

**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

8.7.2.3.- LA CLORITA.

Les anàlisis de les clorites de l'associació de sulfurs han estat analitzades mitjançant microsonda electronica (Annex 4). Les clorites poden classificar-se com pertanyents al grup Chamosita - Talc3 brucita (Stoessell, 1980).

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 principalment basades en la no existència de Fe^{+3} en posició tetraèdrica, tal com s'ha explicat anteriorment al capítol 8.6. A una temperatura concreta la fugacitat d'oxigen del fluid pot ser calculada assumint l'equilibri entre els components amb Fe^{+2} i Fe^{+3} utilitzant les anàlisis químiques i la relació $Fe^{+3}/(Fe^{+2}+Fe^{+3})$ trobada mitjançant espectroscòpia Mösbauer a les altres tipologies de skarns (0.2). La fugacitat de sofre del fluid ha estat calculada assumint l'equilibri entre els components amb Fe^{+2} i el sulfur de ferro. Els càlculs detallats es poden observar al capítol 8.6 i en Soler i Ayora (1989).

En la Figura 8.7.16 es pot observar com les anàlisis de les clorites associades als sulfurs (Sk-870) mostren una fugacitat d'oxigen controlada pel tampó quars-fayalita-magnetita.

8.7.2.4.-LA PRESENCIA D'ACTINOLITA i PREHNITA.

Tal com ja hem vist en el capítol 8.3, el camp d'estabilitat de la prehnita es limitat a temperatures inferiors als 400 °C i fraccions molars de CO_2 inferiors a 0.01 (Fig. 8.7.17). En el mateix capítol, també hem vist que la reacció de retrogradació de

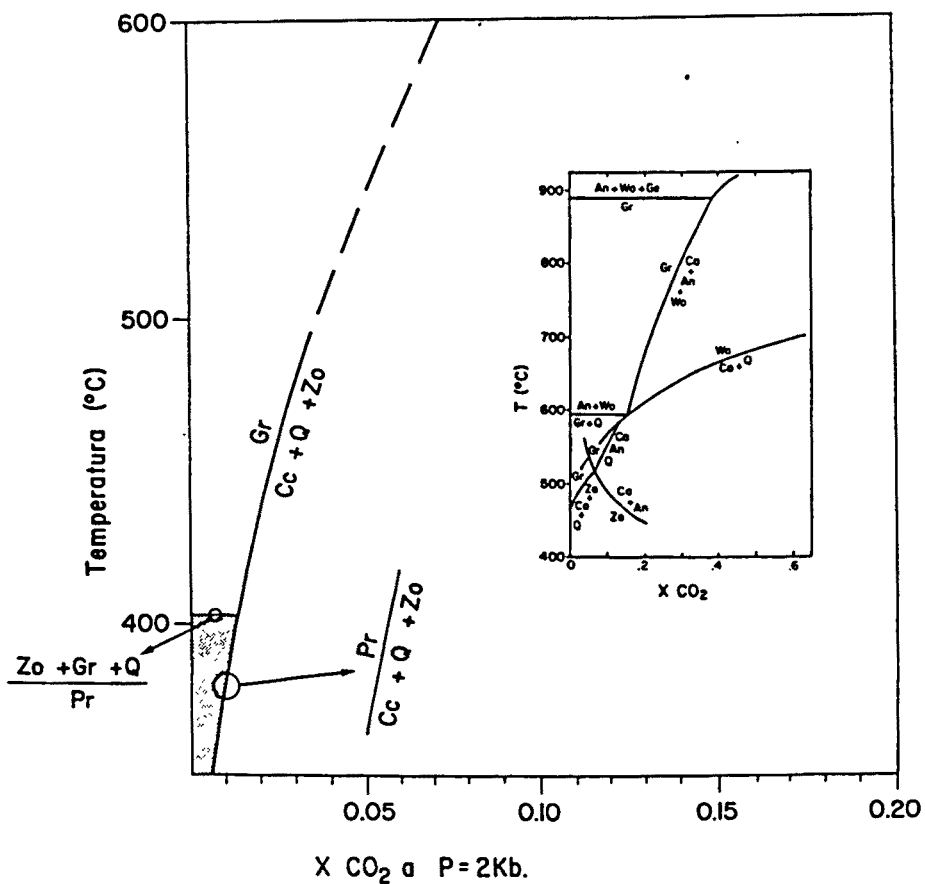
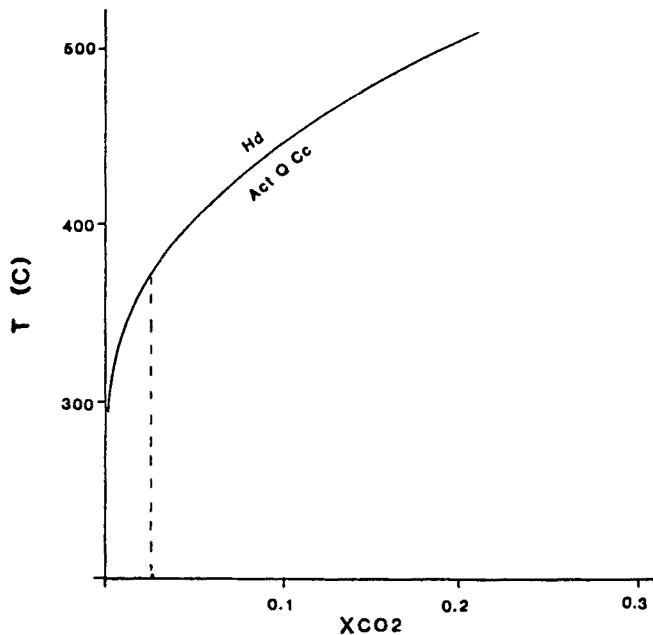


Fig. 8.7.17.- Diagrama X_{CO_2} -T, on es mostra el camp d'estabilitat de la prehnita i la reacció de retrogradació de l'hedenbergita a actinolita. Càlculs de la prehnita realitzats mitjançant dades de Liou (1971) i Berman et al., (1987), i de l'actinolita a partir de dades de Shoji (1980).

l'hedenbergita a actinolita per X_{CO_2} compreses entre 0.1 i 0.01 té lloc a 340 i 450 °C respectivament Fig. 8.7.17).

8.7.2.5.- El pH DE LA SOLUCIO MINERALITZANT.

La presència de la paragènesi moscovita + feldspat potàssic associada als sulfurs es indicadora del pH de la solució mineralitzant. Així mitjançant les dades experimentals de Montoya i Henley (1975), hom pot deduir a 450 °C un pH proper a 5 +- 0.5. La solubilitat de la calcita (Helgeson, 1969), també present amb l'associació de sulfurs indica un pH similar.

8.7.2.6.- L'EQUILIBRI BISMUT NATIU-BISMUTINA.

Ha estat observada la presència en equilibri de bismut natiu i bismutina, localment també ha estat observada la presència amb aquests minerals de bismutina deguda a processos tardans més oxidants (Fig. 8.7.13).

L'equilibri bismut natiu-bismutina limita la fugacitat de sofre a diferents temperatures.

8.7.2.7.- L'ARSENOPIRITA.

S'han analitzat les arsenopirites dels skarns Sk-826, Sk-827 i Sk-870, mitjançant un EDS amb les mateixes condicions i patrons descrits en els skarns d'arsenopirita (capítol 8.6). L'arsenopirita no presenta continguts apreciables en Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe es situa dins la variació de 33 +- 1 % atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar i Scott, 1976). A la Fig. 8.7.18 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

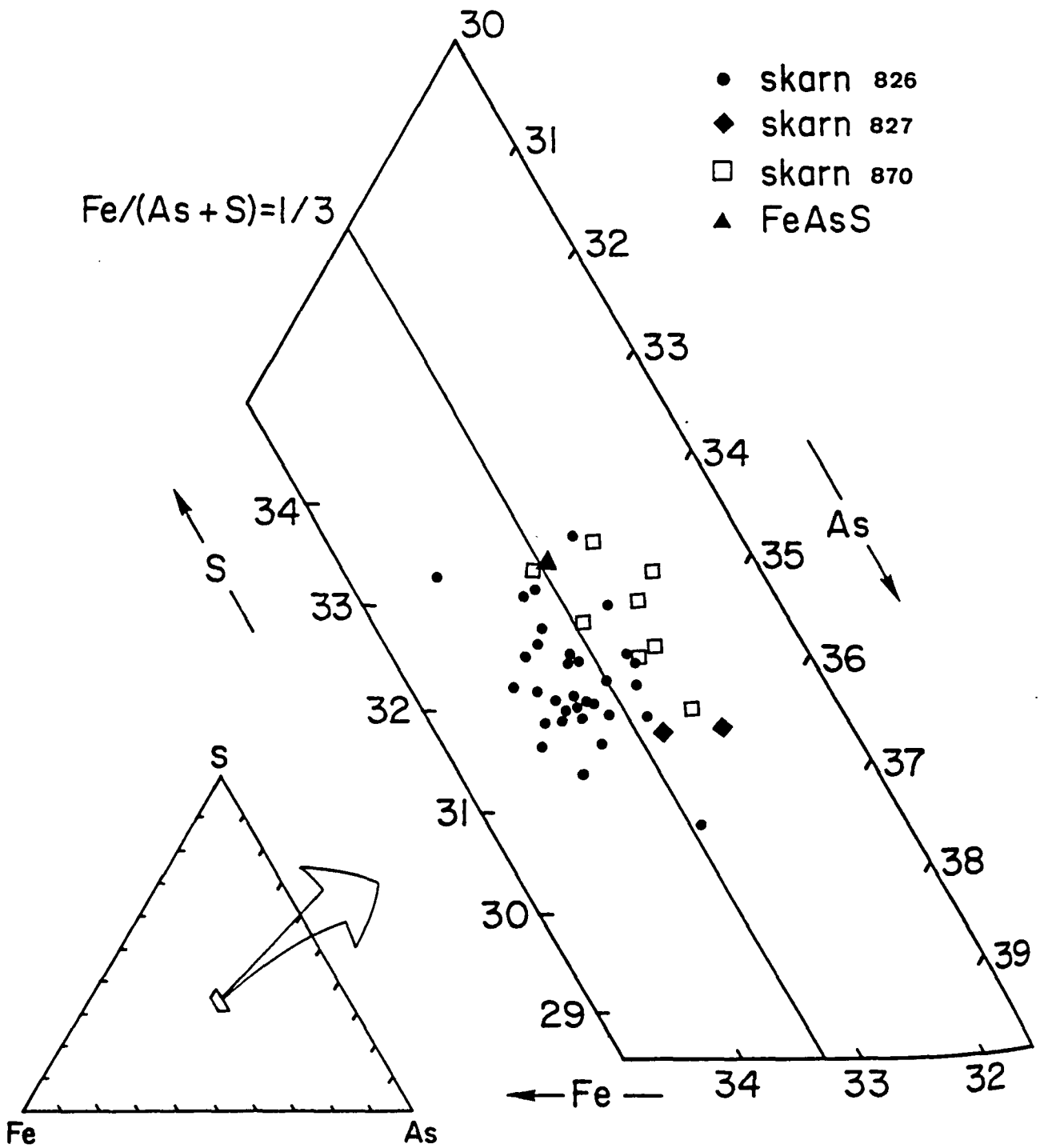
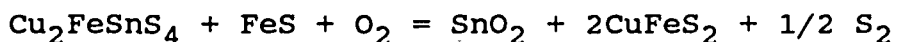


Fig. 8.7.18.- Diagrama triangular As-S-Fe, amb la projecció de les anàlisis d'arsenopirita.

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 +- desviació estandard) per els dos skarns s'han projectat en un diagrama aS₂ - T (Fig. 8.7.19). En aquests skarns (Sk-826, Sk-827 i Sk-870) el camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve indicat per l'equilibri bismut natiu-bismutina, la qual cosa indica una temperatura de formació compresa entre 450 i 525 °C.

8.7.2.8.- LA PARAGENESI CASSITERITA-CALCOPIRITA.

Per altra banda la presència de cassiterita i calcopirita, es limitada per condicions de f_{O₂} i f_{S₂} mitjançant la reacció donada per Paterson et al. (1981):



Aquesta reacció limita el camp d'estabilitat de la cassiterita + calcopirita i pirrotina, aquest camp d'estabilitat disminueix al augmentar la temperatura. Extrapolant les dades fins a 425 °C, hom pot observar que la cassiterita + calcopirita sols pot coexistir en equilibri amb pirita i magnetita però no amb pirrotina. Això suggereix que la coexistència de cassiterita + calcopirita + pirrotina, es estable sols a temperatures aproximadament inferiors a 400 °C, mentre que a temperatures superiors la paràgenesi resultant en equilibri amb pirrotina es estannita-calcopirita (Fig. 8.7.20). Per tant la presència en equilibri de calcopirita i cassiterita en la paràgenesi polimetàlica de la calcopirita podria indicar una temperatura inferior als 400 °C d'aquesta fase

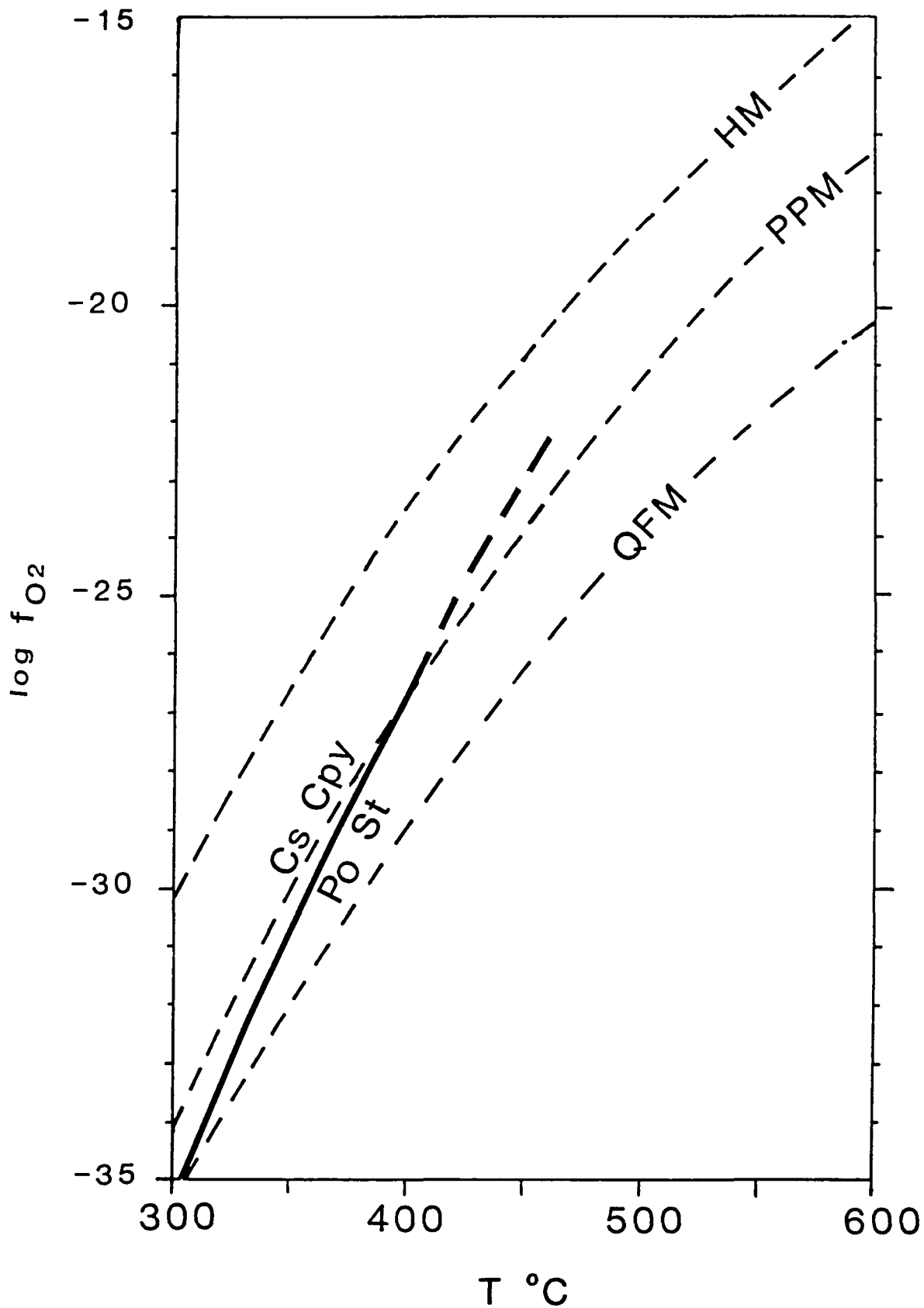


Fig. 8.7.20.- Diagrama f_{O_2} - T , mostrant les condicions d'estabilitat de la paragènesis cassiterita + calcopirita + pirrotina + estannnita. Càlculs realitzats segons dades de Paterson et al (1981) i Barton i Skinner (1979).

mineralitzant, fet que podria explicar l'evolució del sistema a temperatures decreixents. Per altra banda aquesta paragènesi també ens indica la f_{O_2} màxima, que correspondria al tampó pirita-pirrotina-magnetita.

8.7.2.9.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE SOFRE.

Ha estat analitzada la composició isotòpica del sofre de dues arsenopirites. Els resultats de les anàlisis es troben a la Taula 8.7.1. Aquestes mostren un valor de $\delta^{34}S$ molt pesant. Més endavant, al capítol 8.9 tornarem sobre aquesta qüestió i llur interpretació.

TAULA 8.2.1		
MOSTRA	mineral	$\delta^{34}S$
826asp	Arsenopirita	$\delta^{34}S_{Ga} = 5.1 \%$.
870c	Arsenopirita	$\delta^{34}S_{Ga} = 6.1\%$.

8.7.3.- CONCLUSIONS.

Els skarns mixtes són skarns reduïts, que és desenvolupen en el contacte intrusiu i principalment sobre la roca ignia (endoskarn).

La mineralogia silicatada es representada principalment per hedenbergita, i en menor proporció per sectors rics en actinolita. Hom observa una mineralització poc desenvolupada de scheelita lligada a l'actinolita. La mineralogia metàl·lica es constituïda per una massa de pirrotina + arsenopirita. L'estadi mineralitzant tingue lloc a temperatures compreses entre 400 i 500 °C d'acord amb les dades geotermomètriques de l'arsenopirita, i l'equilibri d'altres fases (Grossulària + quars; cassiterita +

calcopirita + pirrotina). La f_{O_2} del fluid en el moment de la deposició dels sulfurs fou controlada pel tampó QFM segons les dades de les clorites que estan d'acord amb la f_{O_2} màxima de la paragènesi Cs + Cpy + Po (PPM), la f_{S_2} es controlada per l'equilibri bismut natiu-bismutina.

La composició isotòpica de l'arsenopirita, mostra valors molt pesant propers als +9 per mil. Valors excessivament pesants per un sofre magmàtic. Més endavant al capítol 8.9, tornarem sobre aquesta qüestió.

Els skarns mixtes estudiats aquí, mostren algunes similituds amb skarns d'altres contrades. En aquest sentit, els nostres skarns mixtes presenten moltes similituds amb els skarns d'hedenbergita mineralitzats en Au-Bi-Cu descrits per Brown i Nesbit (1987) a Mini Grid i Mineral Gully (Tombstone, Yukon), principalment mineralogiques. A diferència d'aquests skarns i també del skarn de Salau (Soler, 1977, 1980), els nostres skarns són skarns mineralitzats en estany.

Foto 8.7.1.- Detall de les diferents corones formades al voltant del corindó. Llegendes: C = corindó, H = hercinita, Ms = moscovita, Mg = margarita, D = Diàspor.

Foto 8.7.2.- Detall de l'hedenbergita en vetes. Observeu com les vetes tallen clarament els diferents components del granit.

Foto 8.7.3.- Detall del reemplaçament del granat per l'actinolita.

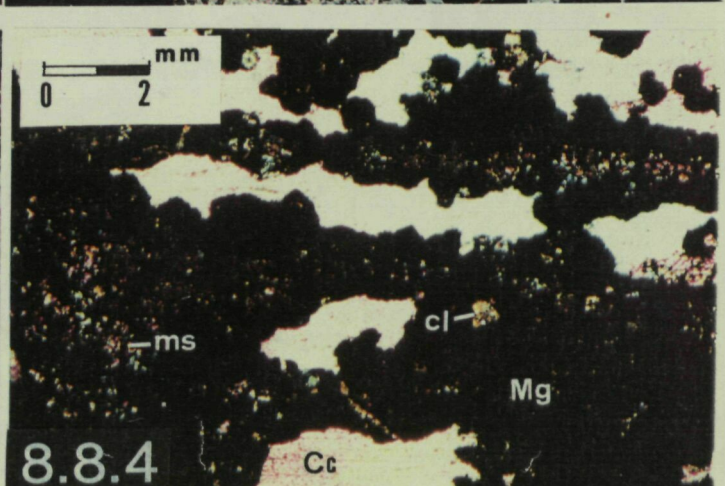
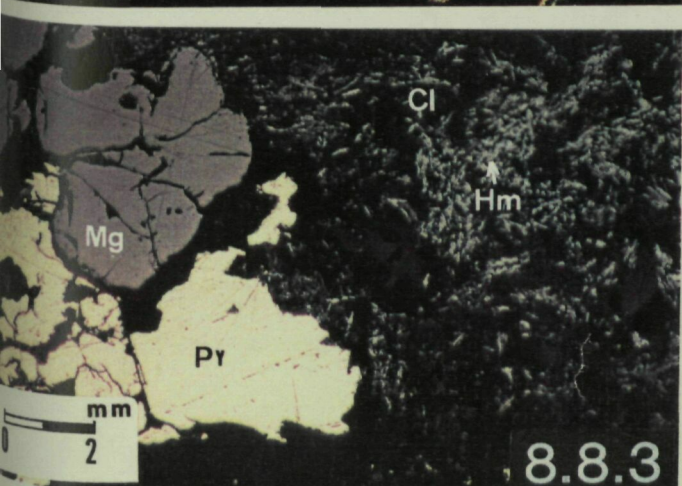
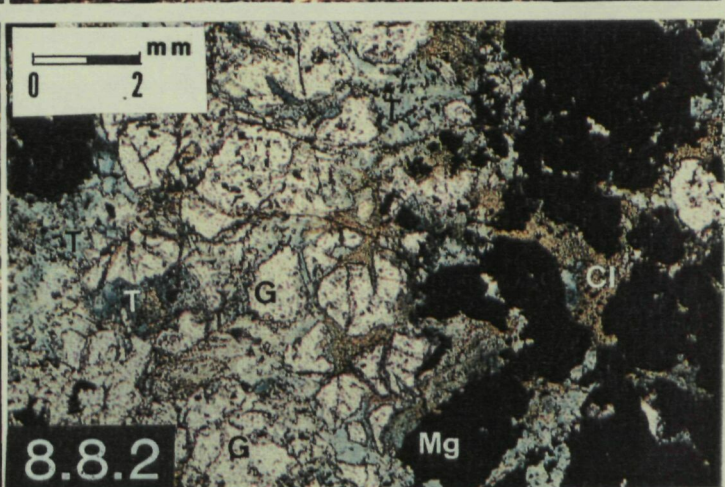
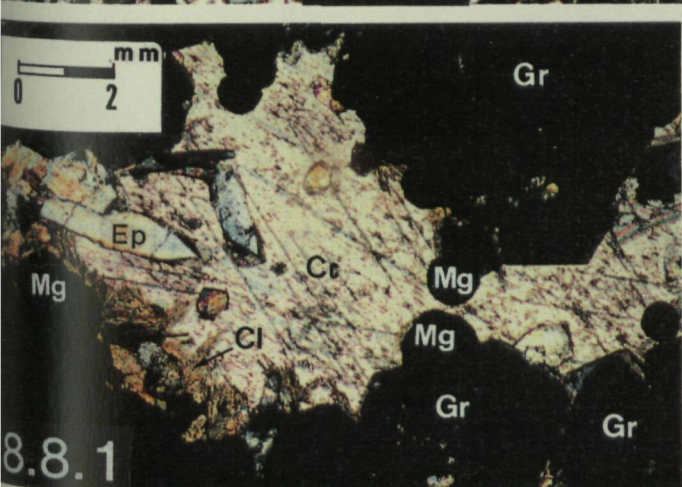
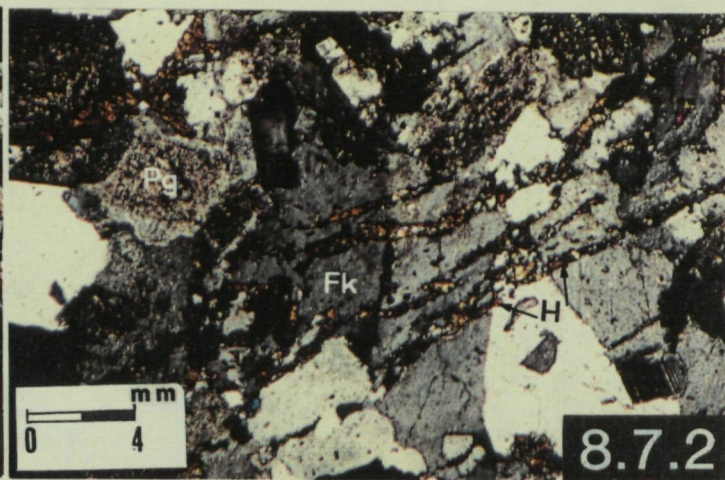
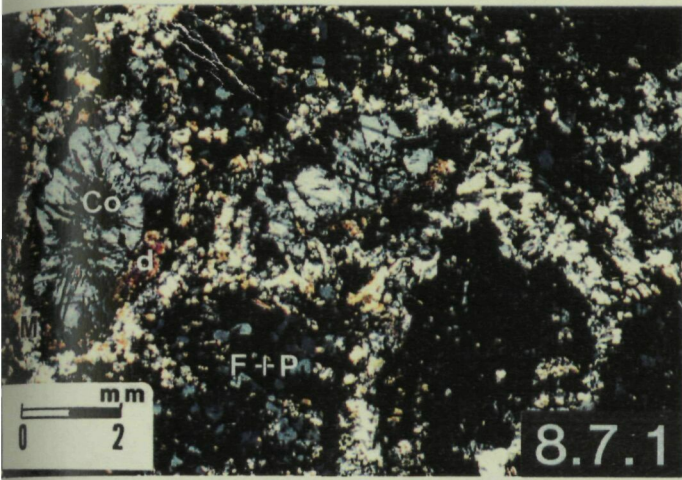
Foto 8.7.4.- Aflorament del sector sud (Sk-826). Observeu l'important desenvolupament d'òxids de ferro.

