiques de les calcites del skarn SK-368 junt amb la corba modelitzada per un intercanvi isotòpic entre un fluid de composició isotòpica ( $\delta^{13}\text{C} = -6$  per mil i  $\delta^{18}\text{O} = +8$  per mil) i una calcària de composició ( $\delta^{13}\text{C} = 0$  i  $\delta^{18}\text{O} = 22$  per mil) a temperatures de 400 i 500 °C.



SKARN PIRROTINA

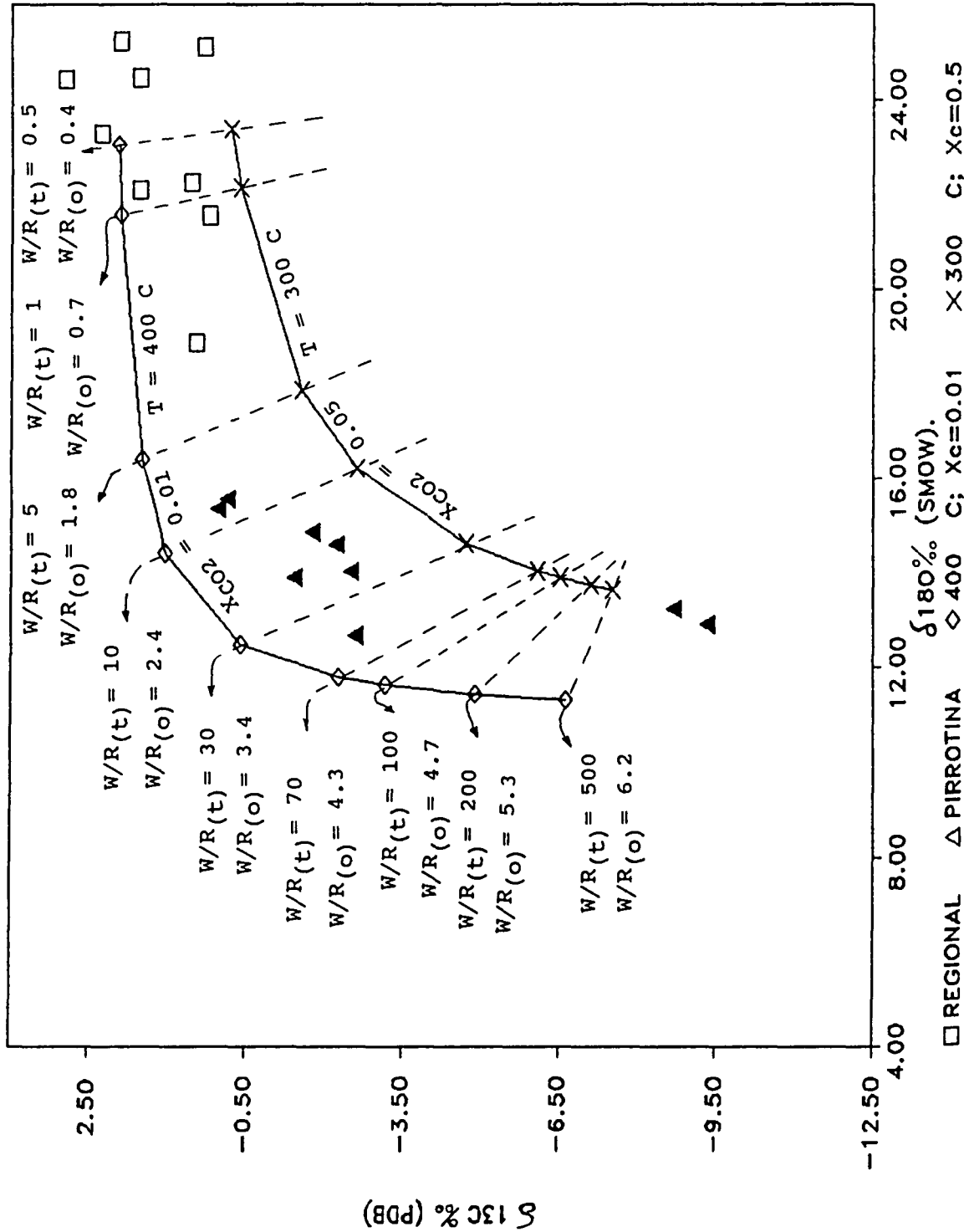


Fig. 8.5-20.- Projecció en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  de les composicions isotòpiques de les calcites del skarn SK-869 junt amb la corba modelitzada per un intercanvi isotòpic entre  $\text{H}_2\text{O}$  fluid de composició isotòpica ( $\delta^{13}\text{C} = 6 \text{ ‰ per mil}$  i  $\delta^{18}\text{O} = 8 \text{ ‰ per mil}$ ) i una calcària de composició isotòpica ( $\delta^{13}\text{C} = 1 \text{ ‰ per mil}$  i  $\delta^{18}\text{O} = 2 \text{ ‰ per mil}$ ).

Mitjançant les equacions R8-19 i R8-20 (capítol 8.1), podem generar les corbes d'intercanvi isotòpic entre la calcita en equilibri amb el fluid (calcita més empobrida en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ ) i la calcària regional. D'aquesta manera l'error produït per la manca de precisió en la determinació de la temperatura i la composició del fluid no influencien la construcció de les corbes. Les corbes així construïdes limiten la fracció molar de  $\text{CO}_2$  del fluid metasomàtic del skarn Sk-368 entre 0.01 i 0.05 (Fig. 8.5.21), i la fracció molar del fluid mineralitzant del skarn Sk-869 entre 0.01 i 0.05 (Fig. 8.5.22), tant en sistema obert com tancat. A la Taula 8.5.2, es donen els valors de  $X_{\text{CO}_2}$  calculats mitjançant les equacions R8- i R8- assumint un procés d'intercanvi isotòpic entre la calcita més empobrida en C i O (calcita filoniana o geòdica) i la calcària regional, cal remarcar que aquests valors són merament orientatius i confirmen la  $X_{\text{CO}_2}$  baixa observada per les paragènesis mineral (idocrasa).

La relació aigua/roca de les diferents calcites analitzades (Taula 8.5.2), mostra diferents valors per cadascuna de les mostres. A la Figura 8.5.23 es mostra en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ , el sentit de disminució de la relació aigua/roca entre les calcites correlables. Si transladem aquest vector de disminució de la relació aigua/roca sobre el propi skarn, ens mostrara la component del sentit d'avanç del flux del fluid. D'aquesta manera a la Figura 8.5.24 hom pot observar que el flux del fluid metasomàtic en el skarn Sk-368 avança desde el contacte intrusiu cap a la part externa del skarn. I a la Figura 8.5.25 que en el skarn Sk-869 el sentit d'avanç del fluid mineralitzant avança també des del contacte intrusiu cap la part externa del skarn, els sentits inversos mostrats entre les mostres es pot explicar amb l'existència d'un flux canalitzat