Foto 8.8.1.- Granat amb una paragènesi de magnetita, epidota i clorita intersticial. Sk-862.

Foto 8.8.2.- Turmalina i clorita, reemplaçant granat i magnetita. Skarn Sk-856.

Foto 8.8.3.- Pirita intersticial de magnetita. Skarn Sk-862.

Foto 8.8.4.- Vetes de magnetita amb moscovita i clorita. Skarn distal Sk-850.



**8.8.- SKARNS DE MAGNETITA I
HEMATITES.**

8.8.- SKARNS DE MAGNETITA I HEMATITES.

8.8.1.- ELS SKARNS DE MAGNETITA.

Tots els skarns de magnetita trobats (SK-862, SK-850, Sk-857, Sk-856) es situen a la terminació sud-oest del plutó, concretament en el sector d'Arsèguel (Fig. 8.8.1). Aquests skarns es desenvolupen tant en el contacte mateix entre la granodiorita i el carbonat (skarns proximals) com lluny d'aquest (skarns distals), en situacions en que el contacte intrusiu talla geomètricament els plans d'estratificació dels carbonats. En aquests skarns la magnetita representa una part important de la formació.

8.8.1.1. CARACTERITZACIO MINERALOGICA, MORFOLOGICA i TEXTURAL.

SKARN SK-856

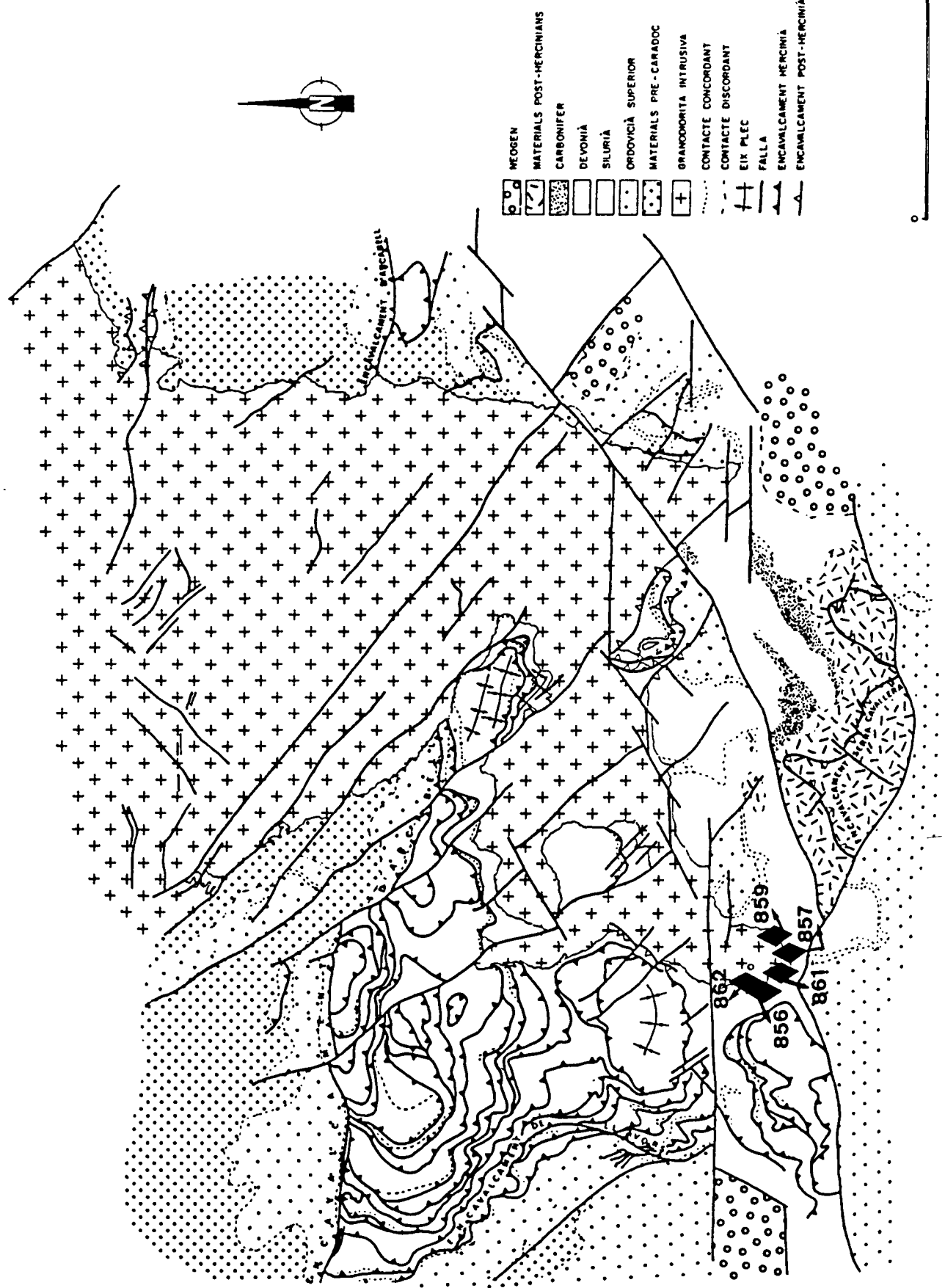
La mineralogia d'aquests skarns és molt simple i està representada per una primera formació de granat i epidota (Foto 8.8.1). Aquesta paragènesi silicatada és reemplaçada per magnetita i clorita que al seu temps és reemplaçada per muscovita. Finalment les fases anteriors són reemplaçades per una paragènesi de turmalina, clorita i calcita (Foto 8.8.2). A la fig. 8.8.2 es pot observar l'ordre de successió mineral.

MINERALOGIA SILICATADA

El granat es presenta en cristalls idi a hipidiomòrfics sense zonació marcada. Les anàlisis a la microsonda electrònica mostren una composició sempre molt propera al pol de la grossulària $Gr_{70}-And_{20}-Al_{10}$ (Fig. 8.8.3). L'epidota es troba en cristalls idiomòrfics intersticialment al granat, llur composició correspon a una epidota fèrrica. La turmalina (Chorlita), es presenta en agregats radials de color blau cel i pleocroics, que presenten una clara zonació amb enriquiment en ferro cap a la vora. Properament a aquest

0 3 km

Fig. 8. R. 1. - situació el diferents skarns de



- MEOGEN
- MATERIALS POST-MERCINIANS
- CARBONIFER
- DEVONIA
- SILURIA
- ORDOVICIA SUPERIOR
- MATERIALS PRE-CARADOC
- GRANODORITA INTRUSIVA
- CONTACTE CONCORDANT
- CONTACTE DISCORDANT
- EIX PLEC
- FALLA
- EMCIVALCAMENT MERCIANS
- EMCIVALCAMENT POST-MERCIANS

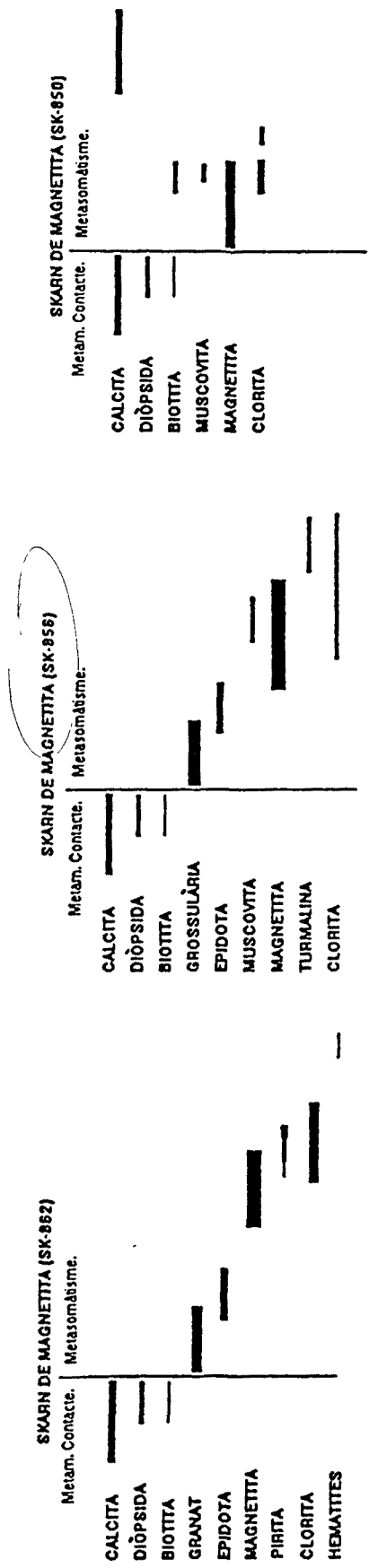


Fig. 8.8.2.- Successió mineral dels principals skarns de magnetita estudiats.

skarn es situa una massa de mida mètrica de turmalina reemplaçant el marbre (Sk-853).

MINERALOGIA DE MINERALS METAL.LICS.

És constituïda per una massa mètrica de magnetita, amb petites inclusions de pirita, fases de S-As-Co i calcopirita (Fig. 8.8.4). La magnetita es presenta en cristalls idi a hipidiomòrfics, i mostra una alteració incipient a òxids de ferro, segurament deguda a processos supergènics.

SKARN Sk-857.

Aquest skarn es situa en el sector d'Arsèguel, té una mida mètrica i aflora al mig d'un bosc amb un important desenvolupament de sòl, el que no permet un estudi detallat. El skarn és constituït per un agregat massís de silicats i magnetita amb punts triples.

La mineralogia silicatada és representada principalment per granat i localment epidota. Intersticialment a les fases anteriors, es troba moscovita. La mineralogia metàl·lica és constituïda exclusivament per magnetita.

SKARN Sk-862

Aquest skarn, situat també al sector d'Arsèguel, té una mida mètrica, es desenvolupa sobre les calcàries devonianes en un sector on les juntes d'estratificació d'aquestes són geomètricament tallades pel contacte intrusiu de la granodiorita. El skarn mostra dues parts ben diferenciades, una principalment silicatada i un altre principalment metàl·lica, situant-se la part metàl·lica en el sector més intern del skarn.

La mineralogia silicatada és constituïda per granat amb composicions compreses entre $Gr_{30}-And_{70}$ i And_{100} (Fig 8.8.3). Les composicions més riques en grossulària es situen al nucli mentre que les andradítiques a la vora

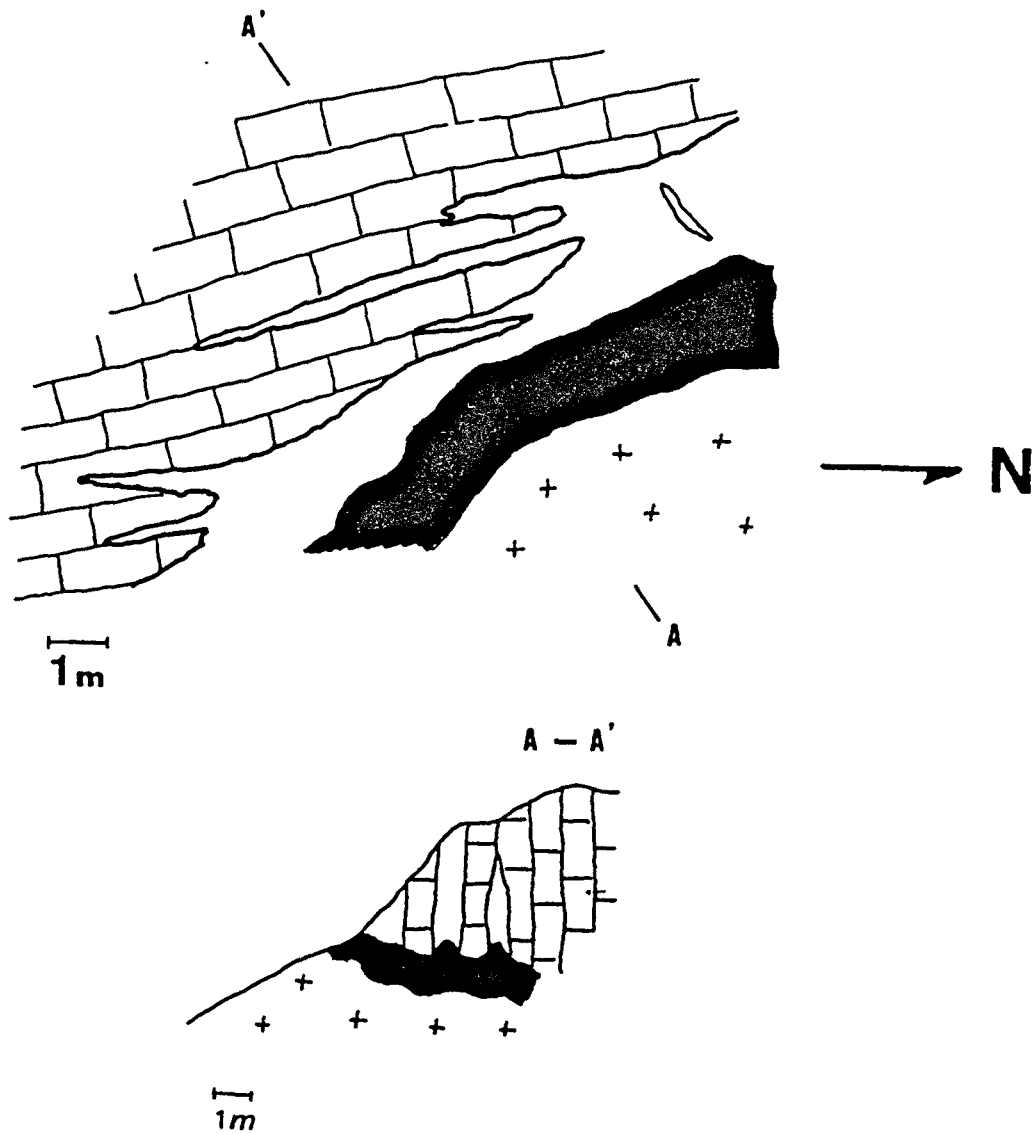


Fig. 8.8.4.- Tall geològic del skarn de magnetita SK-862. Legenda: 1.- calcàries, 2.- andradita + calcita + clorita, 3.- magnetita.

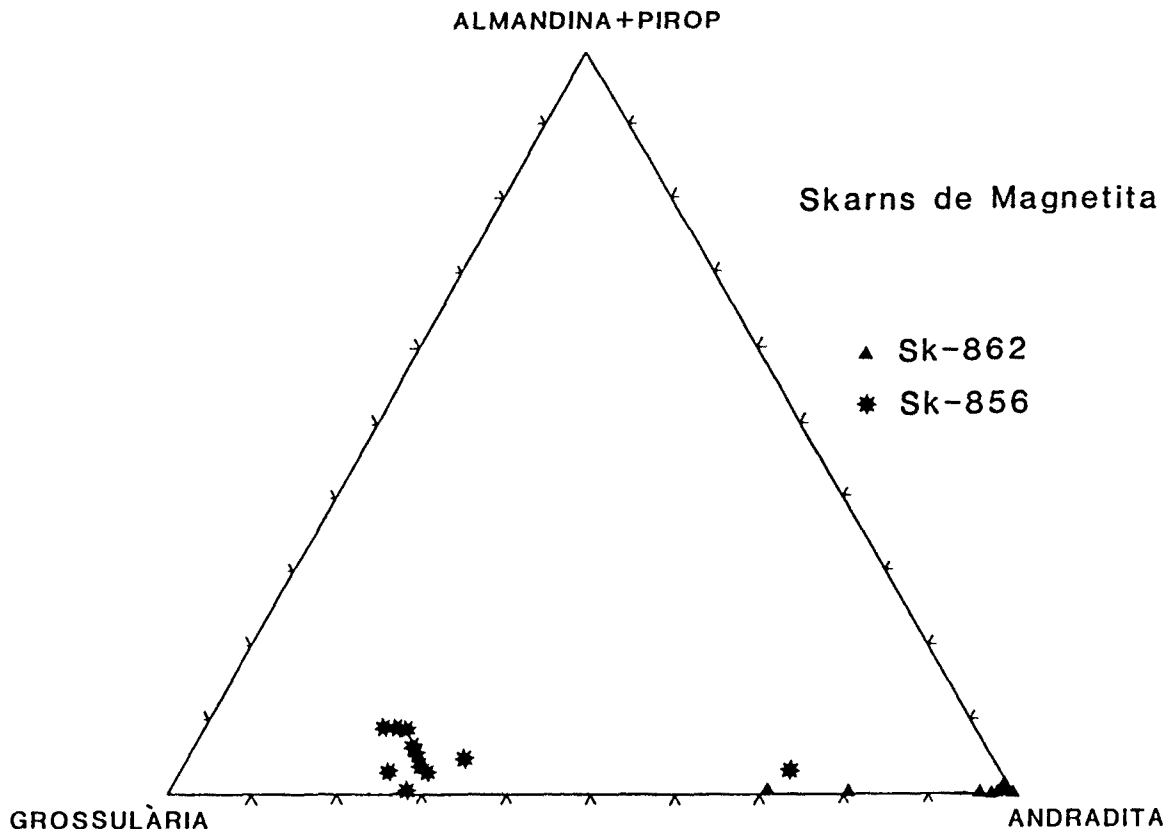


Fig. 8.8.3.- Diagrama on es mostra la composició dels granats dels skarns de magnetita.

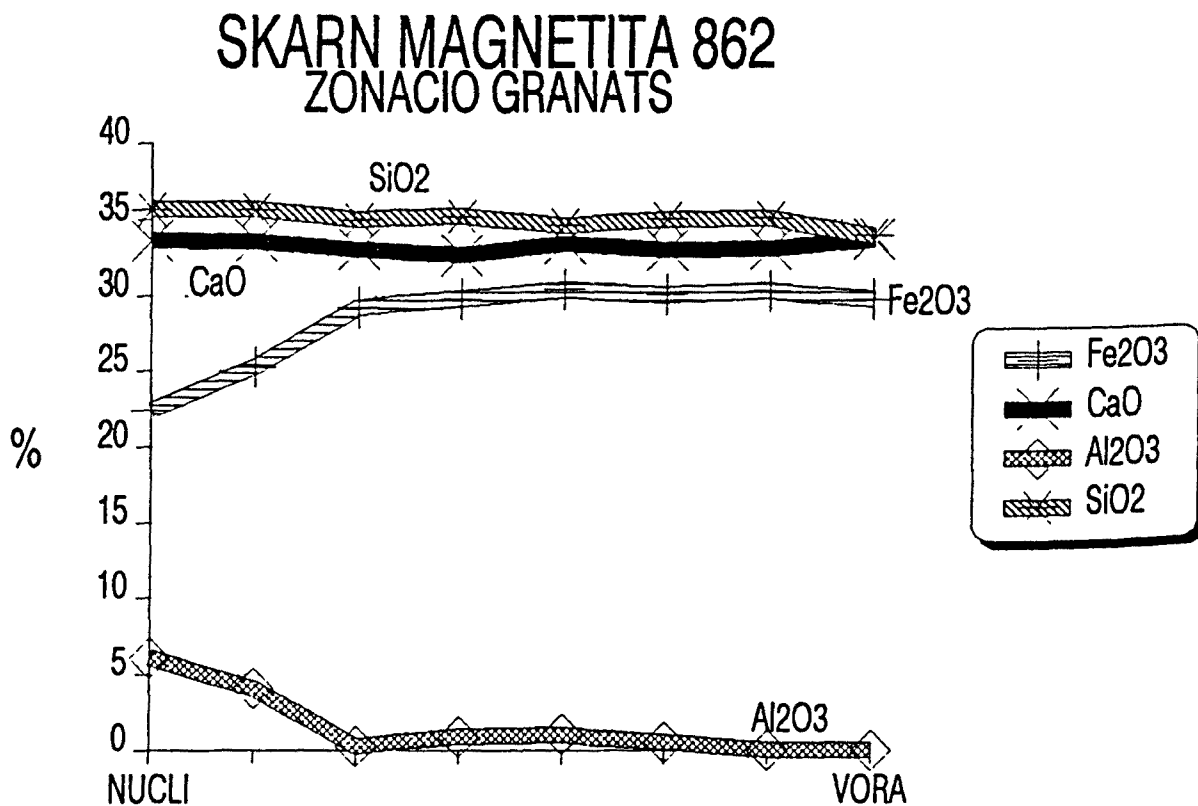


Fig. 8.8.5.- Diagrama on es mostra la zonació dels granats del skarn Sk-862.

(Fig. 8.8.5). Aquest es troba pràcticament reemplaçat per una paragènesi de clorita + quars + calcita.

La mineralogia metàl·lica està constituïda principalment per una massa homogènia de magnetita, i localment ha estat trobada una zona decimètrica rica en pirita. La magnetita es presenta en cristalls idiomòrfics amb petites inclusions de pirita, sulfoarseniurs de cobalt, calcopirita i esfalerita. La pirita es situa junt amb clorita intersticialment a la magnetita (Foto 8.8.3). Amb un caràcter més tardà es troba una paragènesi de clorita, calcita i quars. A la fig. 8.8.2 hom pot observar l'ordre de successió mineral.

SKARN SK-850

És un skarn distal, es situa al sector d'Arsèguel uns 20 m per sobre del contacte intrusiu. Consisteix en una massa de magnetita de mida mètrica desenvolupada segons els plans d'estratificació del carbonat. La mineralogia consisteix en vetes de magnetita + biotita + clorita + moscovita (Foto 8.8.4). Aquestes vetes es desenvolupen seguint la direcció dels plans d'estratificació, mostrant a les vores magnetita i al nucli biotita, clorita i moscovita. Localment s'observa una segona generació de clorita en vetes que tallen a la magnetita. Intersticialment a la magnetita es situa una calcita recristal·litzada de mida de gra groller (> 1 cm). A la fig 8.8.2 es pot observar l'ordre de successió mineral.