PIRROTINA Sk-368

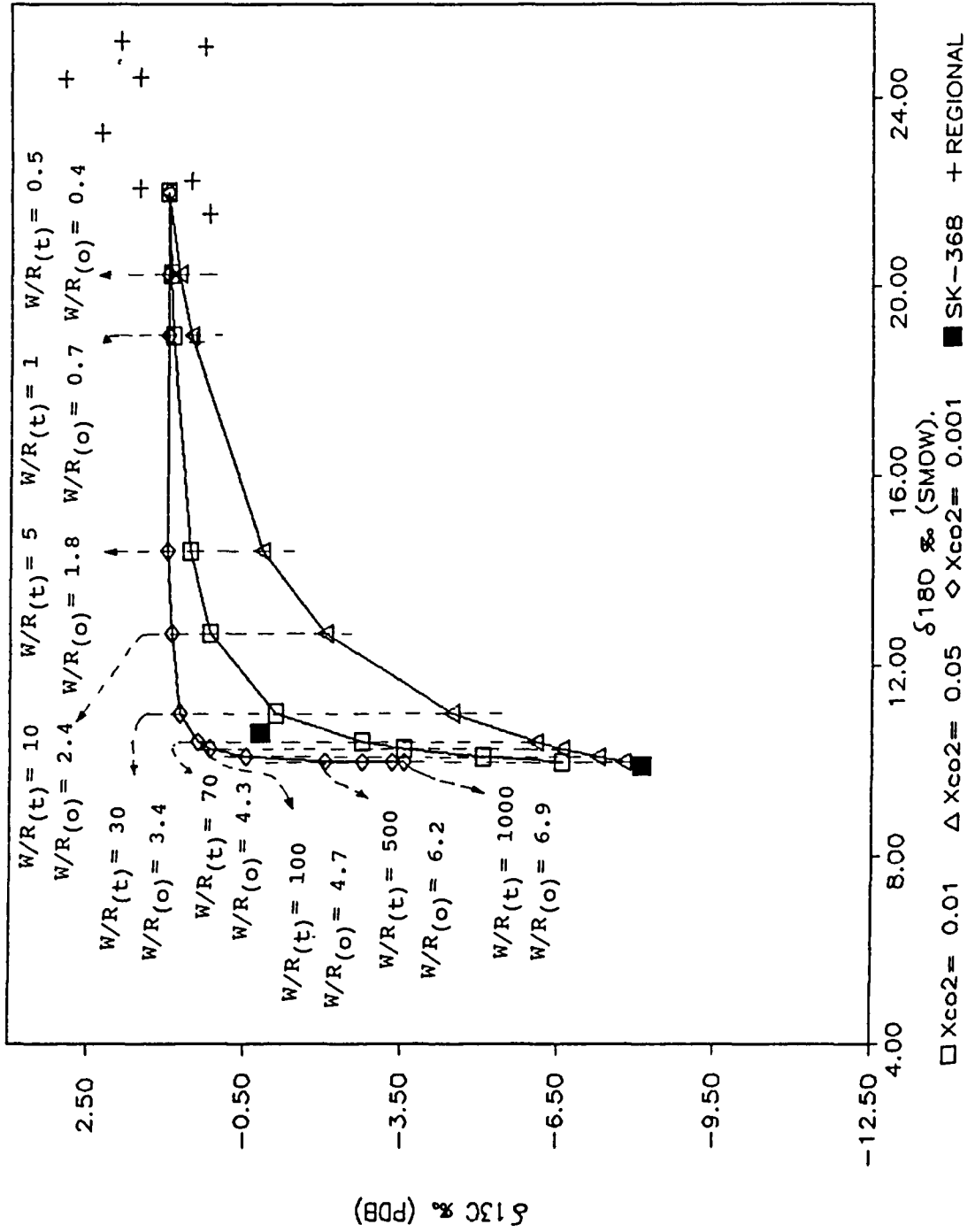


Fig. 8.5.21.- Corbes d'intercanvi isotòpic entre la calcita 634-3a i la calcària regional ( $\delta^{13}C=1$  i  $\delta^{18}O=22$  per mil) per diferents  $X_{CO_2}$ . Observis que la mostra 634-3b es englobada per les corbes de  $X_{CO_2}$  0.01 i 0.001.