Propor a aquest skarn han estat observats altres skarns de similars característiques, així com el skarn d'hematites (Sk-849).

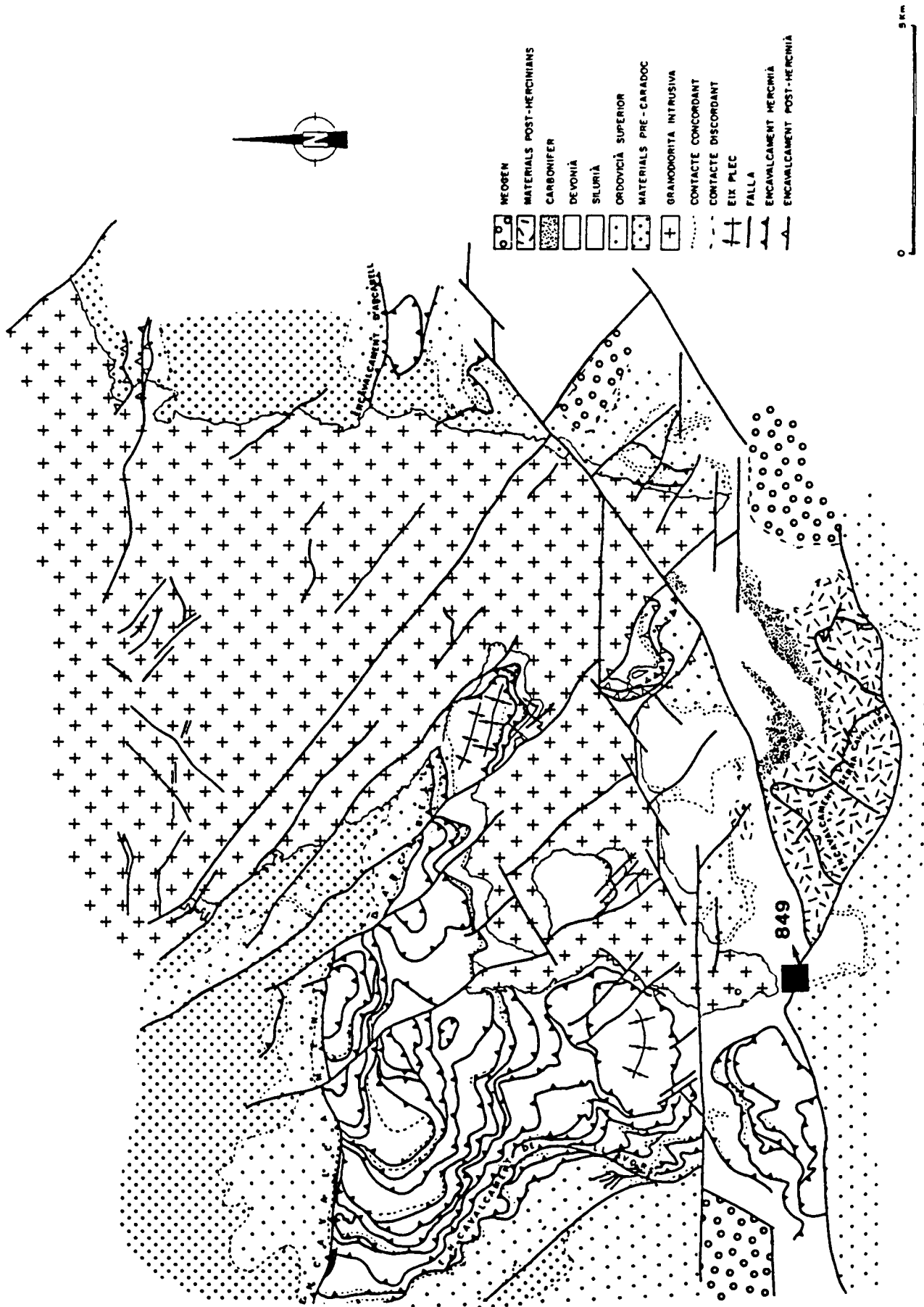


Fig. 8.8.6.- Situació del skarn d'hematites Sk-849.

8.8.2.- ELS SKARNS D'HEMATITES.

8.8.2.1.- DESCRIPCIO MINERALOGICA, MORFOLOGICA i TEXTURAL.

Sols ha estat trobat un skarn d'aquest tipus (Sk-849) a l'àrea estudiada. Es situa al sector d'Arsèguel (Fig. 8.8.6), en els marbres devonians a uns 10 metres per sobre del contacte intrusiu (skarn distal), té una mida mètrica i presenta un desenvolupament preferencial segons les juntes d'estratificació dels marbres (Fig 8.8.7). Molt properament a aquest skarn es troben diversos skarns de magnetita (Sk-850), alguns d'ells també amb un caràcter distal (Fig 8.8.1).

Macroscòpicament el skarn consisteix en un marbre reemplaçat per una massa de clorita i hematites. L'hematites es presenta en agregats en "rosa de ferro", de mida centimètrica (Foto 8.8.5).

La mineralogia és molt senzilla. Consisteix en una primera paragènesi en vetes de clorita + calcita (I) + magnetita, on la magnetita es presenta com petites inclusions dins de la calcita i la clorita; és comú el reemplaçament de la magnetita per la calcita i clorita (Fig 8.8.8). Sovint la calcita mostra morfologies relictos d'antics cristalls de granat. Aquestes vetes mostren un desenvolupament preferencial segons les juntes d'estratificació del marbre. Intersticialment a aquesta paragènesi, es situa un altre de calcita (II) i hematites, ambdues de mida de gra groller, que replacen la major part del marbre. A la Fig. 8.8.9 es pot veure l'ordre de successió mineral.

L'existència d'una primera paragènesi de magnetita + granat, quasi totalment reemplaçada per les paragènesis posteriors, i la proximitat de skarns distals de magnetita, pot ser indicador d'un lligam genètic entre aquestes dues tipologies de skarns. D'aquesta manera, el skarn d'hematites Sk-849 podria correspondre a l'evolució

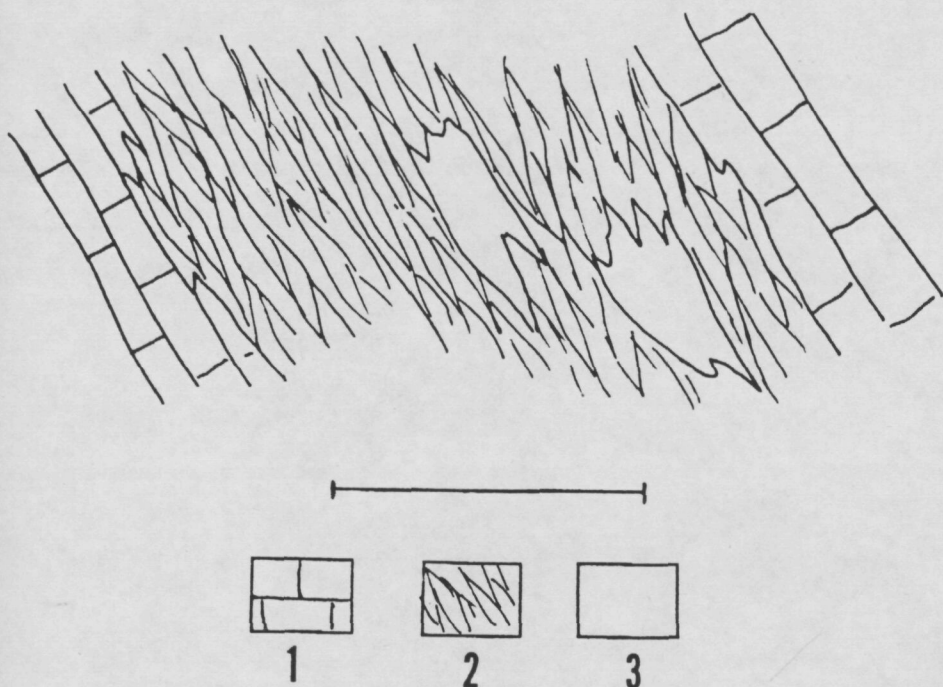


Fig. 8.8.7.- Tall geològic del skarn d'hematites Sk-849. 1.- calcàries, 2.- vetes de clorita, 3.- calcita + hematites.

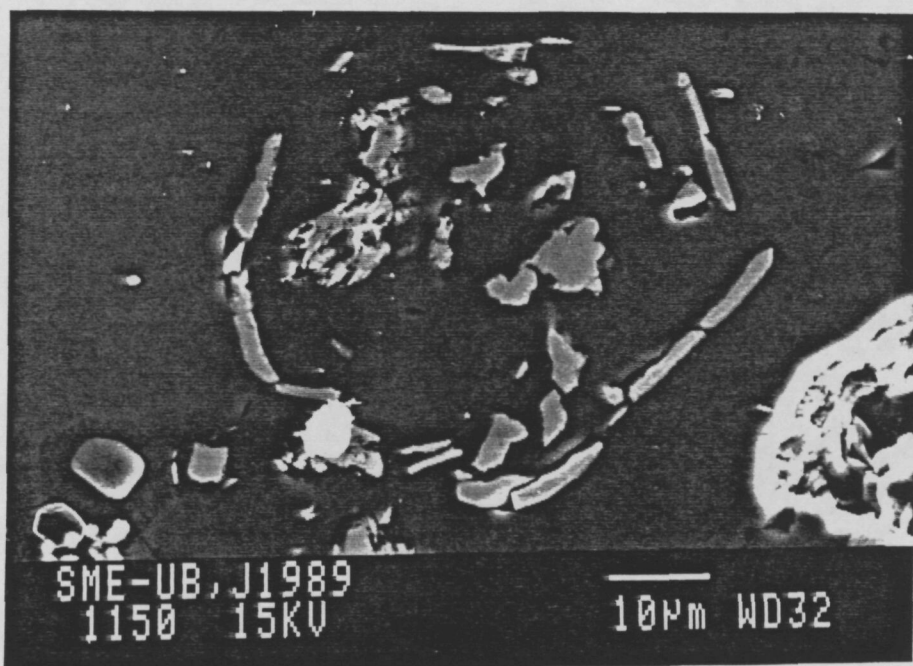


Fig. 8.8.8.- Fotografia al microscopi electrònic de rastreig, on es pot observar el reemplaçament d'una magnetita inclosa en l'agregat de clorita i calcita del skarn d'hematites Sk-849.

SKARN D'HEMATITES (SK-849)

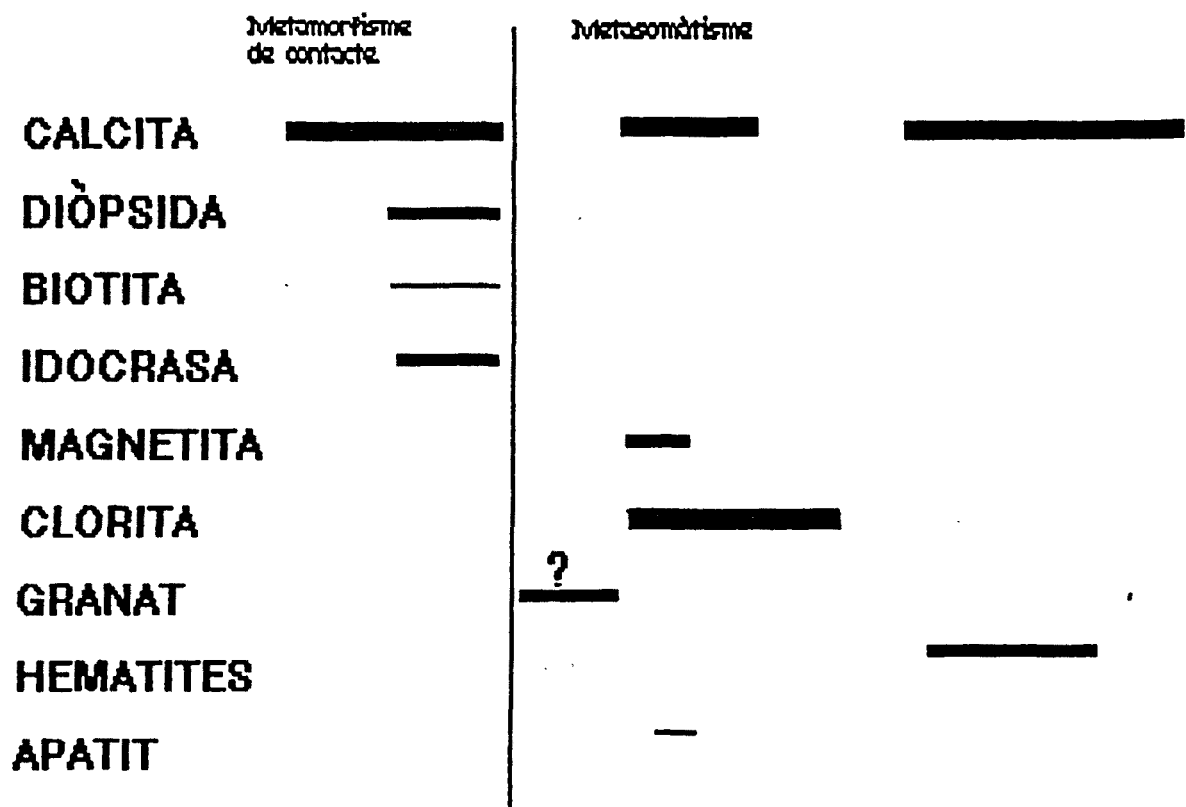


Fig. 8.8.9.- Successió mineral del skarn d'hematites.

d'un skarn distal de magnetita, deguda a la circulació de fluids hidrotermals més tardans.

8.8.3.- CONDICIONS DE FORMACIO.

8.8.3.1.- ELS ISOTOPS ESTABLES DE C i O.

S'han analitzat diverses calcites dels skarns de magnetita. La situació de les mostres analitzades es pot veure a la Figura 8.8.10. Els valors trobats oscil·len entre $\delta^{13}\text{C} = -6.5$, $\delta^{18}\text{O} = 13.9$ i $\delta^{13}\text{C} = 19.10$, $\delta^{18}\text{O} = -1.2$, els resultats de les anàlisis. La descripció de les mostres analitzades es troba a la Taula 8.8.2. La projecció dels resultats de les anàlisis en un diagrama $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ mostra un relatiu empobriment de les calcites del skarn respecte a les calcites del carbonat regional. Aquest empobriment es major en ^{13}C que en ^{18}O (Fig 8.8.11). Si superposem a les mostres analitzades les corbes d'intercanvi isotòpic entre un fluid equilibrat amb un magma ($\delta^{18}\text{O} = +8$ i $\delta^{13}\text{C} = -6$ per mil) i una calcària ($\delta^{18}\text{O} = +22$ i $\delta^{13}\text{C} = +1$ per mil), mitjançant les equacions R8.1.9, R8.1.11, R8.1.12 (cap. 8.1), es pot observar com les mostres d'aquest skarn, són incloses per l'evolució descrita per les corbes teòriques calculades a temperatures de 400 i 250 °C per processos d'intercanvi isotòpic.

Han estat analitzades diferents calcites del skarns d'hematites (Fig.8.8.14). Els resultats trobats (Taula 8.8.3 i Fig 8.8.13) mostren un empobriment en ^{13}C i ^{18}O respecte al carbonat regional. Si sobre aquestes mostres i superposem les corbes teòriques d'intercanvi per les mateixes condicions esmentades més amunt, hom pot observar que les mostres del skarn model·litzen en un diagrama $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ una corba d'intercanvi isotòpic entre un fluid equilibrat amb un magma ($\delta^{13}\text{C} = -6$, $\delta^{18}\text{O} = +8$ per mil) i el marbre regional ($\delta^{13}\text{C} = 0$ i $+2$, $\delta^{18}\text{O} = +22$ per mil) a una temperatura propera a 300 °C (Fig. 8.8.15).

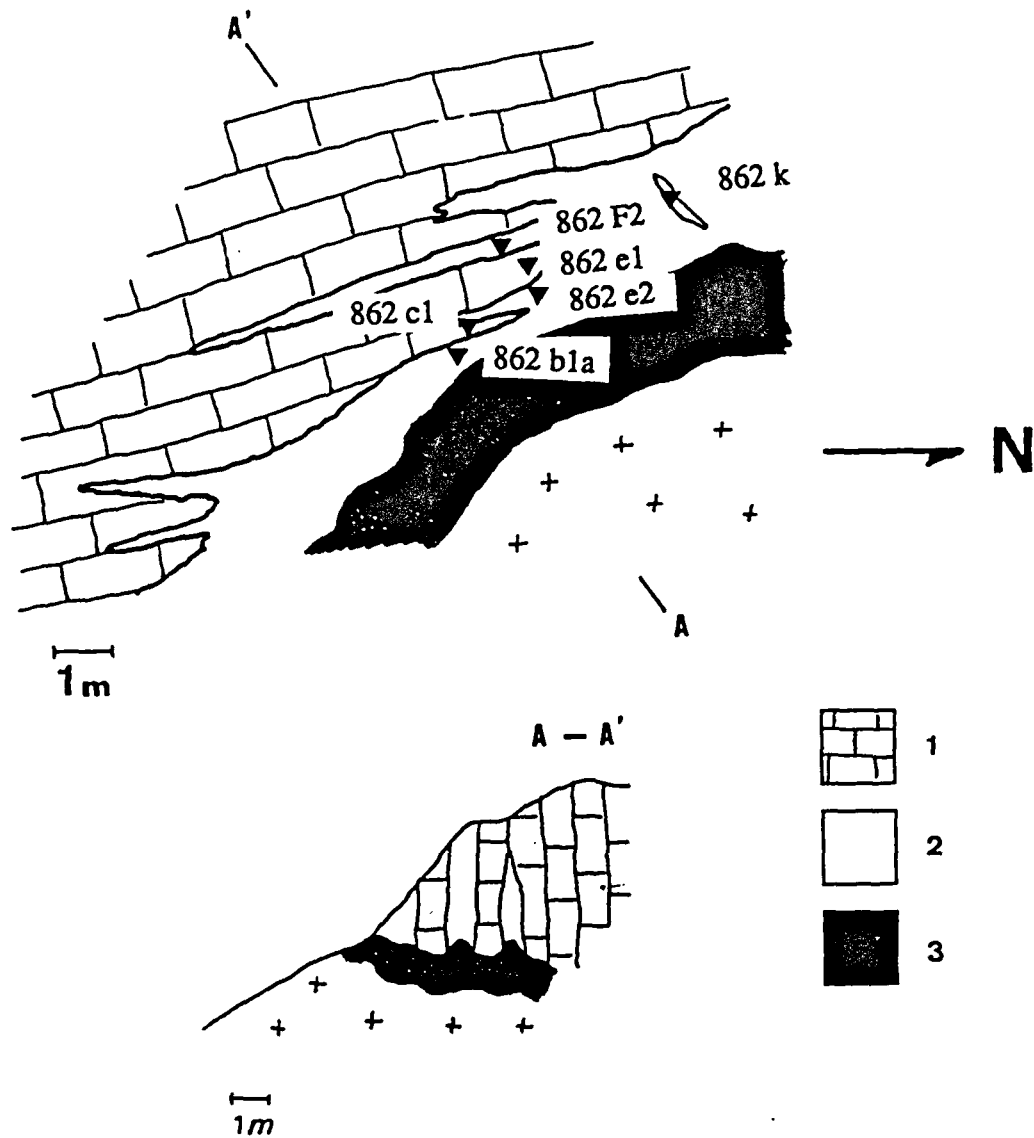


Fig. 8.8.10.- Situació de les anàlisis isotòpiques de C i O del skarn SK-862. Legenda: 1.- calcàries, 2.- andradita + calcita + clorita, 3.- magnetita.

SKARNS MAGNETITA

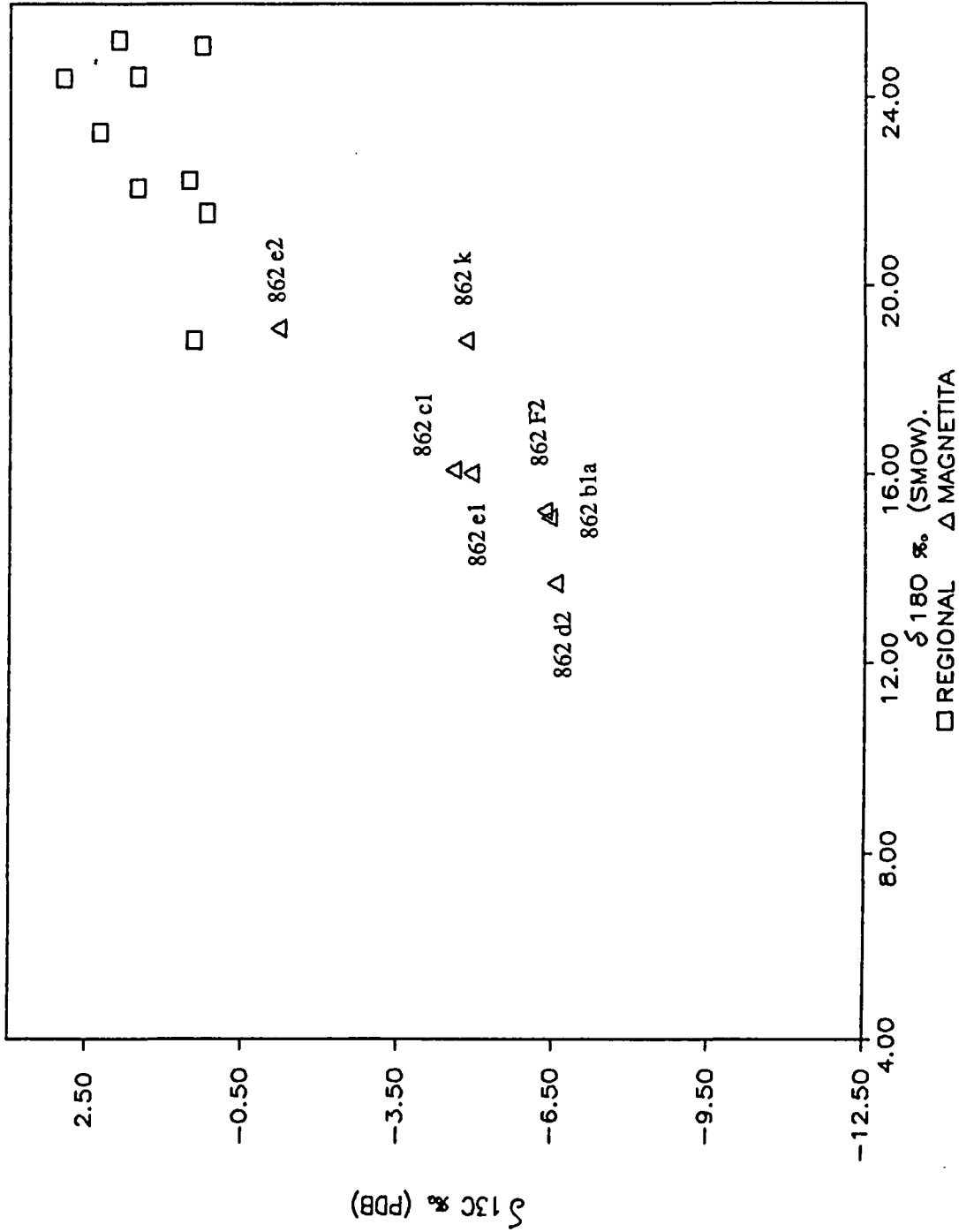


Fig. 8.8.11.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$, on s'han projectat les diferents calcites analitzades dels skarns de magnetita.

SKARNS MAGNETITTA

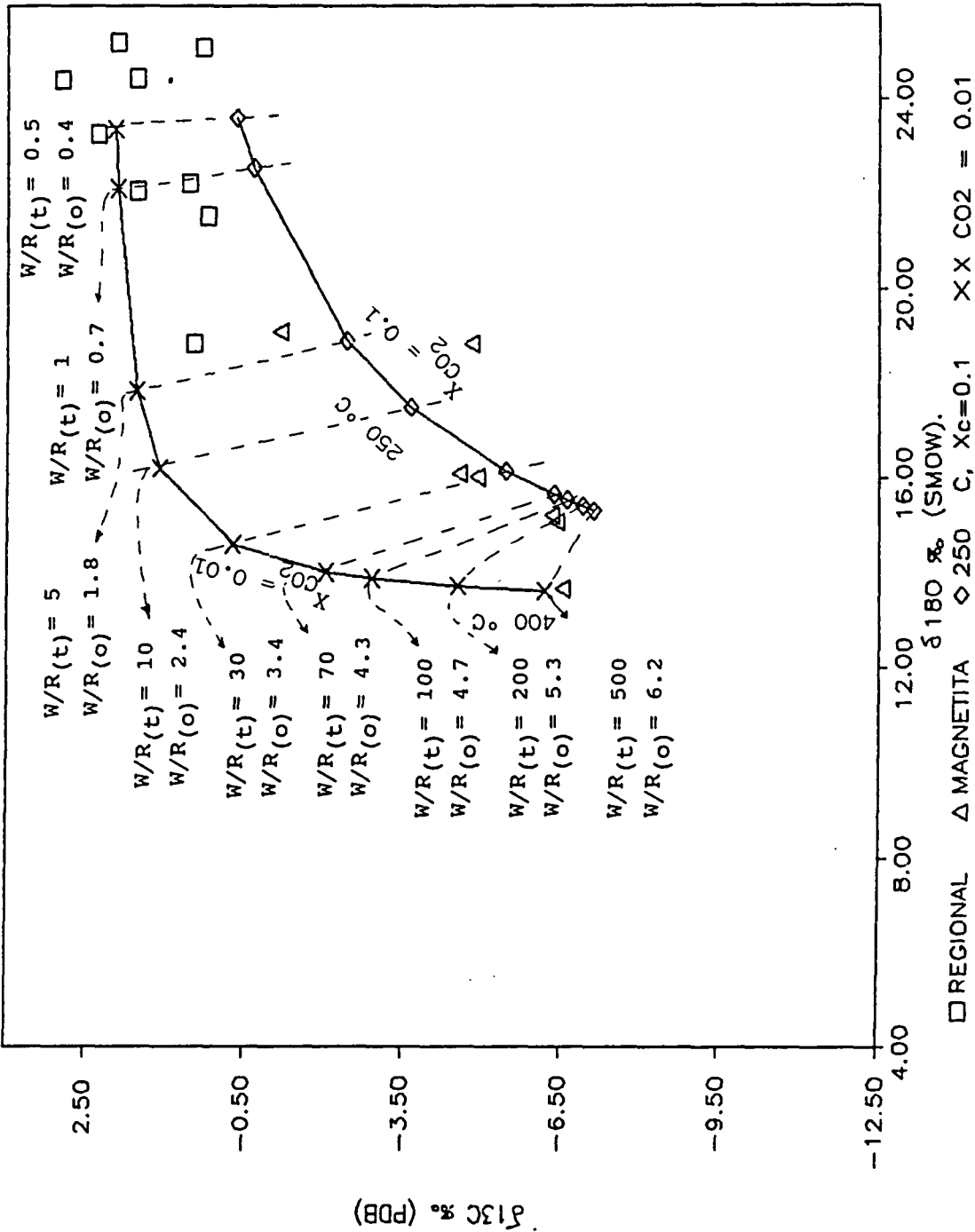


Fig. 8.8.12.- Diagrama $\delta^{13}C/\delta^{18}O$, on s'han projectat les diferents calcites analitzades dels skarns de magnetita, a més de les corbes teòriques d'intercanvi entre una calcària de composició ($\delta^{13}C = 0$ i $\delta^{18}O = +22$ per mil) i un fluid ($\delta^{13}C = -6$ i $\delta^{18}O = 8$ per mil) a 400 i 250 C. $W/R(t)$ = relació aigua roca sistema obert $W/R(o)$ = relació aigua roca sistema tancat.

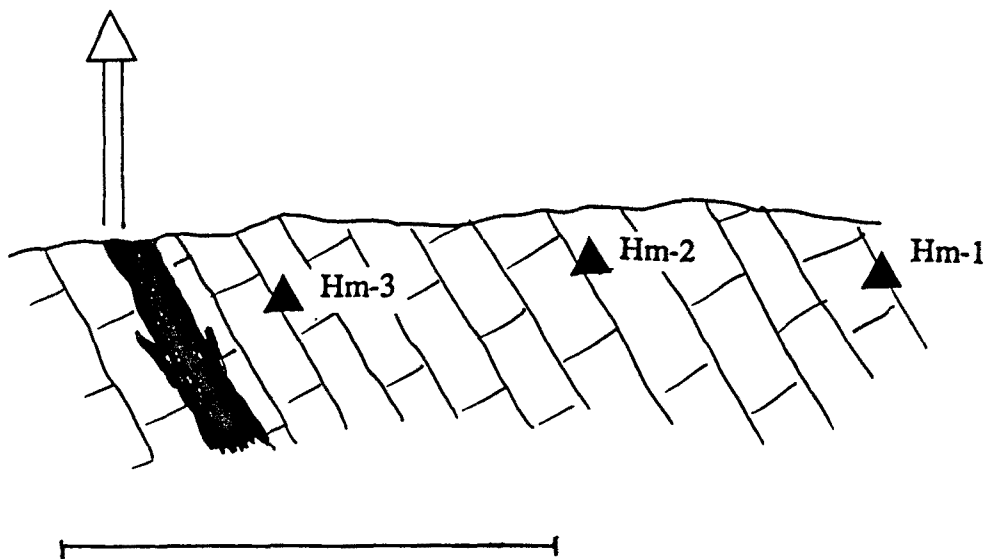
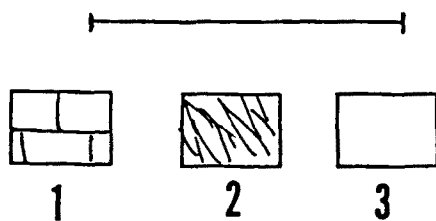
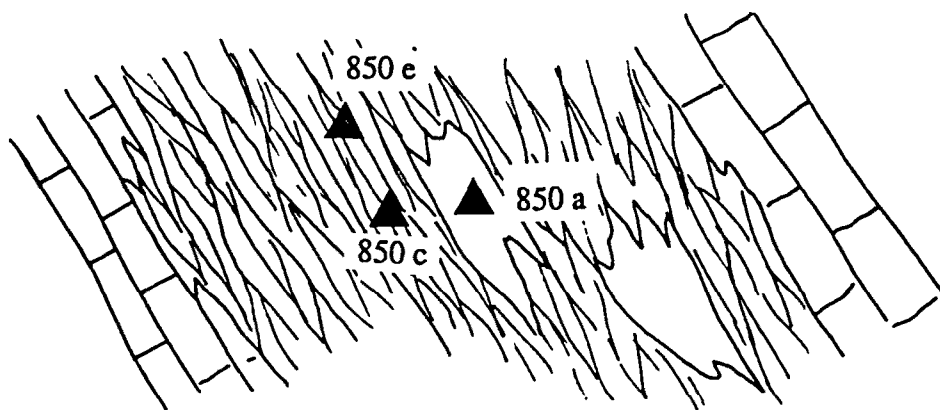


Fig. 8.8.13.- Esquema geològic amb la situació de les anàlisis isotòpiques de C i O del skarn d'hematites. Legenda: 1.- calcàries, 2.- vetes de clorita, 3.- calcita + hematites.

SKARNS HEMATITES Sk-850

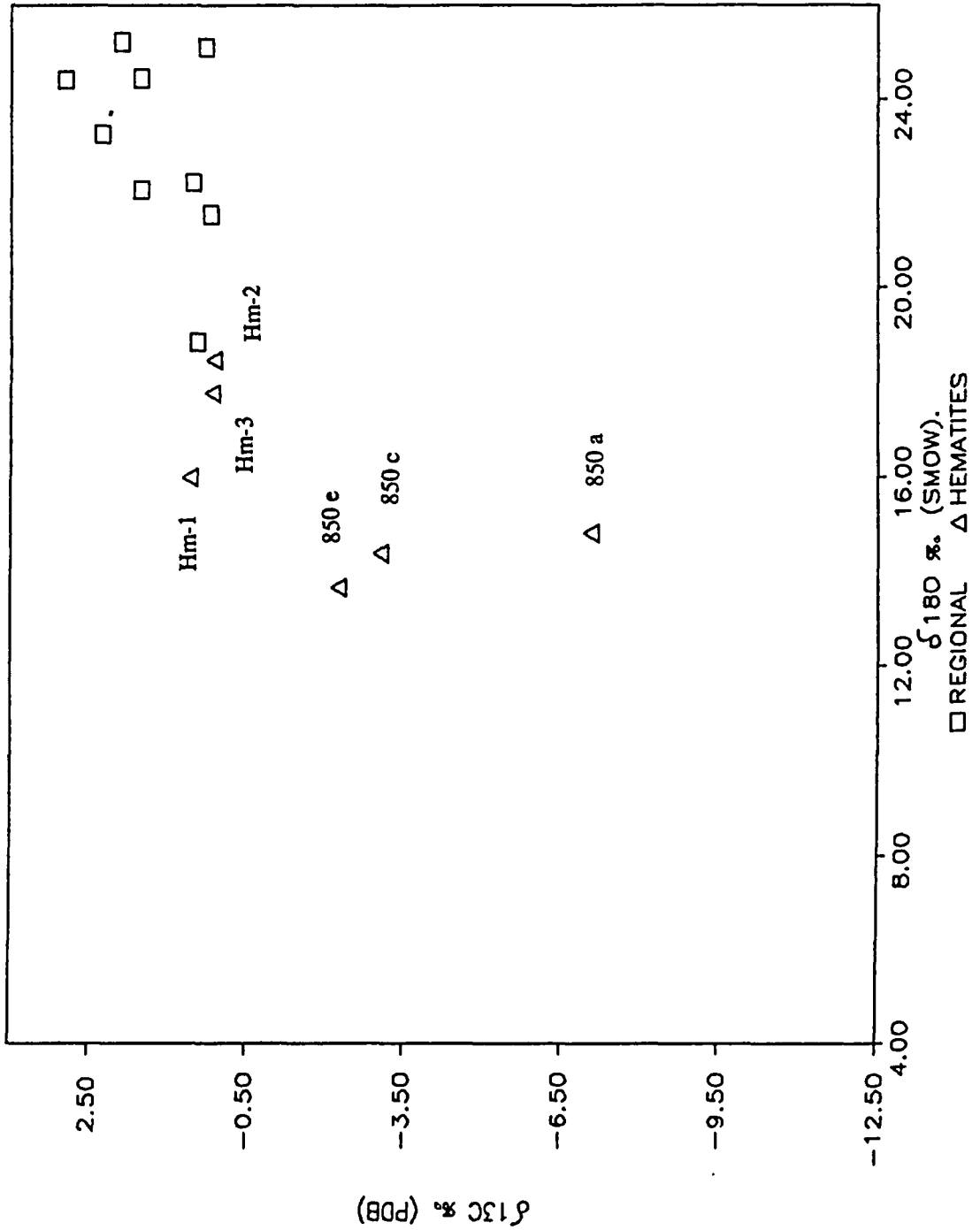


Fig. 8.8.14.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$, on s'han projectat les diferents calcites analitzades dels skarns d'hematites.

SKARNS HEMATITES

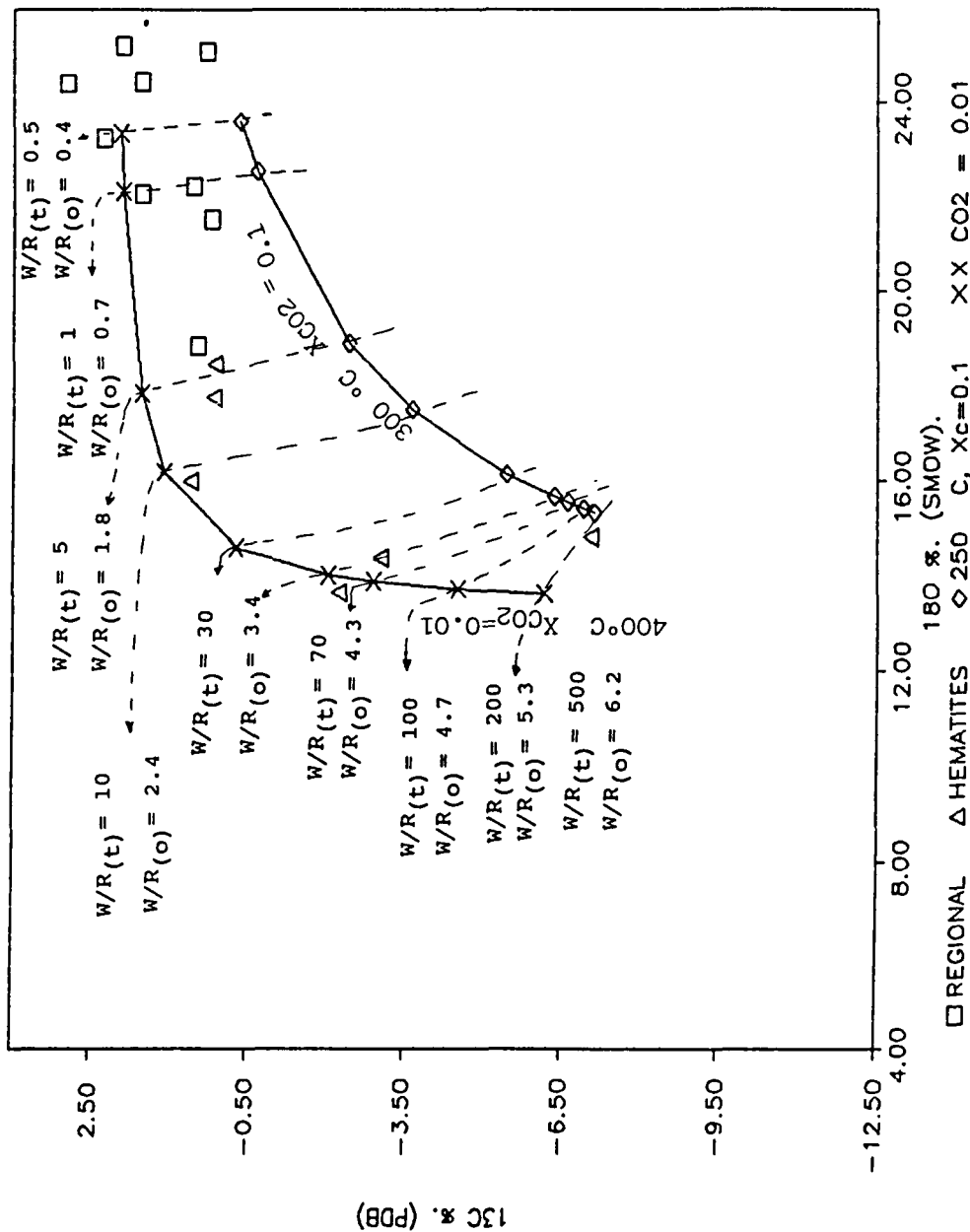


Fig. 8.8.15.- Diagrama $\delta^{13}C/\delta^{18}O$, on s'han projectat les diferents calcites analitzades dels skarns d'hematites, a més de les corbes teòriques d'intercanvi isotòpic entre una calcària de composició ($\delta^{13}C = 0$ i 2 per mil, $\delta^{18}O = +22$ per mil) i un fluid ($\delta^{13}C = -6$ i $\delta^{18}O = 8$ per mil) a 300 i 400 °C. $W/R(o)$ = relació aigua roca sistema obert, $W/R(t)$ = relació aigua roca sistema tancat.

El fet que les mostres dels skarns d'hematites, corresponents a relacions aigua/roca intermèdies presentin composicions en ^{18}O lleugerament més empobrides que la calcita filoniana, ens impedeix avaluar la fracció molar de CO_2 mitjançant les equacions d'intercanvi isotòpic discutides al capítol 8.1.

8.8.2.2.- LES CLORITES.

Els càlculs termodinàmics s'han realitzat segons el model de sis components en solució sòlida (Walshe, 1986), descrits al capítol nº 8.6. Els resultats trobats per a les clorites dels skarns de magnetita, projectats en un diagrama $f\text{S}_2/f\text{O}_2$ a 400 °C es situen al voltant del punt triple pirita-pirrotina-magnetita (Fig. 8.8.16), suggerint el control de la solució mineralitzant pel tampó P.P.M., d'acord amb la paragènesi observada pirita-magnetita.

8.8.4. .- CONCLUSIONS.

Els skarns de magnetita i els d'hematites es situen a la part sud del massís, sector que correspondria segurament a la part més apical del batòlit (veure capítol 4). Els skarns de magnetita són indistintament distals i proximals, els primers a diferència dels segons no presenten desenvolupament de calcosilicats. Els skarns d'hematites són distals, situant-se propers als de magnetita, no mostren formació de calcosilicats i sí una important formació de clorita.

Aquests skarns es desenvolupen en àrees, on el contacte intrusiu talla geomètricament les juntes d'estratificació dels marbres, les quals són utilitzades pels fluids metasòmatics com a camí preferencial de circulació, condicionant la morfologia dels skarns.

La magnetita i l'hematites són els minerals més característics d'aquests skarns, poden ésser utilitzats directament com a minerals marcadors en campanyes d'exploració. En el cas d'utilitzar la magnetita en

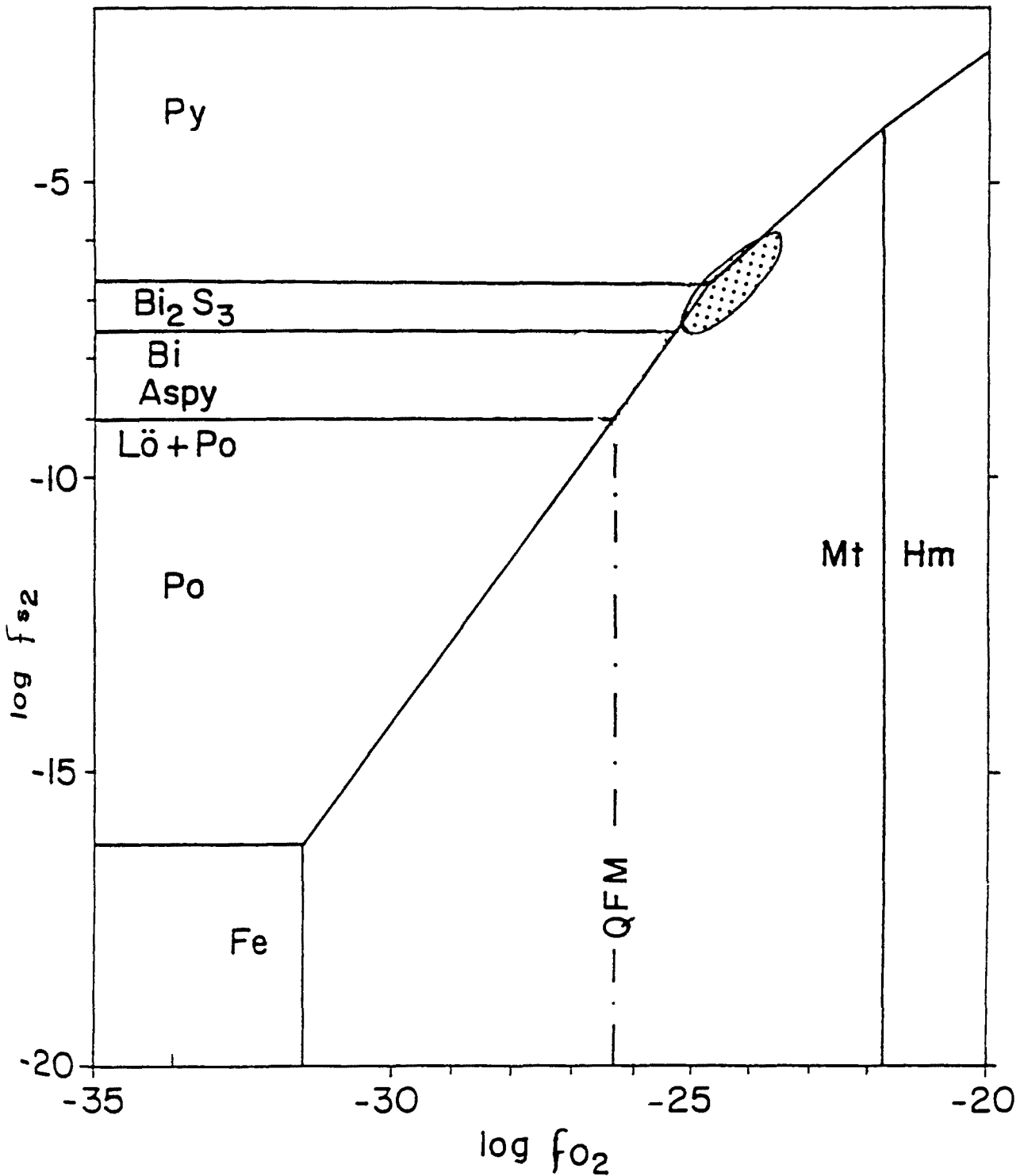


Fig. 8.7.16.- Diagrama f_{S_2} - f_{O_2} , on es mostra les condicions de la solució mineralitzant trobades mitjançant el càlculs termoquímics de les clorites segons en model de 6 components de Walshe (1986) modificat (veure text capítol 8.6).

campanyes d'exploració en concentrats a la batea, cal desestimar aquelles magnetites amb morfologies esfèriques (capítol 7).

Els skarns de magnetita es formàren a temperatures compreses entre 400 i 250°C, d'acord amb la modelització isotòpica, fO_2 i fS_2 del fluid són controlades pel tampó pirita-pirrotina-magnetita (P.P.M.) d'acord amb la paragènesi Py-Mg i les dades termodinàmiques de les clorites. Els skarns d'hematites es formàren a temperatures properes als 300 °C, d'acord amb la modelització isotòpica. Hom pot observar diferències importants entre els diferents skarns de magnetita estudiats, com és la presència d'un front important de silicats en els skarns proximals (Sk-857, Sk-856 i Sk-862) i l'absència d'aquests en els skarns distals (Sk-850 i altres de les rodalies).

**8.9.- CARACTERITZACIO GLOBAL
DELS SKARNS.**

8.9. CARACTERITZACIO GLOBAL DELS SKARNS.

INTRODUCCIO.

Aquest capítol té com a objectiu realitzar un assaig de integració de totes les dades fisicoquímiques, mineralògiques i texturals, les quals permetin elaborar un model genètic per a les mineralitzacions tipus skarn de l'àrea.

8.9.1.- RELACIONS ENTRE LES DIFERENTS TIPOLOGIES DE SKARNS.

Observant les seqüències de les principals fases minerals de cadascuna de les tipologies és fàcil adonar-se del lligam que existeix entre aquestes. A la Fig. 8.9.1 es mostren aquestes seqüències minerals i les possibles correlacions. D'aquesta manera podem construir una seqüència mineral teòrica que compendria a totes les tipologies de skarns de l'àrea.