PIRROTINA

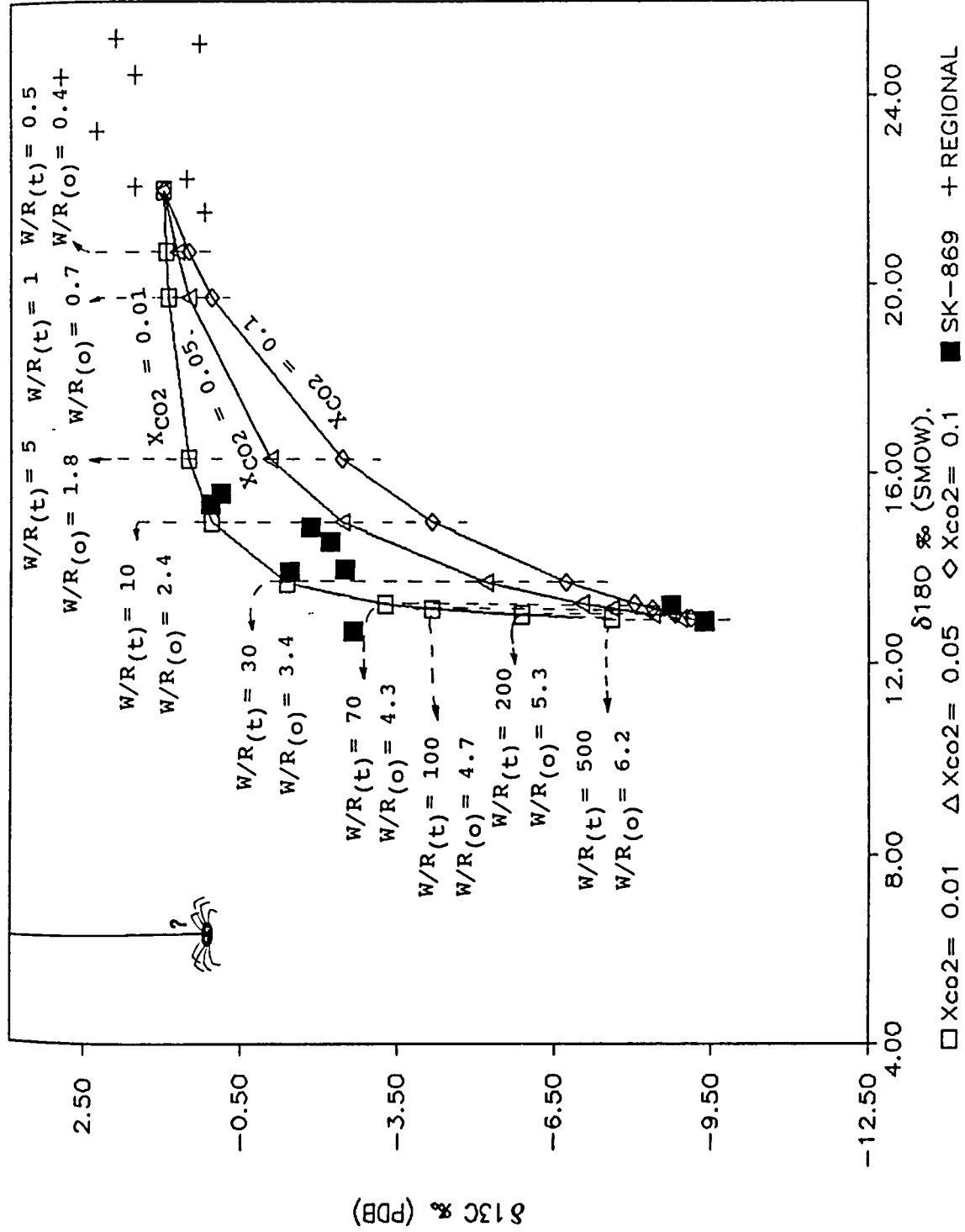


Fig. 8.5.22.- Corbes d'intercanvi isotòpic entre la calcita geodica  $869C_{13}$  i la calcària regional ( $\delta^{13}C=1$  i  $\delta^{18}O=22$  per mil) per diferents  $X_{CO2}$ . Observis que les altres mostres del skarn són englobades per les corbes de  $X_{CO2}$  0.01 i 0.05 en sistema obert (A) i tancat (B).