A tall d'hipòtesi podem diferenciar quatre estadis de formació en els skarns de l'àrea: un primer estadi en el que té lloc la formació de la columna metasomàtica representada per wollastonita, diferents idocrases i granat amb composicions intermedies; un segon estadi representat per piroxè generalment de composició $Di_2 Hd_{98} - Di_0 Hd_{100}$, granat estannífer (generalment andradita) i epidota (Fig. 8.9.2); un tercer estadi representat per quars, clorita +- actinolita +- granat de composició rica en grossulària ($Gr_{70} And_{24} Alm_6$ a $Gr_{90} And_8 Alm_2$) (Fig. 8.9.2) + sulfurs (pirrotina +- löllingita + arsenopirita); i un quart estadi representat per associacions polimetàl·liques (galena, cosalita, calcopirita, cassiterita, esfalerita i fases de S-Te-Bi-Pb) (Fig. 8.9.1). Aquests estadis poden coincidir en un mateix skarn, o bé un de sol donar lloc a un skarn. D'aquesta

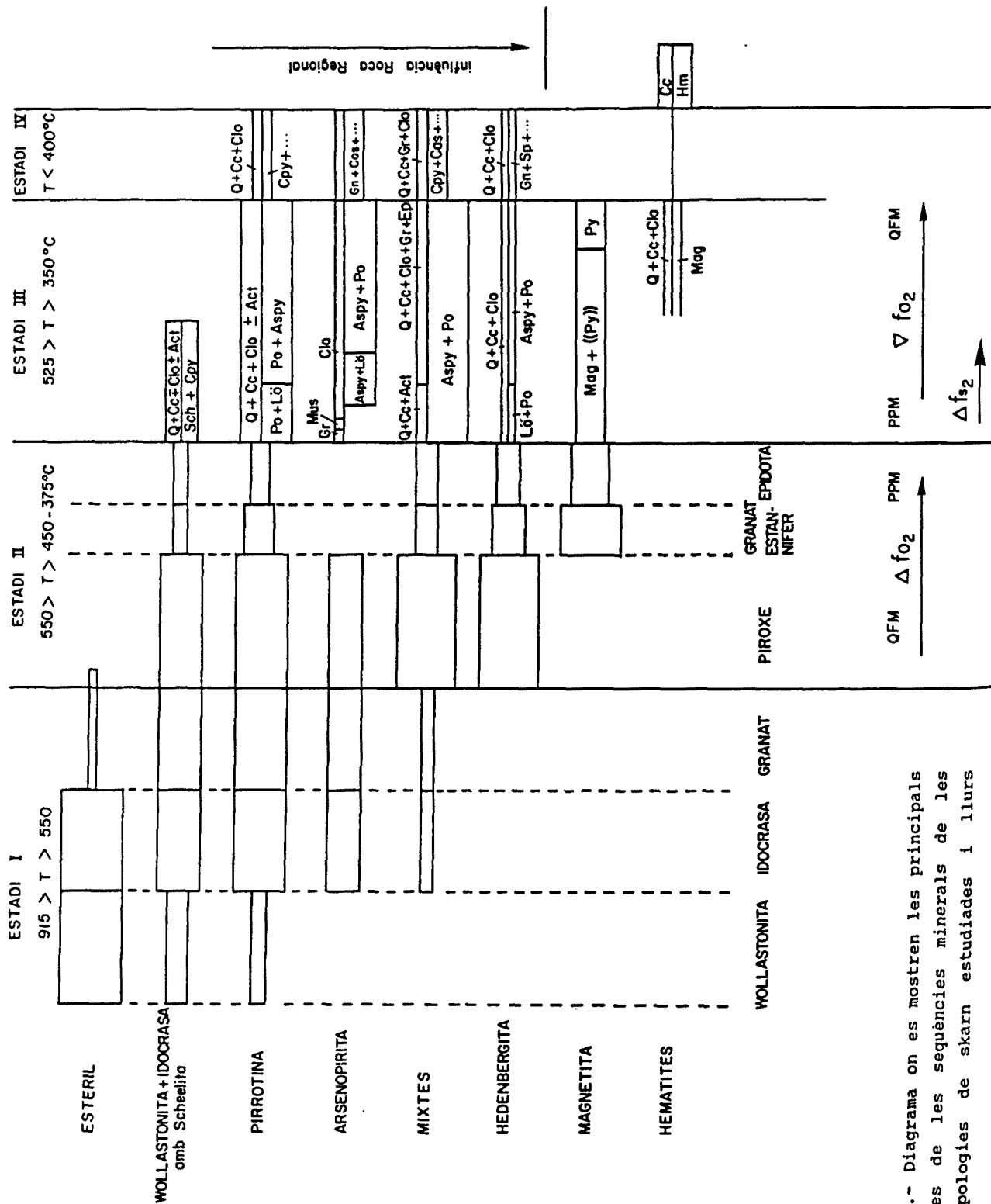


Fig. 8.9.1.- Diagrama on es mostren les principals característiques de les seqüències minerals de les diferents tipologies de skarn estudiades i llurs correlacions.

manera tots els skarns de l'àrea, constituïrien en conjunt un únic skarn ideal, i cada skarn en concret un episodi de formació del skarn ideal.

Segons aquesta hipòtesi els skarns estèrils correspondrien als primers skarns formats d'acord amb l'alta temperatura de formació (presència de wollastonita) i l'endoskarn magmàtic. Aquests skarns es presenten com els menys desenvolupats de totes les tipologies, ja que sols presenten la formació de la primera associació mineral (estadi I): wollastonita, idocrasa i granat. Mal desenvolupada si considerem que el granat es troba molt localment en zones mil.li a centimètriques i l'hedenbergita és troba únicament com cristalls aïllats a l'endoskarn magmàtic. L'alt grau de desenvolupament del front de la wollastonita en aquests skarns dona lloc a un augment del volum de la roca i una disminució de la porositat que impedeix que el fluid segueixi circulant. Per aquest motiu aquesta tipologia de skarn mai presenta el desenvolupament de cap altra de les associacions minerals de la seqüència ideal.

En altres indrets on aquesta fase de skarn s'ha desenvolupat en menor grau, ha restat encara porositat a la roca per la qual ha pogut seguir circulant el fluid metasomàtic, i ha tingut lloc l'arribada d'un front de ferro i la formació de skarns mineralitzats en scheelita. Aquests skarns mostren a més de les fases minerals dels skarns estèrils (estadi I), la formació posterior d'una associació mineral constituïda per piroxè de composició $Di_2 Hd_{98} - Di_0-Hd_{100}$, andradita estannífera i epidota (estadi II), i una paragènesi de quars + calcita + actinolita + clorita + scheelita + sulfurs (estadi III).

De la mateixa manera, en els indrets on els fluids hidrotermals han continuat circulant ha tingut lloc el

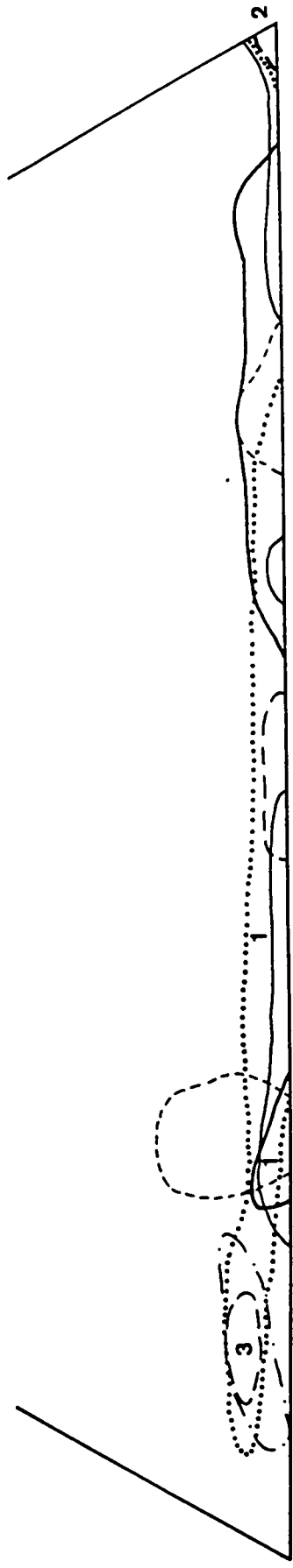
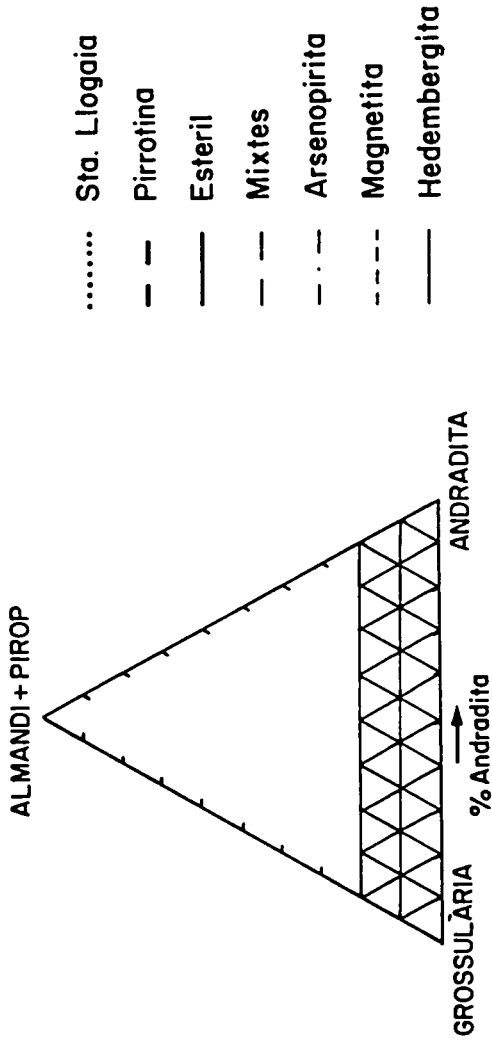


Fig. 8.9.2.- Diagrama triangular almandi + pirop-grossulària-andradita, on es mostren les composicions dels granats de les diferents tipologies de skarns estudiades. També s'han situat els camps composicionals més representatius dels granats característics de cadascun dels estadis

dipòsit de masses de pirrotina (skarns de pirrotina). Els skarns de pirrotina mostren les mateixes associacions minerals que els skarns estèrils (estadis I). A diferència d'aquests i semblantment als skarns mineralitzats en scheelita, els skarns de pirrotina mostren la formació de piroxè, en aquest cas de composició més diopsídica $Di_{85}Hd_{15} - Di_{95}Hd_5$, andradita estannífera i epidota (estadi II), una paragènesi de quars + calcita +/- actinolita + clorita + sulfurs (estadi III). L'estadi III, en aquesta tipologia de skarn mostra un elevat grau de desenvolupament, arribant a formar masses mètriques riques en pirrotina. Es important remarcar que en el skarn de Sta. Llogaia i en el Sk-404 (Wo+Id amb scheelita) existeix una massa d'òxids de ferro que segurament correspon a l'alteració de pirrotina, la qual cosa pot ser indicadora d'un lligam entre aquesta tipologia de skarn i la de pirrotina.

D'altra banda en certs indrets, el fluid corresponent a l'estadi II, ha reaccionat directament amb el marbre donant lloc als skarns d'hedenbergita. Aquests skarns mostren una seqüència mineral, que s'inicia amb l'estadi II amb la mateixa associació mineral que la dels skarns d'idocrasa-wollastonita amb scheelita, i s'acaba amb la paragènesi quars + calcita + clorita + sulfurs (estadi III). A diferència de la dels skarns de tungstè, no presenta la formació d'actinolita. En aquests skarns, en desenvolupar-se l'hedenbergita directament sobre el marbre produeix una disminució del volum i la creació d'una porositat que permet la circulació dels fluids posteriors. Aquesta pot quedar sellada amb la paragènesi quars + calcita + clorita + sulfurs disseminats (estadi III). La mineralització associada als skarns d'hedenbergita és molt similar a la trobada a l'associació de l'estadi II dels skarns amb scheelita. D'altra banda en ambdues

tipologies de skarns té lloc la mateixa reacció d'andraditització de l'hedenbergita. Cal remarcar que dos skarns d'hedenbergita (Sk-410, Sk-411) de mida petita (1 a 2 m), estan situats prop dels skarns de Wo+Id amb scheelita (Sk-404 i Sk-414).

En skarns on la porositat es major o existeix fracturació, el fluid continua circulant amb posterioritat i té lloc la formació d'actinolita associada a el dipòsit de sulfurs aquest cop massisos (skarns mixtes). La part de seqüència mineral silicatada que coneixem dels skarns mixtes, és idèntica a la dels skarns d'hedenbergita, amb la diferència que en els skarns mixtes ha estat observada una part de l'associació mineral de l'estadi I, i de que l'estadi II en aquests skarns es desenvolupa preferentment a l'endocontacte.

Aquests mateixos fluids en trobar fractures o altres vies de circulació poden allunyar-se del contacte intrusiu per donar lloc a la formació de skarns distals rics en arsenopirita. Es difícil relacionar els skarns d'arsenopirita, des d'aquest punt de vista de la seqüència mineral, amb les altres tipologies de skarns, ja que es tracta sempre de skarns distals. Aquest fet condiciona que sovint no existeixi pràcticament mineralogia calcosilicatada, i quan existeix, el fluid metasomàtic responsable de llur formació pot haver sofert modificacions al llarg de la roca travessada que influencien la mineralogia formada. Malgrat tot, la seqüència mineral del skarn Sk-364 mostra la formació d'idocrasa, diòpsid i granat que podrien correlar-se amb l'estadi I. D'altra banda, el skarn Sk-377 mostra una zonació des de grossulària a moscovita i a clorita que bé podria correlar-se amb la grossulària tardana dels skarns mixtes.

Els skarns de magnetita mostren una seqüència mineral molt senzilla de granat i epidota, que únicament en base a l'epidota pot assajar-se de relacionar amb l'estadi II de la seqüència ideal; la paragènesi magnetita + quars + calcita + clorita + turmalina, per correl·lació amb els skarns de pirrotina, correspondria a l'estadi III. Els skarns de magnetita podrien representar, doncs, un equivalent dels estadis II i III amb unes condicions diferents (f_{O_2} ?).

8.9.2.-LA FISICO-QUIMICA DE LA SOLUCIO HIDROTERMAL.

En tractar de limitar les condicions fisico-químiques de les solucions responsables de la formació dels skarns i de llurs mineralitzacions associades, hem de separar les condicions del fluid en els diferents estadis establerts I, II, III, IV. Els dos primers estadis correspondrien a l'estadi metasomàtic i els dos darrers a l'estadi hidrotermal (Einaudi et al., 1981).

Atesa l'ambigüitat d'aquesta nomenclatura, que en ambdós casos pot fer-se extensiva a tots els processos del skarn, utilitzarem els estadis definits en l'apartat precedent.

8.9.2a.-LES INCLUSIONS FLUIDES.

Unicament ha estat possible realitzar l'estudi microtermomètric de les inclusions fluides en els skarns d'hedenbergita, i concretament en el quars de la paragènesi tardana quars + calcita + clorita lligada als sulfurs i l'or. L'estudi d'aquestes inclusions ha mostrat que el fluid hidrotermal tenia una fracció molar de CO_2 baixa (<0.02), una salinitat molt alta (5 M), pertanyent a un sistema polisali complex (H_2O , NaCl + $CaCl_2$ + etc). Aquest tipus de fluids són semblants als descrits en processos metamòrfics sensu lato (Crawford, 1981). El precipitat de les inclusions

fluides de la wollastonita, mostra l'existència de ClNa, ClK i ClCa, indicador de la presència d'un sistema polisali complex.

En els skarns d'hedenbergita, el 60% dels valors de la temperatura d'homogenització s'agrupen al voltant de 190 ± 20 °C. La correcció de pressió, a partir d'una inclusió mitjana de volum molar 20.1 (± 0.3) cc/mol i una pressió confinant de 2 kbars mostren per aquest estadi una temperatura real d'atrapada del fluid de 380 ± 30 °C. Segons la textura de les inclusions el fluid fou atrapat en un procés posterior a la cristallització del quarz i la calcita, probablement durant el refredament del sistema.

8.9.2b.- LA FUGACITAT D'OXIGEN I DE SOFRE DE LES SOLUCIONS METASOMÀTICA I MINERALITZANT.

La fugacitat d'oxigen a l'estadi II evoluciona des de prop del tampó QFM cap a condicions més oxidants, tal com mostra l'andraditització de l'hedenbergita. Durant l'estadi hidrotermal (estadi III i IV), l'estudi termodinàmic de les diferents clorites, així com del camp d'estabilitat d'algunes fases o paragènesis minerals (grafit, cassiterita + calcopirita i estannita + calcopirita) ha pogut manifest l'evolució progressiva de la f_{O_2} del fluid des d'el tampó PPM cap al tampó QFM. A la figura 8.9.3, es mostra l'evolució dels diferents skarns, en un diagrama f_{O_2} -T a 2 Kbars. El fluid, bé podria provenir tamponat des del camp dels magmes silícics amb ilmenita (Carmichael, 1967a, 1967b; Hildret, 1979), d'acord amb les evolucions de refredament subsolidus tamponat observades per diversos autors (Buddington i Lindsley, 1964; Neumann, 1976; Whitney i Stormer, 1976). L'estadi II evolucionaria vers el tampó PPM, i únicament en el cas dels skarns de magnetita el fluid sobrepassaria aquest tampó. La reacció $Hd = And + Q + Mg$ pot explicar l'absència

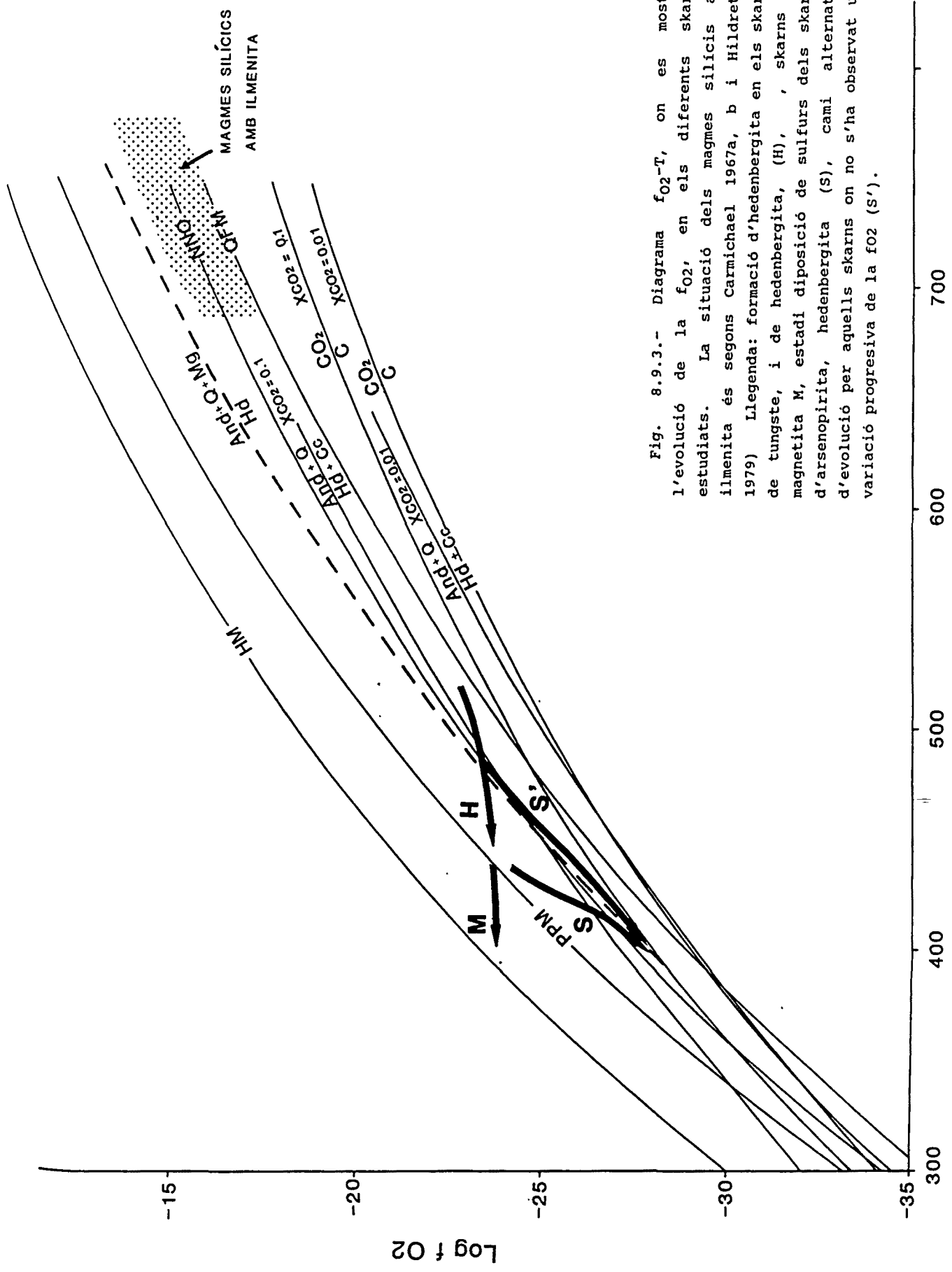


Fig. 8.9.3.- Diagrama f_{O_2} -T, on es mostra l'evolució de la f_{O_2} , en els diferents skarns estudiats. La situació dels magmes silícics amb ilmenita és segons Carmichael 1967a, b i Hildreth, 1979) Llegendra: formació d'hedenbergita en els skarns de tungste, i de hedenbergita, (H), skarns de magnetita M, estadi diposició de sulfurs dels skarns d'arsenopirita, hedenbergita (S), camí alternatiu d'evolució per aquells skarns on no s'ha observat una variació progressiva de la f_{O_2} (S').

Temperatura

d'hedenbergita en els skarns de magnetita, i l'importància de l'andradita. Malgrat tot la formació de magnetita a partir d'aquesta reacció, també depen de la f_{S_2} , d'aquesta manera sense variar la f_{O_2} i augmentant únicament la f_{S_2} passem de la formació de magnetita a la de pirrotina. Posteriorment el fluid durant l'estadi III, seria progressivament controlat pel tampó QFM. En els skarns on no ha estat observada aquesta evolució des de sota el tampó PPM cap a condicions més reduïdes, hom pot a tall d'hipotesi, pensar en una evolució més o menys tamponada cap a temperatures decreixents (Fig. 8.9.3).

El control progressiu de la f_{O_2} pel tampó QFM en els estadis mineralitzats (III i IV) podria, tal com veurem més endavant, correspondre a la progressiva influència del fluid per la roca regional.

La f_{S_2} també evoluciona des de l'equilibri löllingita-pirrotina cap el camp d'estabilitat de l'arsenopirita, no arribant a depassar mai l'equilibri bismut natiu-bismutinita.

8.9.2c.- ISOTOPS ESTABLES DE C I O.

Els isòtops estables de C i O, ens donen informació de la interacció entre el marbre i el fluid, tant en els primers estadis (I, II) de formació del skarn, com en els darrers estadis (III i IV), lligats a el dipòsit dels sulfurs i l'or. D'aquesta manera, en els skarns de pirrotina hem observat que les dues mostres de calcita del skarn Sk-368 analitzades a la part més externa de la zona silicatada modelitzen un intercanvi isotòpic entre la roca regional ($\delta^{13}C = +1$ i $\delta^{18}O = +22$) i un fluid equilibrat amb el magma ($\delta^{13}C = -6$, $\delta^{18}O = +8$) al voltant dels 500 °C (Fig. 8.5.19 i 8.5.20), mentre que les calcites analitzades en el skarn Sk-869, en el que predomina la fase sulfurada,

modelitza un intercanvi isotòpic entre 300 i 400 °C. La qual cosa indica que les calcites equilibrades amb el primer fluid responsable de la columna metasomàtica (I i II), poden posteriorment reequilibrar-se amb el fluid responsable de la fase metal·litzant (III i IV). En el mateix sentit, en el skarn estèril Sk-449, les calcites ES-1,2,3 (Fig. 8.2.18) modelitzen un procés de volatilització entre la roca regional i el fluid abans esmentat, en sistema obert a 500 °C, mentre que les mostres 449a1,3,4 són clarament originades a partir del fraccionament exclusiu amb un fluid equilibrat amb un magma a 500 °C.

Per aquest motiu, en la majoria dels casos les dades obtingudes mitjançant els isòtops estables de C i O poden correspondre a qualsevol estadi d'evolució del fluid.

8.9.2d.- INTERPRETACIO DE L'EMPOBRIMENT EN $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ DE LES CALCITES DELS SKARNS.

Tal com s'observa a la figura 8.9.4, els empobriments en $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de les calcites dels skarns respecte a la roca regional són compatibles amb l'evolució de les corbes d'intercanvi isotòpic entre 300 i 600 °C, entre un fluid equilibrat amb un magma ($\delta^{13}\text{C} = -6$, $\delta^{18}\text{O} = +8$ i $X_{\text{CO}_2}=0.01$) i una calcària regional devoniana ($\delta^{13}\text{C} = +1$ i $\delta^{18}\text{O} = +22$).

La posició de cada mostra en la corba d'intercanvi es funció de la relació aigua/roca d'aquesta, de la fracció molar de CO_2 i de la temperatura. El major o menor empobriment en $\delta^{18}\text{O}$ de les calcites filonianes o geòdiques, és funció principalment de la temperatura (capítol 8.1). Les relacions aigua/roca necessàries en un intercanvi isotòpic en sistema tancat per produir els empobriments observats, són excessivament elevades

CALCITES SKARNS

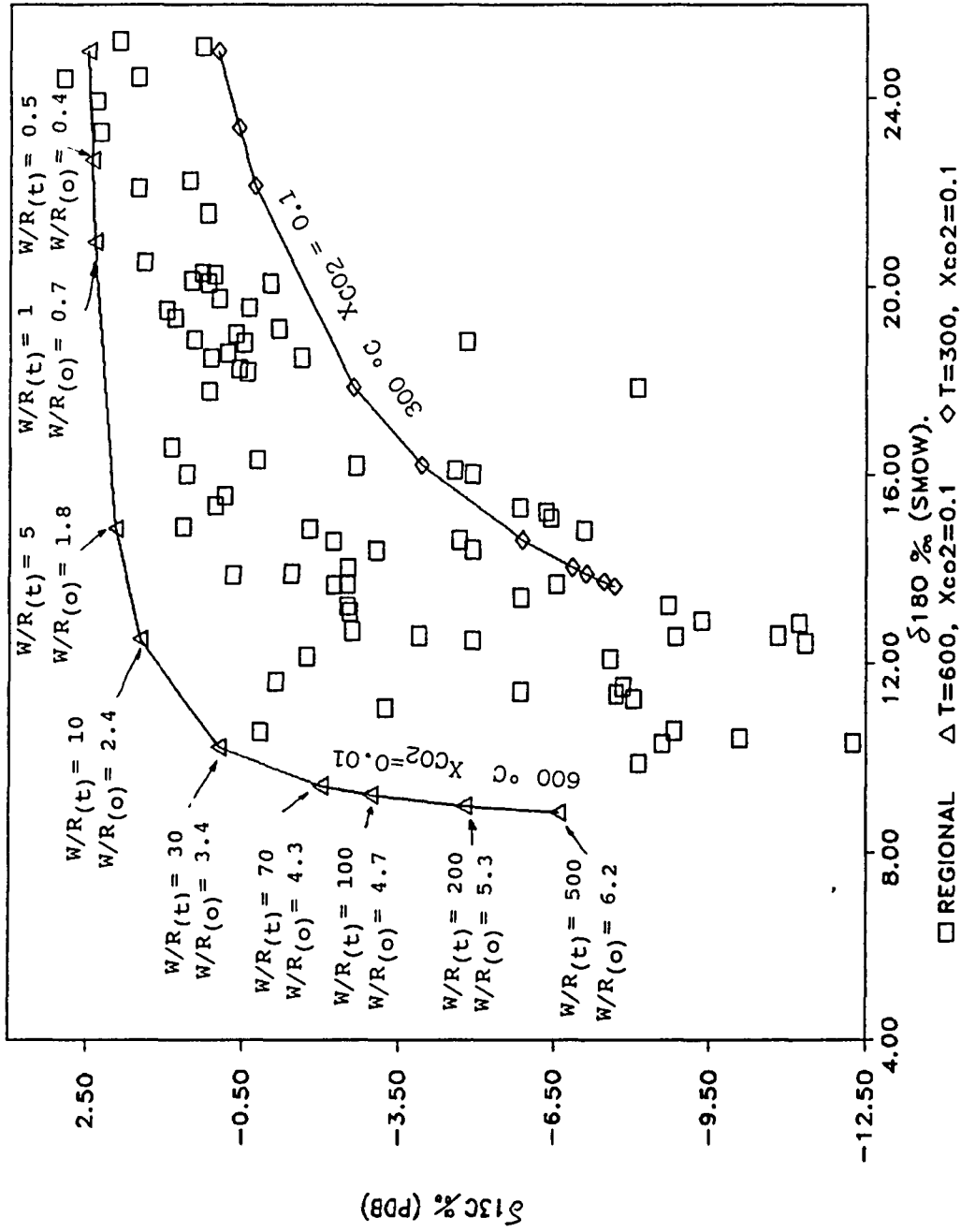


Fig. 8.9.4.- Fig. 8.10.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, on es mostren les diferents calcites analitzades, en els skarns, i les corbes d'intercanvi isotòpic modelitzades a $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.01$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcària inicial}} = +2$ per mil, $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcària inicial}} = 25$ per mil, $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}} = -6$ per mil, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = +8$ per mil; i $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.1$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcària inicial}} = 0$ i 2 per mil, $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcària inicial}} = 25$ per mil, $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}} = -6$ per mil, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = +8$ per mil. Observeu que les diferents calcites analitzades descriuen una

(> 200), la qual cosa indica que com a mínim el sistema fou en part obert.

Els skarns d'arsenopirita són els que mostren relacions aigua/roca menors, indicant el control de la roca sobre el fluid tal com és d'esperar al tractar-se de skarns distals. Mentre que als skarns de pirrotina, tungstè i hedenbergita les relacions aigua/roca són més elevades, mostrant el control que el fluid té sobre la roca.

La disminució de la relació aigua/roca en una mateixa mostra, o en el seu defecte entre diferents mostres correlables d'un mateix skarn, ens indica el sentit de circulació del fluid. El flux del fluid metasomàtic en els skarns estudiats és de dos tipus, difòs i canalitzat. El flux canalitzat es fa palès pel desenvolupament preferent dels diferents fronts silicatats segons les juntes d'estratificació, i isotòpicament es pot manifestar pel fet que les calcites més empobrides en ^{13}C i ^{18}O corresponen en molts casos a calcites filonianes o a les situades a les juntes d'estratificació. El flux difòs es pot manifestar pel desenvolupament dels silicats sobre el marbre, i isotòpicament es palesa per un empobriment gradual de la roca (marbre). En els skarns descrits, l'estudi isòtopic del C i O de les calcites i el desenvolupament preferent dels fronts de silicats ha posat de manifest la major importància del flux canalitzat sobre el difòs.

Aquest estudi isòtopic ha permès posar de manifest el sentit del flux del fluid metasomàtic. Aquest, quan ha estat possible determinar-lo, ha indicat un sentit de moviment des de la part interna del skarn cap a l'externa, tant per els fluids responsables de la formació de la columna metasomàtica de silicats (I, II) com pels responsables dels estadis metal·litzants (III,

Crustal Fluids

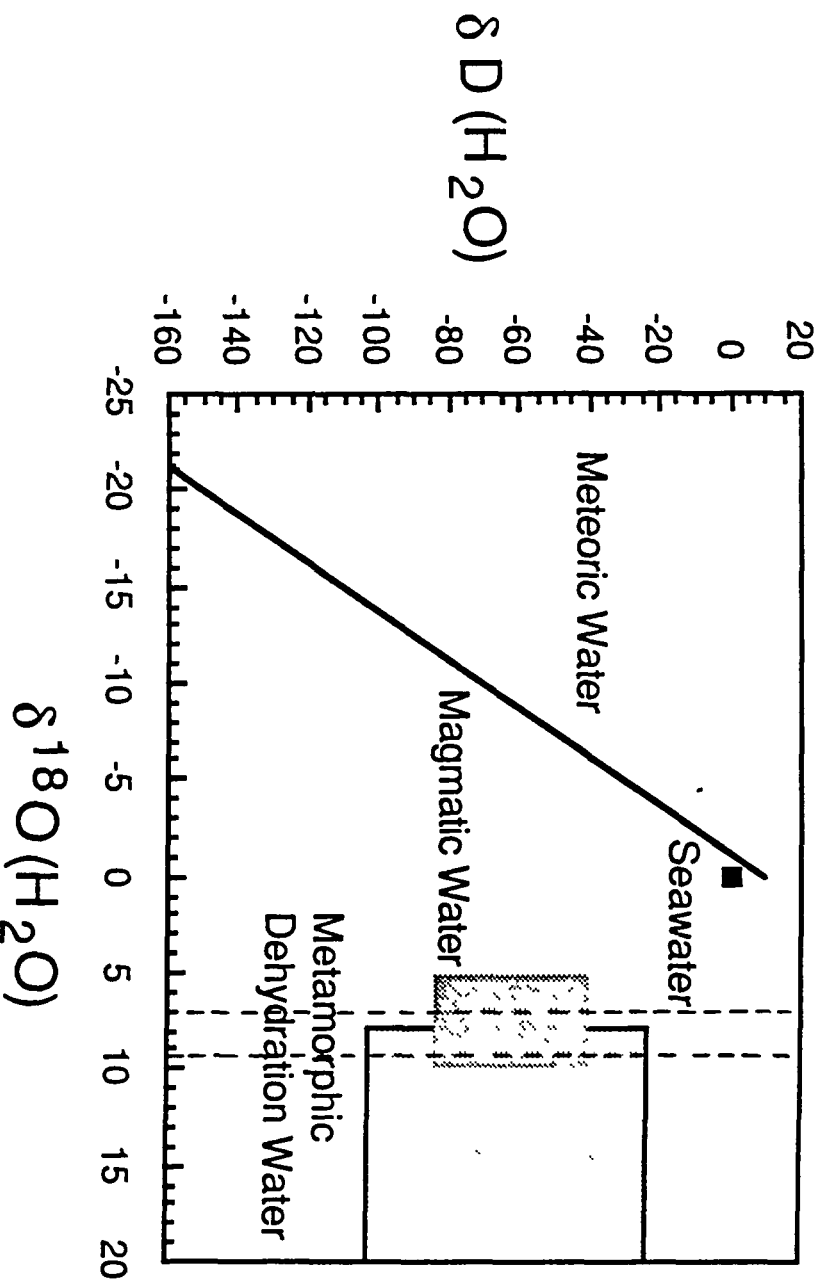


fig. 8.9.5.- Diagrama $\delta\text{D}_{(\text{H}_2\text{O})}$ - $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$, on es pot observar els valors de $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ trobats a partir del fraccionament calcita-aigua de les calcites filonians més empobrïdes en ^{13}C i ^{18}O (633-10a i 187-d1) a temperatures de 600 i 300 °C respectivament.

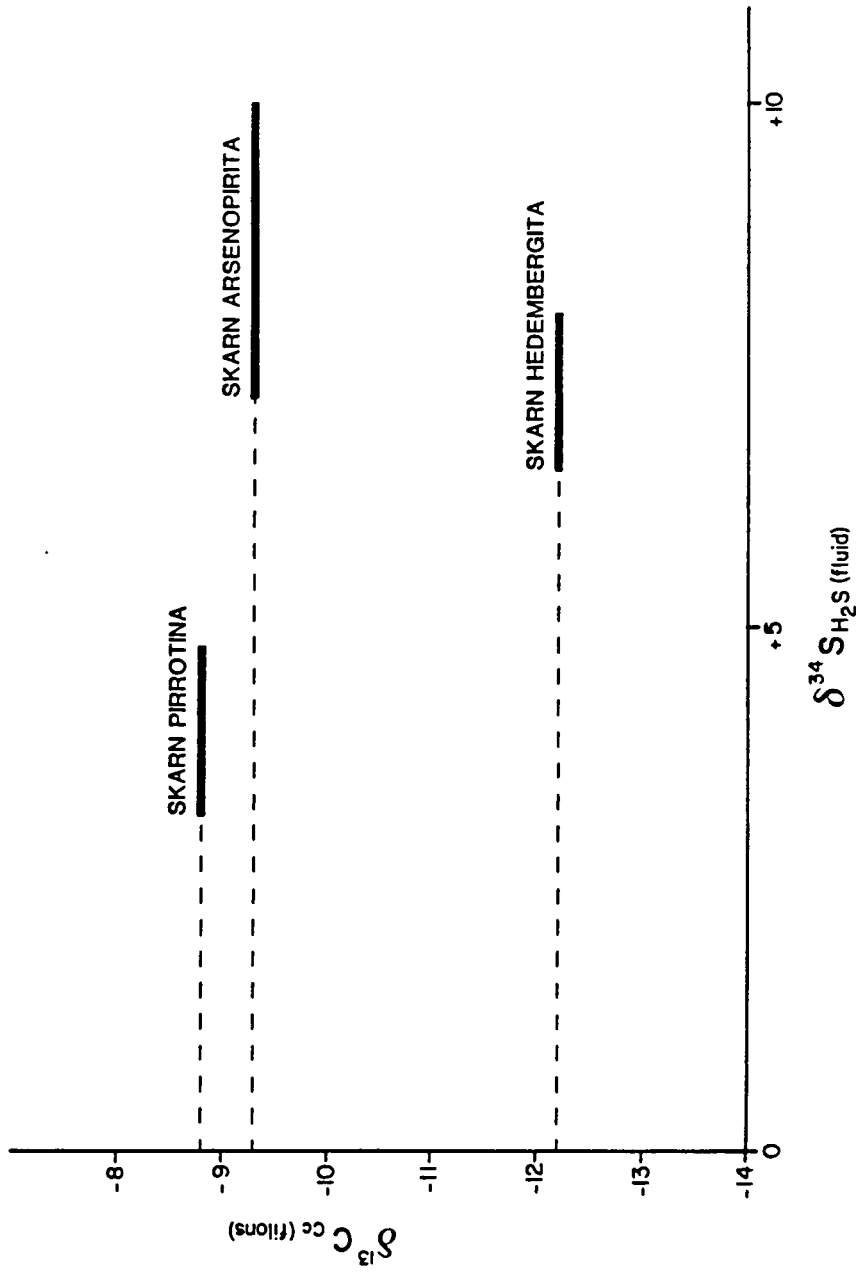


Fig. 8.9.6.- Diagrama on es pot observar la variació de la composició $\delta^{34}\text{S}$ en els diferents skarns estudiats.

IV). En els skarns distals d'arsenopirita, el flux avança verticalment allunyant-se per damunt de la massa d'arsenopirita.

El flux present en tots els skarns de l'àrea, confirma l'importància hidrodinàmica que tenen els contactes intrusius secants a les juntes d'estratificació en la formació dels skarns de l'àrea. L'estudi dels isòtops estables de C i O, han posat de manifest fluids rics en H₂O (generalment X_{CO2} < 0.1).

Els isòtops de C i O en carbonats amb el suport d'un acurat mostreig, són doncs una eina molt potent per modelitzar el flux de fluids en processos metasomàtics.

8.2.9e.- EL CONTROL MAGMÀTIC DE L'OXÍGEN DEL FLUID.

A manca de dades sobre la composició isotòpica del deuteri en els skarns estudiats, hem calculat la composició isotòpica en ¹⁸O del fluid metasomàtic en equilibri amb les calcites filonianes més empobrides en ¹³C i ¹⁸O, a temperatures extremes de 300 i 600 °C. D'aquesta manera per la calcita 633-10a (veure taula 8.6.4) a 600 °C i la calcita 187 d1 (veure taula 8.4.2) a 300 °C, hem obtinguts valors de δ¹⁸O_{H2O} de +7 i +9.5 respectivament. Aquests valors estan compresos en els valors donats per Taylor (1974) per l'oxigen de fluids magmàtics (o fluids equilibrats amb un magma) (Fig. 8.9.5).

8.9.2d.- ELS ISOTOPS DE SOFRE: LA PROGRESSIVA INFLUÈNCIA DE LA ROCA REGIONAL SOBRE EL FLUID MINERALITZANT.

Com es pot observar a la Taula 8.9.1 i a la figura 8.9.6, la composició isotòpica dels sulfurs és molt variable al llarg dels diferents skarns estudiats. Les pirrotines dels skarns de pirrotina mostren valors al

Taula 8.9.1.- Variacions dels valors de $\delta^{34}\text{S}_{\text{IS}}$ en el fluid.

SAMPLE	SKARN	MINERAL	S^{34}S (%)	T °C	$\text{S}^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (%)
368-2	pyrrhotite	po	4.3	440+40(1)	4.3
368	"	po	3.2	"	3.2
369-7	"	po	4.8	"	4.8
364-e	arsenopyrite	aspy	9.1	450+50(1)	8.0 to 8.2
364-i	"	aspy	10.9	"	9.8 to 10.0
389-a	"	aspy	8.3	"	7.2 to 7.4
377-g	"	ga	8.3	"	9.8 to 9.5
377-sp	"	sph	9.5	500+25(3)	9.1 to 9.2
377-g2	"	ga	7.2	"	8.7 to 8.4
478 a	hedenbergite	ga	6.1	370+50(1)	7.5 to 8.0
478 a	"	sph	7.5	380+30(2)	7.2 to 7.1
187 d	"	ga	5.1	"	6.5 to 7.0
870 c	mixte	aspy	9.3	490+40 (1)	8.5 to 8.8
826	"	aspy	8.6	490+40 (1)	7.8 to 8.1

Intervals de temperatura calculats a partir de la geotermòmetria de l'arsenopirita (1); inclusions fluides (2); i parell isòtop ic galena - esfalerita (3). Abreviacions: po=pirrotina; sph= esfalerita; ga= galena; aspy= arsenopirita.

voltant de 4 per mil, mentre que l'arsenopirita dels skarns d'arsenopirita i mixtes mostren valors pesants, des de 9.1 a 10.9 per mil. La galena i esfalerita dels skarns d'arsenopirita són també pesants (7.2 i 9.5 respec.) comparades amb els de pirrotina. Aquests valors són similars als de la galena i esfalerita dels skarns d'hedenbergita: 5.1 i 7.5 respectivament.

Tal com ja hem vist la coexistència de galena i esfalerita (skarns Sk-377 i Sk-413) dona temperatures de 500 +- 25 °C pels skarns d'arsenopirita i 450 +- 25 °C pels skarns d'hedenbergita. Aquests valors, lleugerament més alts que els obtinguts mitjançant el geotermòmetre de l'arsenopirita, són compatibles amb els rangs de temperatura trobats, així com amb les paragènesis minerals presents en els skarns, la qual cosa indica que els sulfurs estan probablement en equilibri.

Assumint a partir del geotermòmetre de l'arsenopirita intervals de temperatura de formació de 500 a 400 °C pels skarns de pirrotina, 475 a 400 pels skarns d'arsenopirita i 420 a 320 pels skarns d'hedenbergita, hem calculat les variacions dels valors de $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$ en el fluid, utilitzant les constants de partició donades per Ohmoto i Rye (1979). A manca de dades sobre el fraccionament isotòpic arsenopirita-H₂S i tenint en compte la semblança cristal·loquímica amb la pirita, hem utilitzat l'equació pirita-H₂S. El rang de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ calculat en base a la composició isotòpica dels sulfurs és: 3.2 a 4.8 per mil en els skarns de pirrotina; 7.2 a 10 per mil per l'arsenopirita, 8.4 a 9.8 per la galena i 9.1 per l'esfalerita dels skarns d'arsenopirita; 7 a 8 per mil per la galena i esfalerita dels skarns d'hedenbergita i 7.8 a 8.8 per mil per l'arsenopirita dels skarns mixtes. D'aquesta manera el valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ del fluid

hidrotermal no es constant al llarg de l'interval de temperatures de 500 a 320 °C.

El valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ proper a 4 per mil dels skarns de pirrotina pot ser pres com $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ del fluid, ja que si la temperatura es inferior a 500 °C i el pH inferior a 6, la composició isotòpica de la pirrotina és aproximadament igual a la del fluid (Ohmoto, 1986) . Tal com mostra Ohmoto i Rye (1979) aquest valor de $\delta\text{S}^{34}_{\text{H}_2\text{S}}$ és compatible amb un fluid equilibrat amb un magma. D'aquesta manera, pot considerar-se que els skarns de pirrotina s'han format a partir d'una font magmàtica de sofre amb una composició isotòpica del fluid propera a 4 per mil.

Els valors de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ més pesants de les altres tipologies de skarns no són fàcils d'interpretar. Canvis en la temperatura podrien explicar algunes de les variacions observades, però altres paràmetres podrien haver tingut un paper important. Amb les condicions fisicoquímiques i les temperatures establertes anteriorment, dues són les causes principals que poden explicar la diferent composició isotòpica entre skarns de pirrotina i d'arsenopirita-hedenbergita i mixtes: 1) canvis en la T, f_{O_2} , i $\delta^{34}\text{S}$ del magma durant llur evolució i 2) L'existència de dues fonts diferents del sofre.

Quan les condicions de f_{O_2} d'un fos són tals que el SO_2 és l'espècie de sofre dominant del fluid, el valor de $\delta^{34}\text{S}$ del fluid pot augmentar per sobre d'un 5 per mil més que el valor de $\delta^{34}\text{S}$ del fos (Ohmoto i Rye, 1979). D'aquesta manera, si $\delta^{34}\text{S}$ del fos és aproximadament 4 per mil (dada dels skarns de pirrotina), el SO_2 evolucionat pot tenir valors superiors al 9 per mil. Si tot el SO_2 és reduït a H_2S abans de el dipòsit dels sulfurs, els sulfurs poden presentar valors semblants. Això podria explicar la

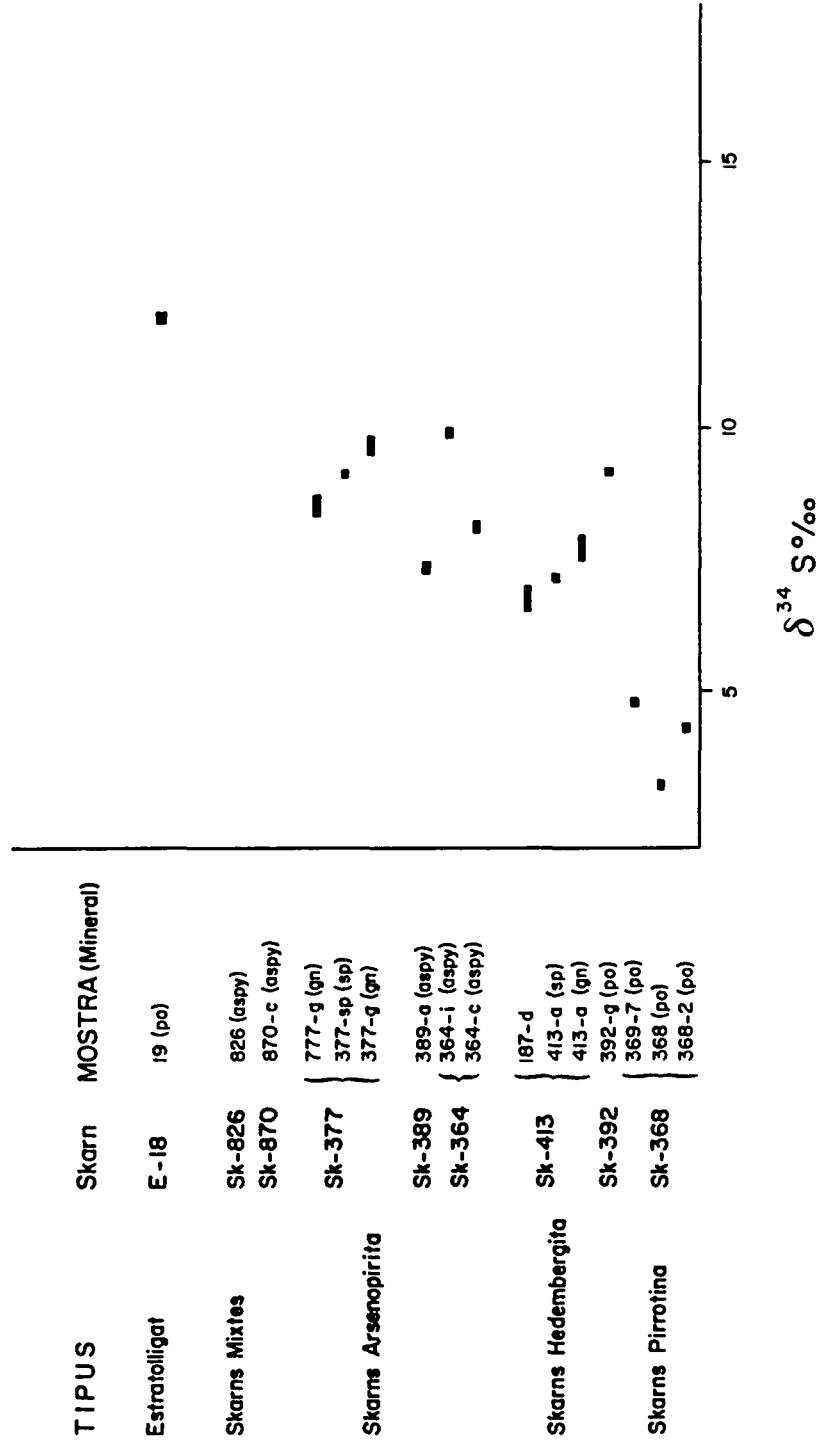


Fig. 8.9.7.- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ calcita filonina- $\delta^{34}\text{S}_{\text{SH2S}}$ (fluid).
 Observeu els empobriments en $\delta^{13}\text{C}$ calcita filonina es
 correlacionen amb els valors pesants de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SH2S}}$ (fluid)

composició isotòpica dels skarns d'arsenopirita, hedenbergita i mixtes, alhora que mostraria que les condicions inicials de f_{O_2} en aquests skarns són superiors que en els skarns de pirrotina, on el H_2S es el compost de sofre dominant. L'evolució constant, tant dels skarns de pirrotina com dels altres skarns mineralitzats, de la f_{O_2} des del tampó PPM cap el QFM ens porta a descartar aquesta hipòtesi.