SKARN PIRROTINA

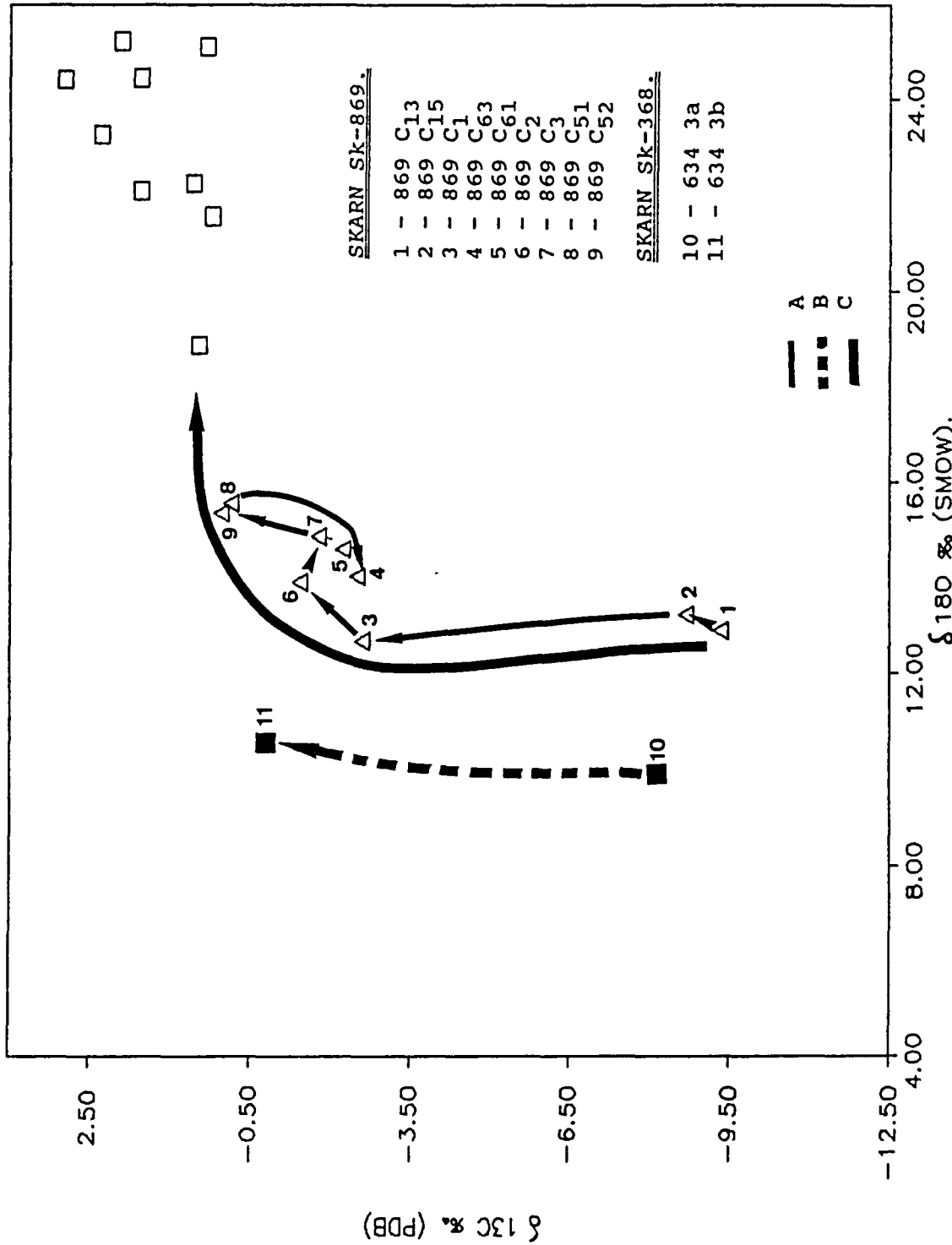


Fig. 8.5.23.- Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ , on es mostra el sentit de disminució de la relació aigua/roca de entre les diferents mostres dels skarns SK-368 i SK-869.

que localment donaria lloc a empobriments majors en  $S^{13}C$  i  $S^{18}O$ .

El flux del fluid metasomàtic observat amb les dades isotòpiques al skarn Sk-368, és difòs. Malgrat tot, les poques mostres analitzades, i la manca de mostres del sector on el skarn talla geomètricament les juntes d'estratificació no ens permet desestimar la possible presència d'un flux canalitzat, que per altra banda es palès per la morfologia del skarn.

En el skarn Sk-869, malgrat el clar avanç del fluid mineralitzant mitjançant un flux difòs, els empobriments majors de mostres més allunyades del contacte respecte a altres més properes ( $869C_{61}$  i  $869C_{63}$ ), sembla indicador de l'existència d'un flux canalitzat. El conducte de circulació d'aquest flux canalitzat podria correspondre a la plans d'estratificació, ja que no ha estat observada cap estructura viable per la circulació del fluid i a pocs metres per sobre del skarn (< 3m) el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació (Fig. 8.5.2).

#### 8.5.3.9.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE SOFRE.

Han estat analitzades tres pirrotines del skarn Sk-368. El mètode i les condicions d'anàlisi s'expliquen al capítol 8.1. Els resultats de les anàlisis es troben a la Taula 8.5.3.

A partir de la temperatura obtinguda mitjançant el geotermòmetre de l'arsenopirita (500 - 400°C), hem calculat els rang de possibles valors de  $S^{34}S_{H_2S}$  del fluid hidrotermal, utilitzant les dades de Ohmoto i Rye (1979). Els valors de  $S^{34}S_{H_2S}$  trobats oscil·len entre 3.2 i 4.8 per mil. Aquest valor de  $S^{34}S_{H_2S}$  proper al 4 per mil pot ser utilitzat com a  $S^{34}S_{T_S}$  del fluid, ja que, d'acord amb Ohmoto (1986) si la temperatura és