La segona hipòtesi assumeix diferents fonts del sofre per ambdòs grups de skarns. Es ampliament conegut que la font del sofre en els skarns és associada als magmes, però que també els fluids externs poden localment tenir una participació important (Taylor, 1987). Conseqüentment, l'increment en S^{34} del fluid pot ser degut a la incorporació de sofre de la roca regional.

Alhora hom pot observar que els skarns que presenten valors de S^{34}_{FS} significativament massa pesants, llurs calcites també presenten valors de $S^{13}C$ excessivament lleugers per a ser el resultat d'un intercanvi isotòpic entre un fluid equilibrat amb un magma i la roca regional (Fig. 8.9.7). Ja hem vist en parlar dels skarns d'hedenbergita i dels d'arsenopirita com mitjançant les corbes d'intercanvi isotòpic R8.1.9, R8.1.11 no es modelitzaven composicions de ^{13}C tant lleugers com les observades.

Processos de contaminació del magma per sofre de la roca regional han estat suggerits per Shima et al (1963), Smitheringale i Jensen (1963), i Cheney i Lange (1967), i han estat indicats mitjançant estudis isotòpics en roques fèlsiques per Sasaki i Ishihara (1979), Ishihara i Terashima (1985), Ishihara et al. (1985, 1987), Kubiilius (1983) i Segalstad and Ohmoto (1986). Poulson i Ohmoto (1989) suggereixen un mecanisme possible de contaminació sense involucrar

fusions parcials de la sèrie regional. Si una pelita en condicions metamòrfiques, és portada ràpidament a temperatures $>400^{\circ}$ C, però inferiors a llur temperatura de fusió, la f_{H_2S} en la pelita pot ser superior que en el magma, possibilitant el fluxe de H_2S (i possiblement altres espècies) cap el magma. Aquests mateixos autors calculen que la X_{H_2S} d' un fluid metamòrfic augmenta amb la temperatura i disminueix amb la pressió i pot arribar a ser el component majoritari d'un fluid proper a una intrusió ígnea.

A l'àrea estudiada han estat trobades dues mineralitzacions de pirrotina, lligades al trànsit silurià-devonià (capítol 9.4), amb valors de $\delta^{34}S$ de la pirrotina de +12 per mil. A la Vall de Ribes, 20 Km a l'est, són conegudes mineralitzacions estratiforms d'As-Au lligades a la sèrie pre-caradociana, així com reconcentracions d'aquestes per fluids metamòrfics (Ayora, 1980; Ayora i Casas, 1986). Segons els mateixos autors els nivells estratiforms es troben associats a nivells de pelites amb ilmenita i grafit intercalats en la sèrie precaradociana. La $\delta^{34}S$ dels sulfurs d'aquestes mineralitzacions oscil·la al voltant del 11 per mil (Ayora et al. (1989).

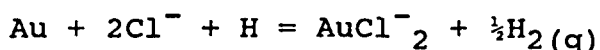
Els valors isotòpics de $\delta^{34}S_{\Sigma S} > +4 \%$. i alhora $\delta^{13}C_{CC}(\text{filó}) < -8.0$ dels skarns d'arsenopirita, hedenbergita i mixtes poden explicar-se, doncs, com el resultat del control progressiu del fluid mineralitzant per fluids rics en sofre (més pesant) i carboni (més lleuger) provinents del rentat de la roca regional. Futurs estudis de la composició isotòpica del deuteri en silicats hidratats, poden aportar nous arguments a aquesta hipòtesi.

8.9.3.- EL TRANSPORT I EL DIPOSIT DE L'OR.

S'ha considerat una activitat de Cl de 0.5, a partir de la concentració mesurada a les inclusions del quars coexistent amb els sulfurs del skarn d'hedenbergita, i el coeficient d'activitat calculat d'acord amb Paterson et al. (1981). L'activitat dels cations ($a_{K^+}=0.05$; $a_{Ca^{++}}=0.02$) ha estat calculada a partir de lixiviats del skarn del Costabona (Guy, 1988), que és semblant a d'altres referides a la literatura (Toulhoat, 1982; Crawford, 1981), i els coeficients d'activitat calculats d'acord amb Paterson et al. (1981).

El pH de la solució ha estat deduit a partir de l'equilibri moscovita-feldspat potàssic, minerals comuns en moltes associacions minerals estudiades. La constant d'equilibri ha estat treta a partir de les dades experimentals de Montoya i Hemley (1975). La solubilitat de la calcita per una X_{CO_2} de 0.01 i 2 Kbar (Helgeson, 1969), mineral dissolt per la solució hidrotermal, però també precipitat amb el quars i sulfurs, és perfectament compatible amb el pH deduit.

Sota les condicions de pH i salinitat referides l'or pot ser transportat com a $Au(HS)_2^-$ i com a $AuCl_2^-$ (Shemberger i Barnes, 1989). La quantitat d'or transportada a diferents temperatures d'acord amb els equilibris:



es troba reflectida a la fig 8.9.8. Per temperatures inferiors a 350 °C (ex. dipòsits epitermals) el complex $Au(HS)_2^-$ és el responsable del transport de l'or i qui controlarà el seu dipòsit. En canvi a temperatures superiors a 350 °C (dades

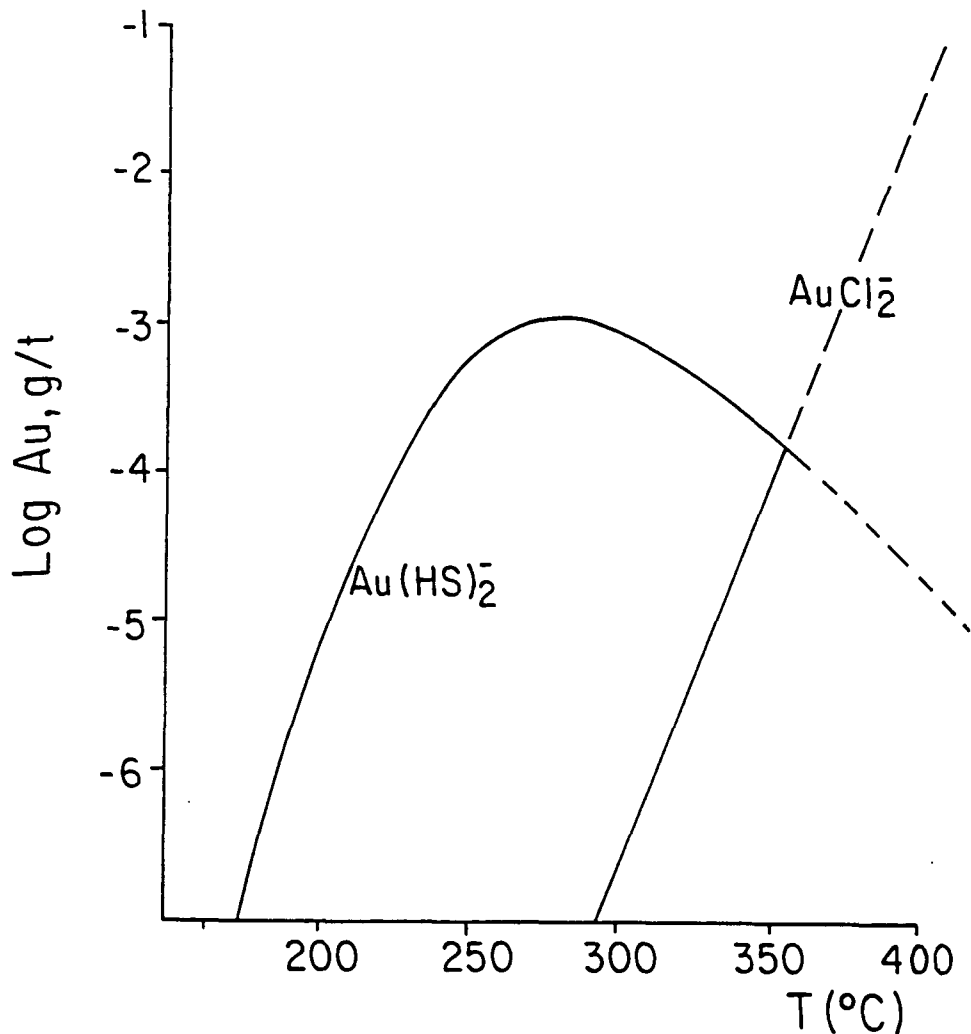


Fig. 8.9.8.- Diagrama f_{O_2} -pH a 350 °C, on es mostren els contorns de solubilitat de l'or com $Au(HS)_2^-$ (dades de Schemberger i Barnes, 1989) i com $(AuCl)_2^-$ (dades de Nikolaeva et al, 1972). Càlculs per $a_{Cl^-}=0.5$; $a_{K^+}=0.05$; $a_{Ca^{++}}=0.02$; $a_{H_2S}=0.005$. Els equilibris minerals senyalen les condicions de formació. La flecha indica el sentit deduit de deposició. Els càlculs s'han realitzat segons dades de Helgeson (1969); Barton i Skinner (1979) i Montoya i Hemley (1975).

Abreviacions QFM: tampó quars + fayalita + magnetita; PPM: tampó pirita + pirrotina + magnetita; lo: lollingita; po: pirrotina; aspy: arsenopirita; py pirita; ms: moscovita; kf: feldspat potàssic.

extrapolades), i salinitats altes, com és el cas dels dipòsits metamòrfics, i especialment els skarns, l'espècie AuCl_2^- és la responsable del transport majoritari de l'or, i la seva estabilitat indicarà els mecanismes de dipòsit del metall.

Per discutir l'efecte de les variacions químiques de la solubilitat de l'or, hem triat una temperatura de 350°C per les següents raons: 1) és la temperatura més alta a la que hom disposa de dades experimentals; 2) és la temperatura llindar i ens permet discutir l'evolució d'ambdues espècies complexes de l'or. Els següents fets són remarcables:

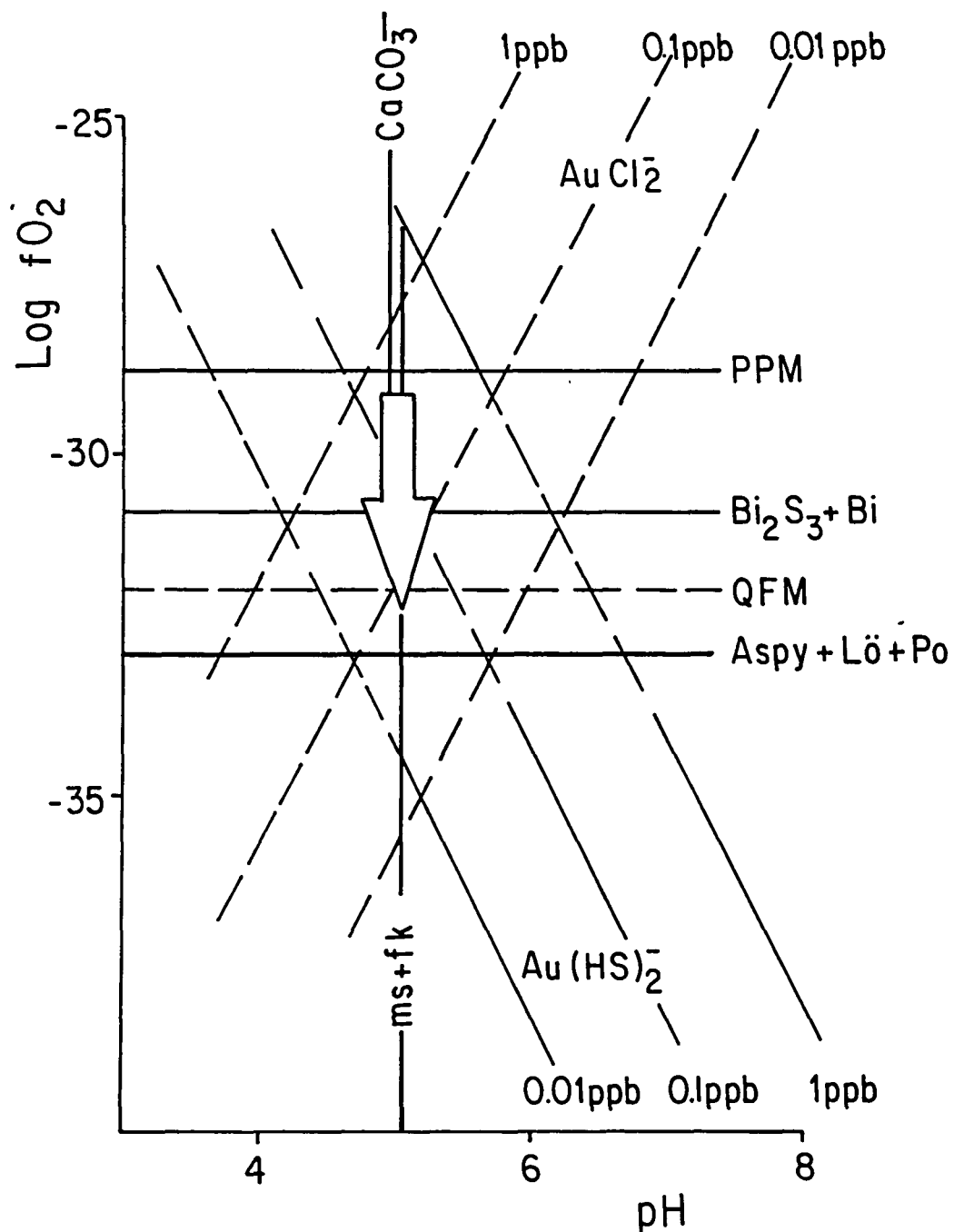
- El baix contingut d'or en solució, sempre inferior a 1 ppb, pot ser la raó de la baixa llei d'or observada generalment en aquests skarns ($< 5\text{g/t}$), comparat amb les lleis d'altres tipus de dipòsits metamòrfics d'or, per al que s'estimen concentracions de l'or de 10 a 20 ppb d'Au en solució (Helgeson i Garrels, 1968; Fyfe i Henley, 1973; i Kerrich i Fryer, 1981).

- El descens observat de l'activitat de l'oxigen, des de l'equilibri PPM al QFM causa un descens de 10 vegades en la solubilitat de l'or en ambdós tipus de complexos, i pot ser un mecanisme causant del dipòsit del metall. El grafit, també indicador de baixes activitats d'oxigen, és així mateix trobat en associació amb l'or i els sulfurs.

- Pel contrari, canvis lligats en el pH al voltant del feldspat potàssic-moscovita no produeixen inestabilitat notable en els complexos d'or i no semblen una causa important de dipòsit.

- Per a temperatures superiors a 350°C , segons les dades extrapolades sobre l'estabilitat de l'espècie predominant AuCl_2^- (Fig. 8.9.9), un descens de la

Fig. 8.9.9.- Diagrama on es mostra la solubilitat de l'or com complexos AuCl_2^- i $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ respecte la temperatura. Segons dades de Schemberger i Barnes (1989) i Nikolaeva et al (1972). Els càlculs s'han realitzat amb la $f\text{O}_2$ tamponada pel tampó QFM, $f\text{S}_2$ al voltant de l'equilibri Löllingita+arsenopirita+As, pH controlat per l'equilibri feldspat potàssic + moscovita + quars.



temperatura és el mecanisme més eficaç de precipitació de l'or. Molts altres metalls com Zn, Pb, Fe, Cu són així mateix eficaçment transportats per complexos clorurats (Helgeson, 1969; Crera i Barnes, 1976; Seward, 1976; 1984; Barnes, 1979), i les constants d'equilibri de les reaccions de complexació són molt sensibles a la temperatura, pel que un descens de la mateixa causa la immediata precipitació dels sulfurs. Aquesta pot ser la causa de l'associació or - sulfurs en tots els skarns estudiats. L'estreta associació amb l'arsenopirita en tots els dipòsits hidrotermals dels Pirineus i de l'Hercinià Europeu i dels Apalatxes (Le Blanc, 1989) pot ser deguda també a un descens de la solubilitat d'aquest mineral, o bé a un possible transport de l'or per complexos arsenicals d'eficàcia encara no experimentada en el laboratori.

En conclusió, els complexos clorurats apareixen com a responsables del transport de l'or a altes temperatures i salinitats. La dipòsit pot ser deguda a un descens de temperatura amb o sense un descens de l'activitat de l'oxigen per interacció amb les litologies preexistents. Ambdòs mecanismes condueixen com a resultat a una clara associació or - sulfurs i aquests últims minerals són per tant una bona guia de la presència d'or.

8.9.4.- TRANSPORT I DIPOSIT DEL Pt I Pd.

Les poques dades experimentals accessibles sobre la solubilitat del Pt i Pd impedeixen una discussió detallada sobre el seu transport i dipòsit. Aquesta es realitzarà per una temperatura de 300 °C i en base a les dades de Mountain i Wood (1988). La química de la solució ja ha està comentada en l'apartat 8.9.3.

En condicions de pH properes a l'equilibri feldspat potàssic-moscovita i d'activitat d'oxigen entre els

Fig. 8.9.10.- Diagrama f_{O_2} -pH a 300 °C, on es mostren els contorns de solubilitat del platí com $PtCl_4$ i com $Pt(OH)_4$ (dades de Mountain i Wood, 1988). Càlculs per $a_{Cl^-}=0.5$; $a_{K^+}=0.05$; $a_{Ca^{++}}=0.02$; $a_{H_2S}=0.005$. La flecha indica el sentit deduit de dipòsit. Els càlculs s'han realitzat segons dades de Helgeson (1969); Barton i Skinner (1979) i Montoya i Hemley (1975).

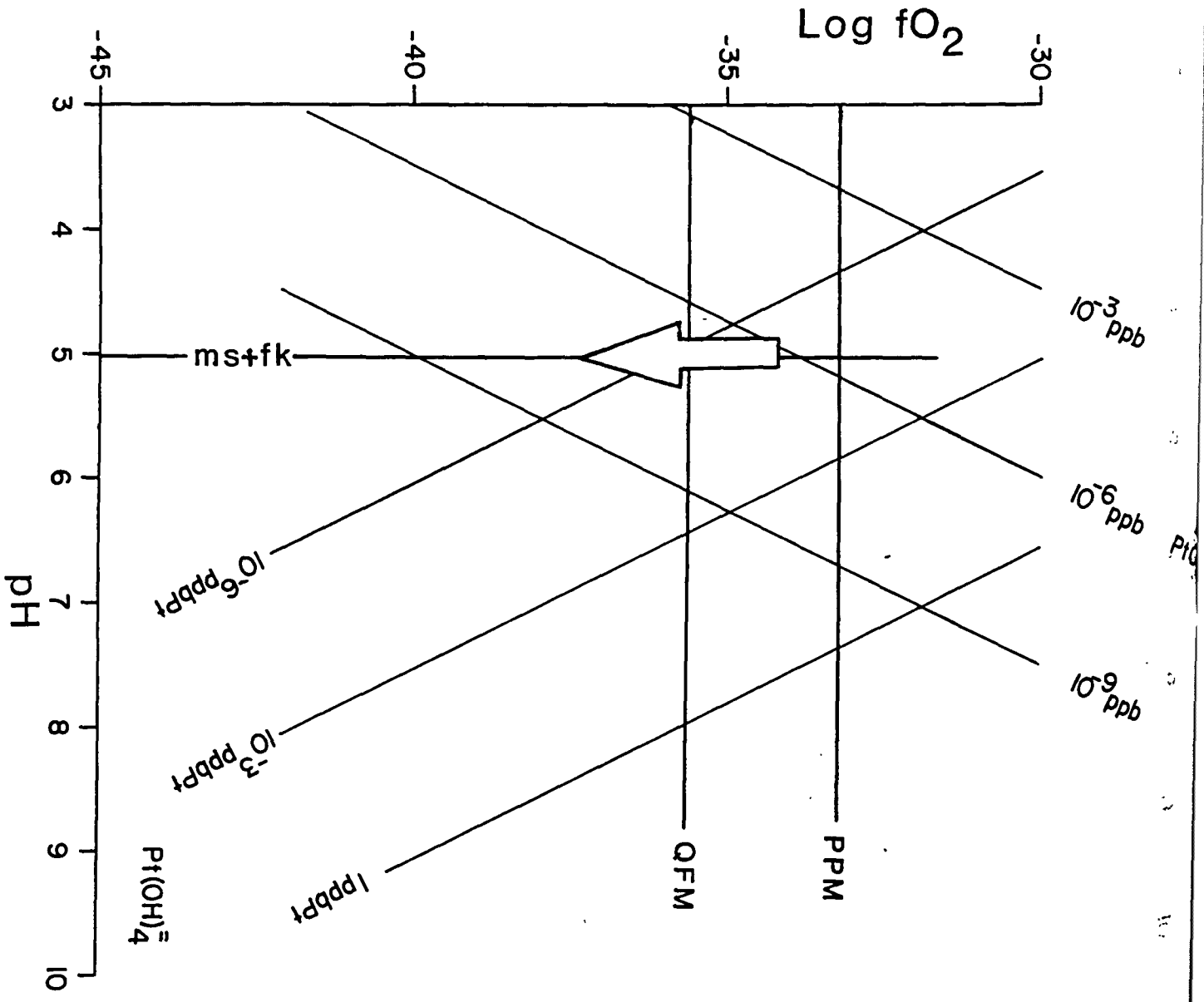
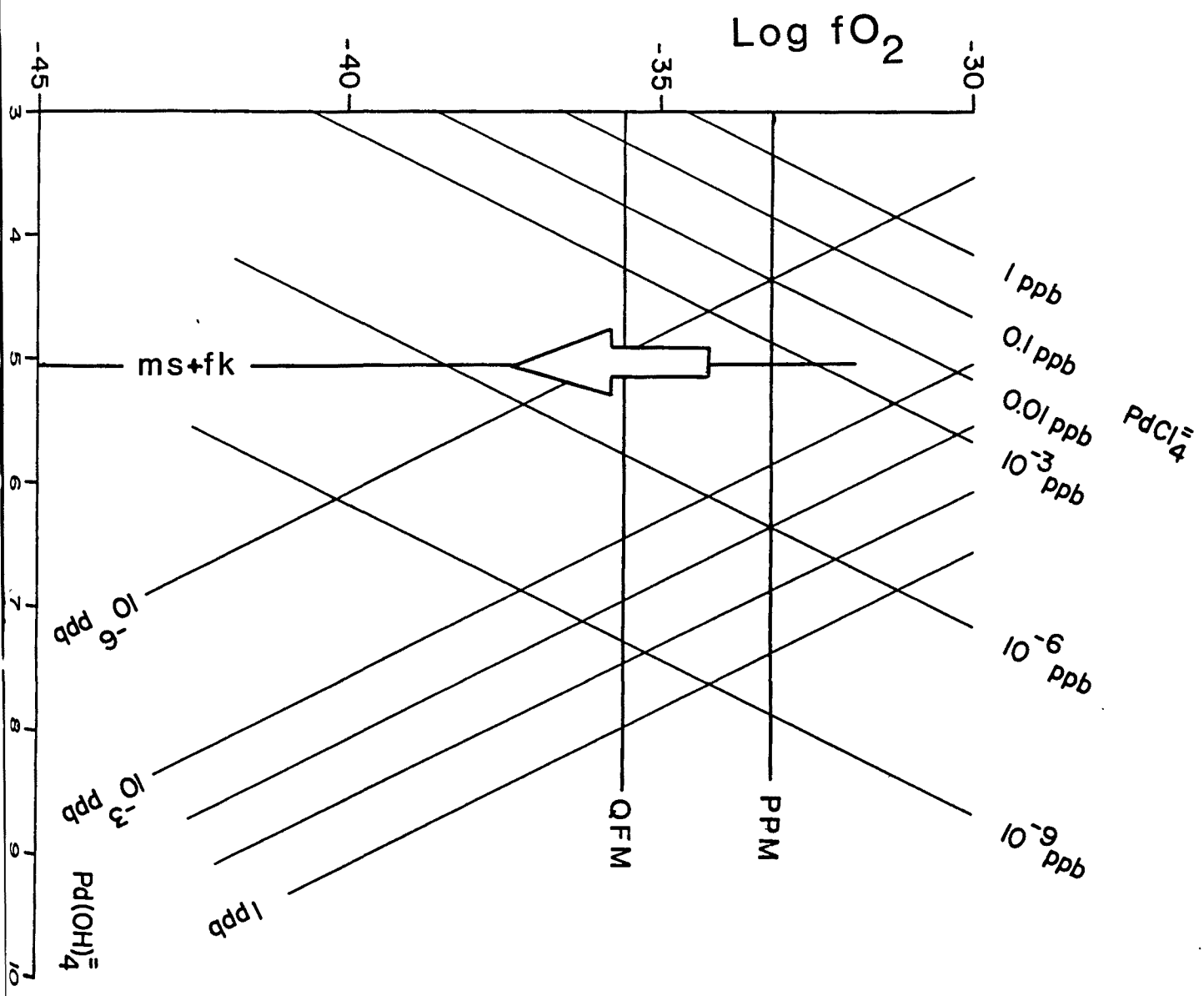


Fig. 8.9.11.- Diagrama f_{O_2} -pH a 300 °C, on es mostren els contorns de solubilitat del paladi com $PdCl_4^{2-}$ i com $Pd(OH)_4^{2-}$ (dades de Mountain i Wood, 1988). Càlculs per $a_{Cl^-}=0.5$; $a_{K^+}=0.05$; $a_{Ca^{++}}=0.02$; $a_{H_2S}=0.005$. La flecha indica el sentit deduit de dipòsit. Els càlculs s'han realitzat segons dades de Helgeson (1969); Barton i Skinner (1979) i Montoya i Hemley (1975).



equilibris PPM i QFM (veure apartat 8.9.2), el Pt i Pd poden ser transportats per complexos clorurats, MCl_4^- i MCl_2^0 , i hidroxilats, $M(OH)_4^+$ (M=Pt,Pd), mentre que els complexos sulfurats, $M(HS)_4^-$ requereixen ΣS excessivament elevades a temperatures tant altes.