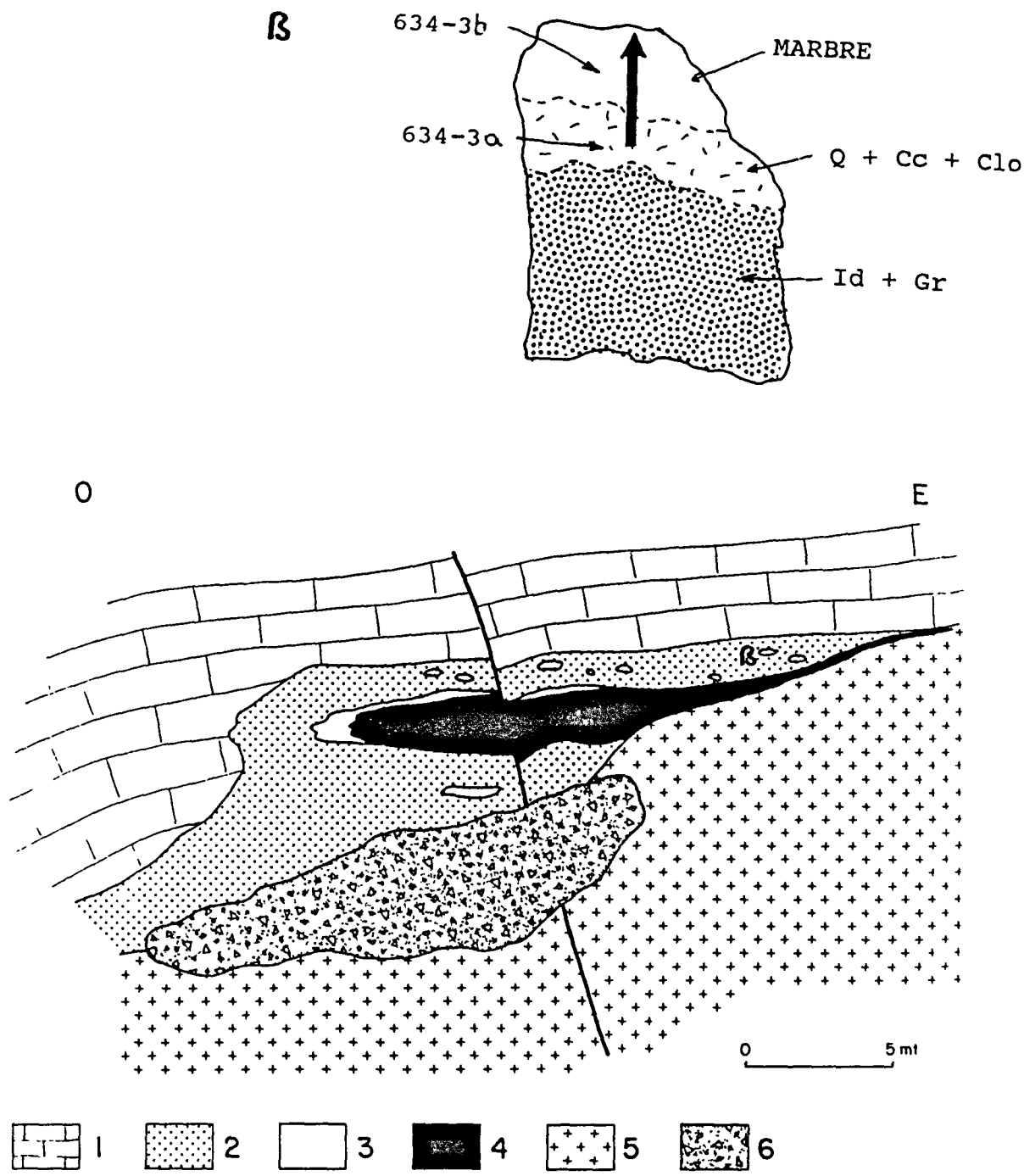


Fig. 8.5.24.- Tall del skarn Sk-368, on s'ha superposat el vector de disminució de la relació aigua/roca de la Figura 26. Observis que aquest vector, que indica el sentit d'avanç del flux metasomàtic, mostra l'avanç del fluid des de el contacte intrusiu cap la part externa del skarn. Llegenda: vegeu Fig. 8.5.7

## SKARN DE PIRROTINA. Sk-869

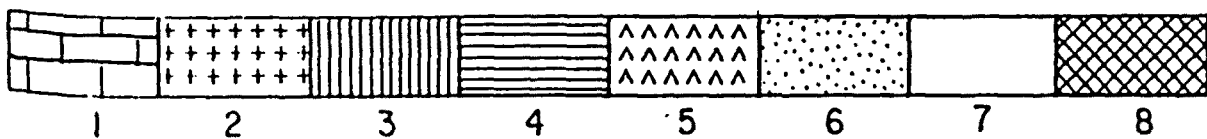
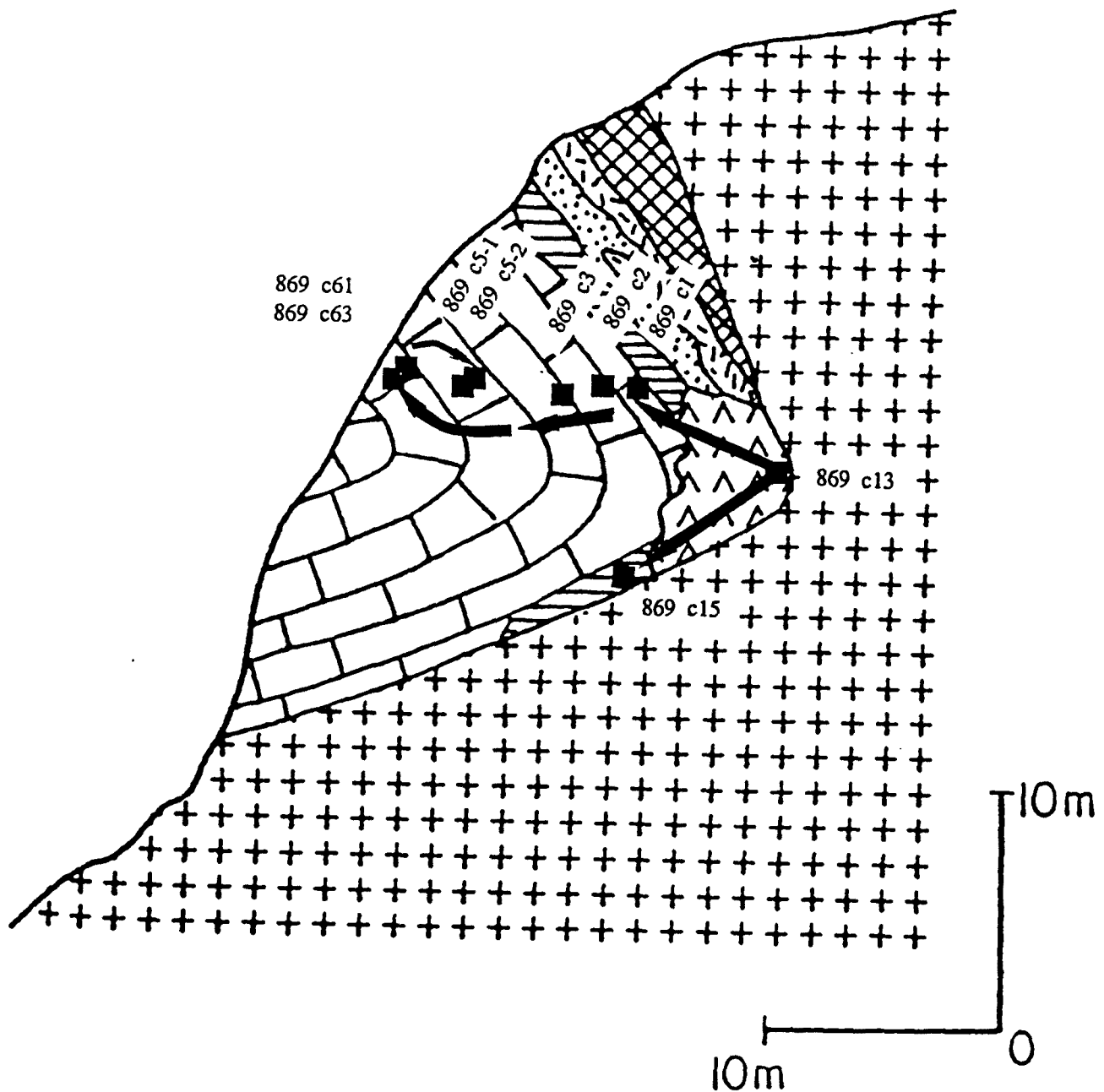


Fig. 8.5.25.- Tall del skarn Sk-869, on s'ha superposat el vector de disminució de la relació aigua/roca de la Figura 26. Observis que aquest vector, que indica el sentit d'avanç del flux metasomàtic, mostra l'avanç del fluid des de el contacte intrusiu cap la part externa del skarn. Llegenda: vegeu Fig. 8.5.2



inferior a 500 °C i el pH inferior a 6, la composició isotòpica de la pirrotina és aproximadament igual a la del fluid. D'acord amb Ohmoto i Rye (1979) aquesta composició del sofre es compatible amb un origen magmàtic del sofre (fluid equilibrat amb un magma). Així podem assumir que els sulfurs s'han format a partir d'un sofre magmàtic, amb una composició isotòpica al voltant del 4 per mil.

Més endavant al capítol 8.9 tornarem sobre aquesta qüestió.

#### 8.5.4.- CONCLUSIONS.

Els skarns de pirrotina són skarns proximals que es desenvolupen en el contacte intrusiu entre la granodiorita i els carbonats devonians. Aquests skarns es desenvolupen en àrees on el contacte intrusiu talla els plans d'estratificació dels marbres. En aquestes àrees els fluids utilitzen les juntes d'estratificació per la circulació preferencial dels fluids (flux canalitzat), fet que condiciona la morfologia del skarn.

La pirrotina és el mineral més característic d'aquests skarns i pot ser utilitzat com mineral marcador directament en campanyes d'exploració magnètica.

Els skarns de pirrotina, sovint es troben agrupats al llarg d'un mateix contacte intrusiu on es disposen en forma de diferents masses amb graus molt diferents de desenvolupament relatiu de la columna metasomàtica i la mineralització.

En els skarns de pirrotina els paràmetres fisicoquímics del fluid varien al llarg de la formació del skarn. En un primer estadi durant la formació de la columna metasomàtica el fluid presenta un flux difús

i possiblement també canalitzat amb una temperatura propera als 500-400 °C i  $X_{CO_2}$  baixa (<0.1). En un segon estadi en el que té lloc la deposició de la mineralització el fluid presenta un flux difús i canalitzat amb una temperatura compresa entre els 400 i 500 °C, una  $X_{CO_2}$  <0.1,  $fO_2$  controlada pel tampo quars-fayalita-magnetita,  $fS_2$  compresa entre els equilibris Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> i löellingita-arsenopirita i fTe baixa.

Els isòtops estables de C i O marquen clarament els dos fluids, així com llurs condicions fisicoquímiques ( $X_{CO_2}$ , T, tipus de flux i sentit d'avanç d'aquest), presentant-se com una potent eina en l'estudi d'aquestes mineralitzacions.

Els isòtops estables de sofre presenten valors propers al 4 per mil, indicant una font del sofre magmàtica (fluid equilibrat amb un magma).

Des d'un punt de vista econòmic aquests skarns presenten poc inters, llur contingut en or es baix (<0.5). Unicament presenten continguts apreciables en Cu, Zn i Pb. Els continguts en Ag són baixos i lligats a la galena.

**Taula nº 8.5.1. COMPOSICIO ISOTOPICA DE LES CALCITES  
DELS SKARNS DE PIRROTINA.**

SKARN	MOSTRA	d <sup>13</sup> C (‰)	d <sup>18</sup> O (‰)
Sk-634	634-3a	-8.1	9.9
Sk-634	634-3b	-0.8	10.6
Sk-869	869 c1	-2.6	12.7
Sk-869	869 c2	-1.4	13.9
Sk-869	869 c3	-1.8	14.9
Sk-869	869 c5-1	-0.1	15.6
Sk-869	869 c5-2	0.1	15.3
Sk-869	869 c61	-2.2	14.6
Sk-869	869 c63	-2.5	14.0
Sk-869	869 c13	-9.3	12.9
Sk-869	869 c15	-8.7	13.2

**SKARNS DE PIRROTINA.**

DESCRIPCIO DE MOSTRES.

- 869-C<sub>1</sub> - Marbre de mida de gra mitjana.
- 869-C<sub>2</sub> - Marbre de mida de gra major que 869-C<sub>1</sub>
- 869-C<sub>3</sub> - Marbre de mida de gra mitjana.
- 869-C<sub>51</sub> - Marbre de mida de gra fina.
- 869-C<sub>52</sub> - Sectors locals de marbre 869-C<sub>51</sub> amb mida de gra major.
- 869-C<sub>61</sub> - Marbre amb vetes d'idocrasa i silicats disseminats.
- 869-C<sub>63</sub> - Marbre amb vetes d'idocrasa i silicats disseminats, mide de gra major que 869-C<sub>61</sub>.
- 869-C<sub>13</sub> - Calcita intersticial del skarn massiu. Mida de gra gran (>1 cm).
- 869-C<sub>15</sub> - Calcita intersticial del skarn massiu immediata al contacte intrusiu (>1 cm).

**Taula 8.5.2.** Skarn de pirrotina Sk-869. Fraccions molars de CO<sub>2</sub> calculades a partir de l'equació R8-1.17 (capítol 8.1).

MOSTRA	d <sup>13</sup> C	d <sup>18</sup> O	W/R TANCAT	W/R OBERT	X <sub>CO2</sub>
869c2	-1.4	13.9	24.3	3.2	0.01
869c3	-1.8	14.9	10.6	2.5	0.03
869c5-1	-0.1	15.6	7.1	2.1	0.02
869c5-2	0.1	15.3	8.4	2.2	0.01
869c61	-2.2	14.6	13.1	2.6	0.03
869c63	-2.5	14.0	21.8	3.1	0.02
869c15	-8.7	13.2	88.0	4.5	0.18

**Taula** Skarn de pirrotina Sk-368. Fraccions molars de CO<sub>2</sub> calculades a partir de l'equació R8-1.17 (capítol 8.1).

MOSTRA	d <sup>13</sup> C	d <sup>18</sup> O	W/R TANCAT	W/R OBERT	X <sub>CO2</sub>
634-3b	-0.8	10.6	48.9	3.9	0.01

Foto 8.5.1.- Skarn de pirrotina Sk-337. Observeu l'important desenvolupament de pirrotina (Po).

Foto 8.5.2.- Skarn de pirrotina Sk-368. Observeu el gossan desenvolupat.

Foto 8.5.3.- Fotografia mostrant la zonació de l'idocrasa (Id), i el reemplaçament d'aquesta per granat.

Foto 8.5.4.- Remplaçament de l'idocrasa (Id) per granat (Gr) i piroxè (Di).

Foto 8.5.5.- Pirrotina (S) massissa intersticial dels piroxens (px) i de l'andradita (An).

Foto 8.5.6.- Paragènesisi quars + calcita + clorita. Observeu els esfens (Sp) associats a la clorita (CL).

Foto 8.5.7.- Relicte de marbre i calcita hidrotermal entre els silicatats del skarn de pirrotina Sk-368. Les anàlisis isotòpiques del skarn Sk-368 provenen d'aquesta mostra.

Foto 8.5.8.- Detall de la mostra de la fotografia anterior on s'ha senyalat les anàlisis isotòpiques de C i O. (Sk-368).