- Encara que a 300 °C els complexos hidroxilats $M(OH)_4^+$ són capaços de transportar una quantitat mil vegades superior de Pt i Pd que els clorurats (Mountain i Wood (1988), l'extrapolació de les dades existents permet pensar que el MCl_4^- pot ser l'espècie química predominant en la solució a temperatures superiors a 400 °C i salinitats molt altes com les registrades en els skarns.

- En qualsevol cas la solubilitat total és varies unitats logaritmiques inferiors a les calculades per l'Au. Com en el cas d'aquest metall, els descens de temperatura (Mountain i Wood (1988) i d'activitat d'oxigen del PPM al QFM (Fig. 8.9.10, 8.9.11) poden ser les causes més importants de la dipòsit, mentre que no s'han observat evidències de variacions notables del pH lluny de l'equilibri moscovita-feldspat potàssic. Les variacions esmentades també són responsables de la dipòsit d'Au i de sulfurs (apartat 8.9.3), el que explica l'estreta associació d'aquests minerals amb els continguts anòmals de Pt i Pd.

- Diferentment a l'Au, els telururs i seleniurs de Pt i Pd són menys solubles que els metalls nadius i sulfurs (Mountain i Wood, 1988), pel que la presència de Te (i/o Se) és un factor determinant de la precipitació de Pt i Pd. Malgrat no haver identificat les fases minerals que contenen el Pt-Pd, hom pot sopsosar, d'acord amb l'extrapolació de les dades existents a temperatures més altes que aquests elements preciosos es troben intimament associats a minerals amb Te. Aquest element pot constituir doncs un excel·lent

equilibris PPM i QFM (veure apartat 8.9.2), el Pt i Pd poden ser transportats per complexos clorurats, MCl_4^- i MCl_2 , i hidroxilats, $M(OH)_4^+$ (M=Pt, Pd), mentre que els complexos sulfurats, $M(HS)_4^-$ requereixen òs excessivament elevades a temperatures tant altes.

- Encara que a 300 °C els complexos hidroxilats $M(OH)_4^+$ són capaços de transportar una quantitat mil vegades superior de Pt i Pd que els clorurats (Mountain i Wood (1988), l'extrapolació de les dades existents permet pensar que el MCl_4^- pot ser l'espècie química predominant en la solució a temperatures superiors a 400 °C i salinitats molt altes com les registrades en els skarns.

- En qualsevol cas la solubilitat total és varies unitats logaritmiques inferiors a les calculades per l'Au. Com en el cas d'aquest metall, els descens de temperatura (Mountain i Wood (1988) i d'activitat d'oxigen del PPM al QFM (Fig. 8.9.10, 8.9.11) poden ser les causes més importants de la diposició, mentre que no s'han observat evidències de variacions notables del pH lluny de l'equilibri moscovita-feldspat potàssic. Les variacions esmentades també són responsables de la deposició d'Au i de sulfurs (apartat 8.9.3), el que explica l'estreta associació d'aquests minerals amb els continguts anòmals de Pt i Pd.

- Diferentment a l'Au, els telururs i seleniurs de Pt i Pd són menys solubles que els metalls nadius i sulfurs (Mountain i Wood, 1988), pel que la presència de Te (i/o Se) és un factor determinant de la precipitació de Pt i Pd. Malgrat no haver identificat les fases minerals que contenen el Pt-Pd, hom pot sopsar, d'acord amb l'extrapolació de les dades existents a temperatures més altes que aquests elements preciosos es troben íntimament associats a minerals amb Te. Aquest element pot constituir doncs un excel·lent

indicador per a mineralitzacions de Pt-Pd, fet també palesat en la majoria de mineralitzacions de Pt-Pd descrites a la bibliografia.

9.- ALTRES MINERALITZACIONS.

9.1. LA BOSSADA DE SULFURS INTRAGRANITICA.

Sols ha estat trovada una mineralització d'aquest tipus a l'àrea estudiada (M-693). Aquesta es situa a la carretera Nacional de la Seu d'Urgell a Bellver, prop del skarn de Pirrotina Sk-869 i del skarn estèril Sk-449 (Fig 9.1.1 i 9.1.2). La mineralització M-693 consisteix en una bossada de sulfurs, de mida decamètrica, a l'interior de la granodiorita (Foto 9.1.1 i 9.1.2).

9.1.1.- DESCRIPCIO MINERALOGICA I TEXTURAL.

La granodiorita, a les rodalies de la mineralització, presenta una intensa muscovitització i albitització. El quars disminueix cap a la massa de sulfurs, i arriba a desaparèixer a l'interior d'aquesta. La biotita mostra un reemplaçament progressiu per moscovita + esfen a mida que ens acostem a la massa de sulfurs i a l'interior de la massa de sulfurs es total.

La mineralogia dels silicatats és constituïda principalment per plagiòclasi de composició albitica, ortosa pertítica, moscovita, esfen, zircó i apatita. La moscovita pot trobar-se inclosa a l'interior d'algun sulfur (Foto 9.1.3).

La mineralogia metàl·lica és constituïda per cristalls idiomòrfics d'arsenopirita amb inclusions de calcopirita i bismut natiu. Amb un caràcter lleugerament més tardà aquesta paragènesi és incipientment reemplaçada per una paragènesi polimetàl·lica de calcopirita, esfalerita, pirrotina, freibergita, argentita, estannita i bismut natiu (Foto 9.1.4). A la Figura 9.1.3, es mostra l'ordre de successió mineral.

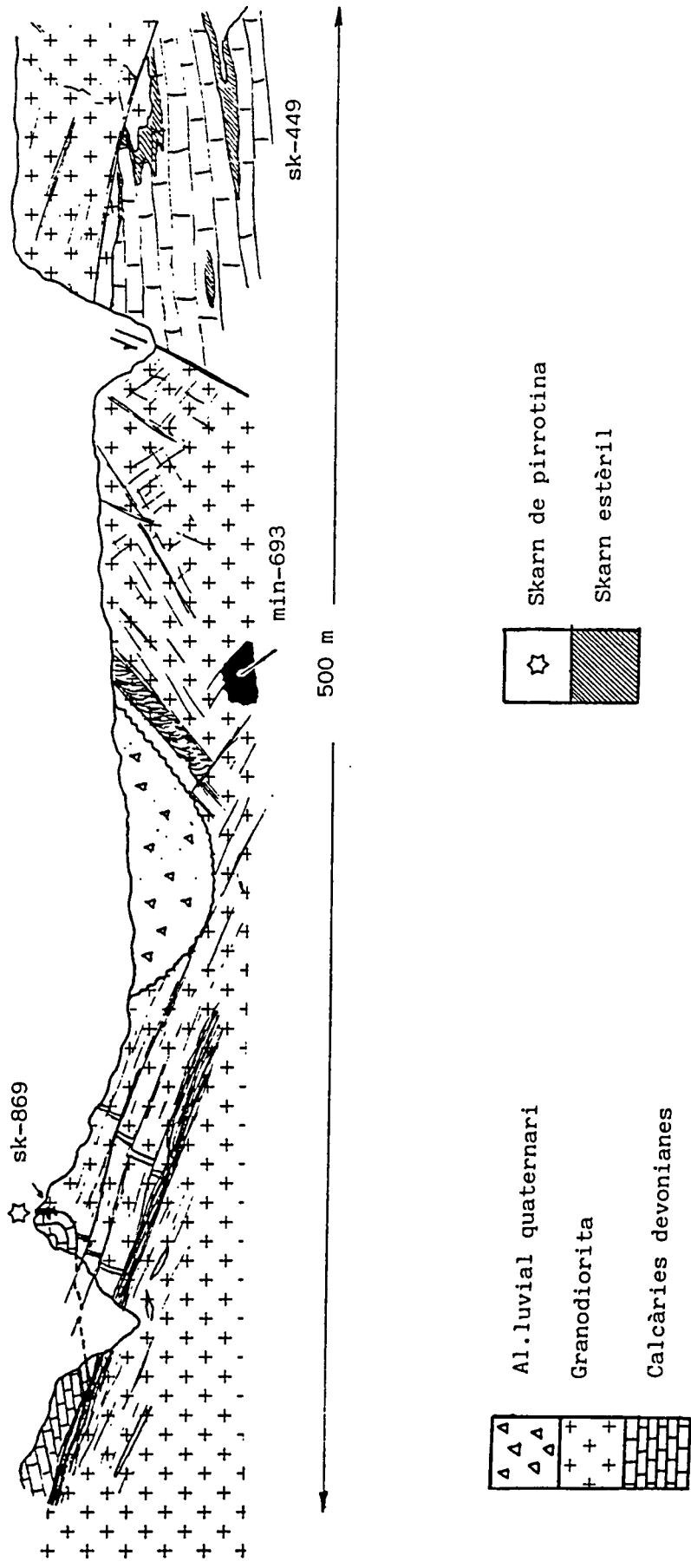


Fig. 9.1.2.- Tall geològic del sector del Pont d'Ardaix, realitzat al llarg de la carretera nacional de la Seu a Bellver. Observis la proximitat de la mineralització intragranítica M-693 i el skarn de pirrotina SK-869.

9.1.2.- CONDICIONS DE FORMACIO.

9.1.2.1.- GEOTERMOMETRIA DE L'ARSENOPIRITA.

S'ha analitzat l'arsenopirita mitjançant un EDAX amb les mateixes condicions i patrons que és descriuen en els skarns d'arsenopirita (capítol 8.6). L'arsenopirita no presenta continguts apreciables de Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe es situa dins la variació de 33 ± 1 % atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar i Scott, 1976). A la Figura 9.1.4 es mostra la projecció de les anàlisis en un diagrama triangular S-As-Fe atòmic, en ell es pot observar que l'arsenopirita presenta composicions compreses entre 34.5 % i 36.5 atòmic d'As. Les isopletes d'As atòmic (mitja \pm desviació estandard) s'han projectat en un diagrama aS₂ - T (Fig. 9.1.5). En aquesta mineralització el camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve limitat per l'absència de löllingita i bismutina, d'aquesta manera la temperatura de formació estaria compresa entre 450 i 550 C (Kretschmar i Scott, 1976).

9.1.2.2.- EL GEOTERMOMETRE ESTANNITA - ESFALERITA

El repartiment del Fe i el Zn entre esfalerita i estannita coexistent amb altres sulfurs de ferro, ha estat comprovat empíricament que depen de la temperatura i la fS₂ (Shimizu i Shikazono, 1985; Nakamura i Shima, 1982; Nekrasov et al., 1979). S'han analitzat a la microsonda electrònica diverses estannites i esfalerites en contacte i els resultats es troben a l'annex 2. La relació FeS/ZnS de l'esfalerita oscil.la entre 0.08 i 0.09 i la relació FeCu₂SnS₄/ZnCu₂SnS₄ de l'estannita oscil.la entre 1.19 i 2.92, d'aquesta manera la temperatura del geotermòmetre de Shimizu i Shikazono (1985) oscil.la entre 275 i 325 °C. Temperatura força més baixa que la

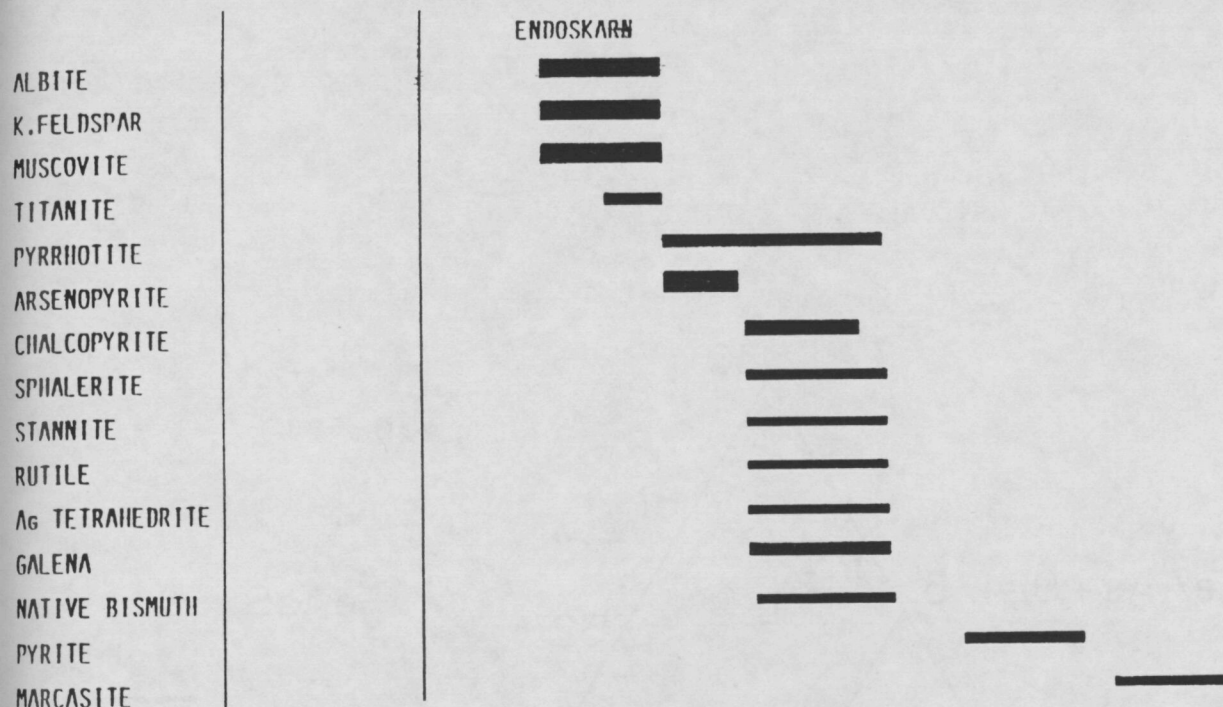


Fig. 9.1.3.- Successió mineral de la mineralització M- 693.

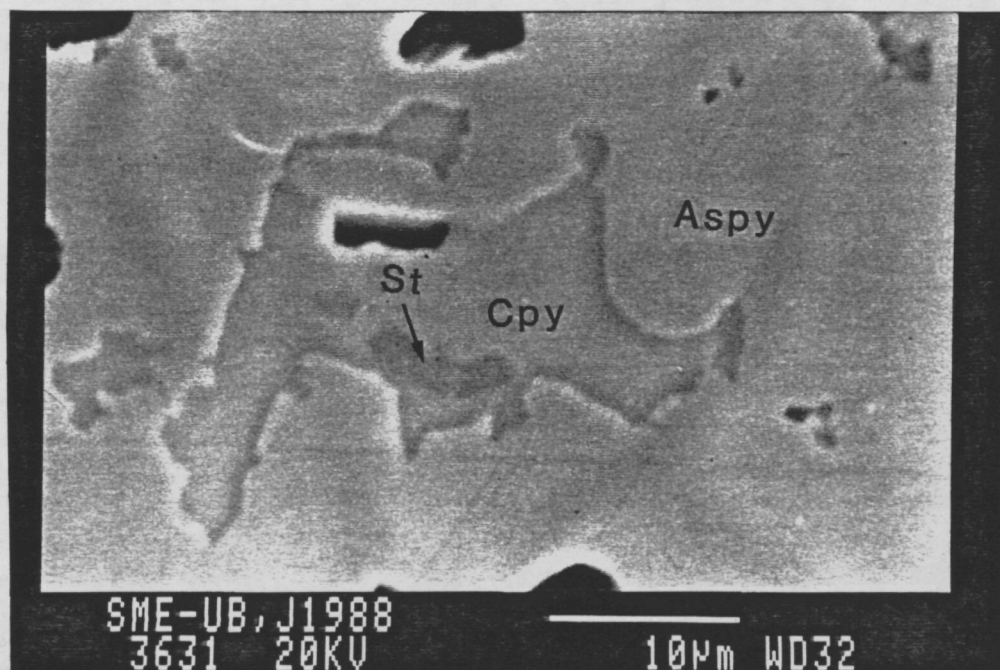


Fig. 9.1.6.- Fotografia al microscopi electronic de rastreig, on es pot observar estannita inclosa en calcopirita.

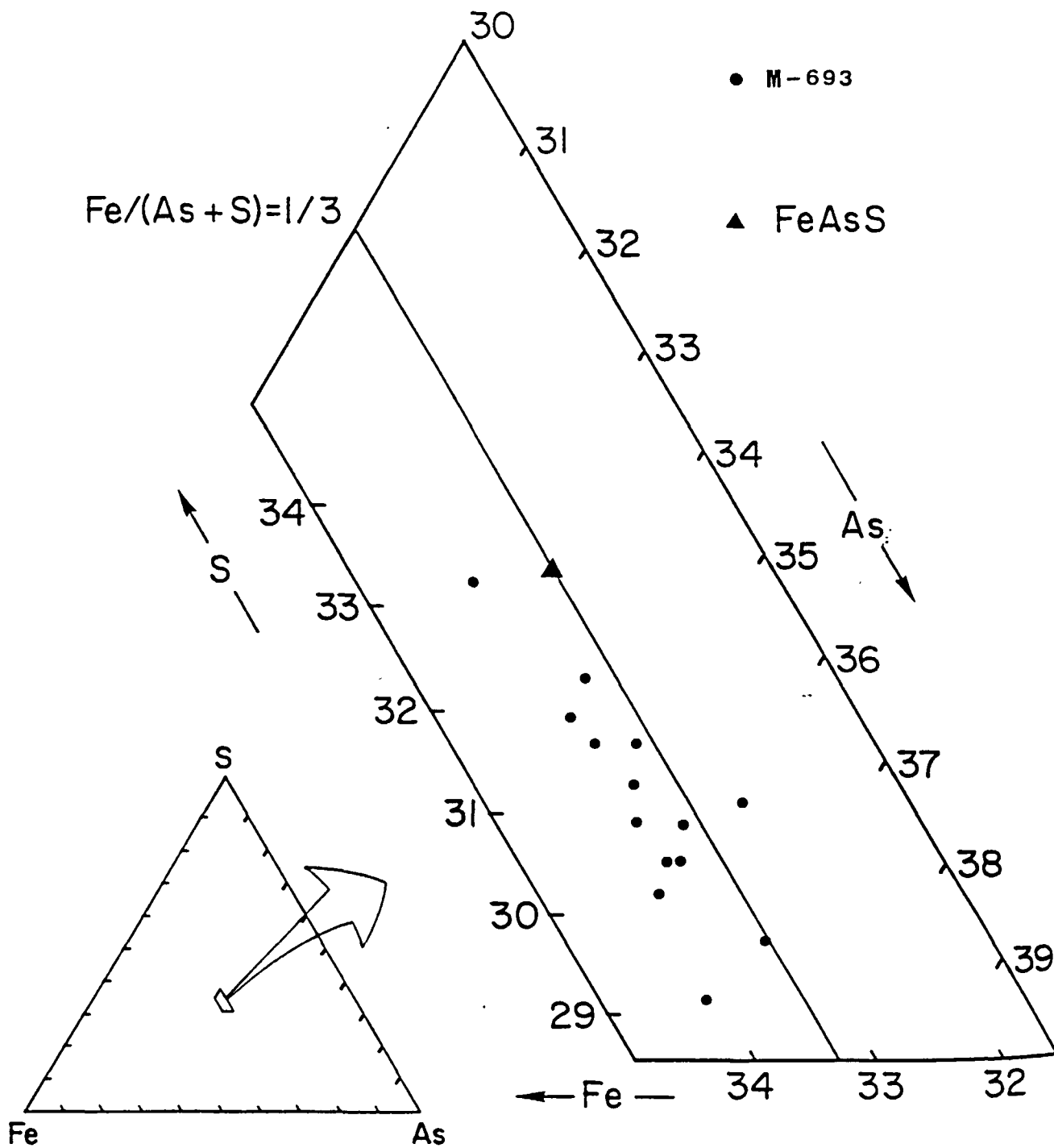


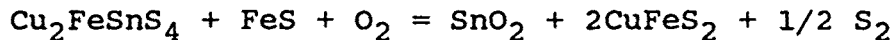
Fig. 9.1.4.- Diagrama triangular As-S-Fe on es mostra la composició de les arsenopirites de la mineralització M-693.

donada pel geotermòmetre de l'arsenopirita. Shimizu i Shikazono (1985) troben una bona correlació entre les dades de les inclusions fluides i les del geotermòmetre esfalerita/estannita per diferents dipòsits del Japó. Tots els dipòsits estudiats per aquests autors, donen temperatures compreses entre 250 i 350 °C, cal remarcar que la correl·lació del geotermòmetre amb les inclusions fluides es a nivell de temperatura d'homogenització, sense considerar correccions de pressió.

La gran diferència de temperatures que troben des de l'associació de l'arsenopirita 450-550 °C, fins a l'associació polimetàl·lica 275-325, és excessiva per la qual cosa creiem que el geotermòmetre estannita-esfalerita no està calibrat per una gama prou ampla i amb temperatures de referència prou ben establertes.

9.1.2.3.- LA PARAGENESI ESTANNITA + CALCOPIRITA + PIRROTINA.

D'altra banda l'associació estable d'estannita + pirrotina + calcopirita (Fig. 9.1.6), limita les condicions de f_{O_2} i f_{S_2} mitjançant la reacció (Paterson et al, 1981):



La coexistència de cassiterita + calcopirita + pirrotina, es estable sols a temperatures aproximadament inferiors a 400 °C, mentre que a temperatures superiors la paragènesi resultant en equilibri amb pirrotina es estannita-calcopirita (Fig 9.1.7). Per tant la paragènesi observada en aquesta mineralització és congruent amb la temperatura donada pel geotermòmetre de l'arsenopirita. D'aquesta manera la f_{O_2} mínima d'aquesta mineralització es de -27.

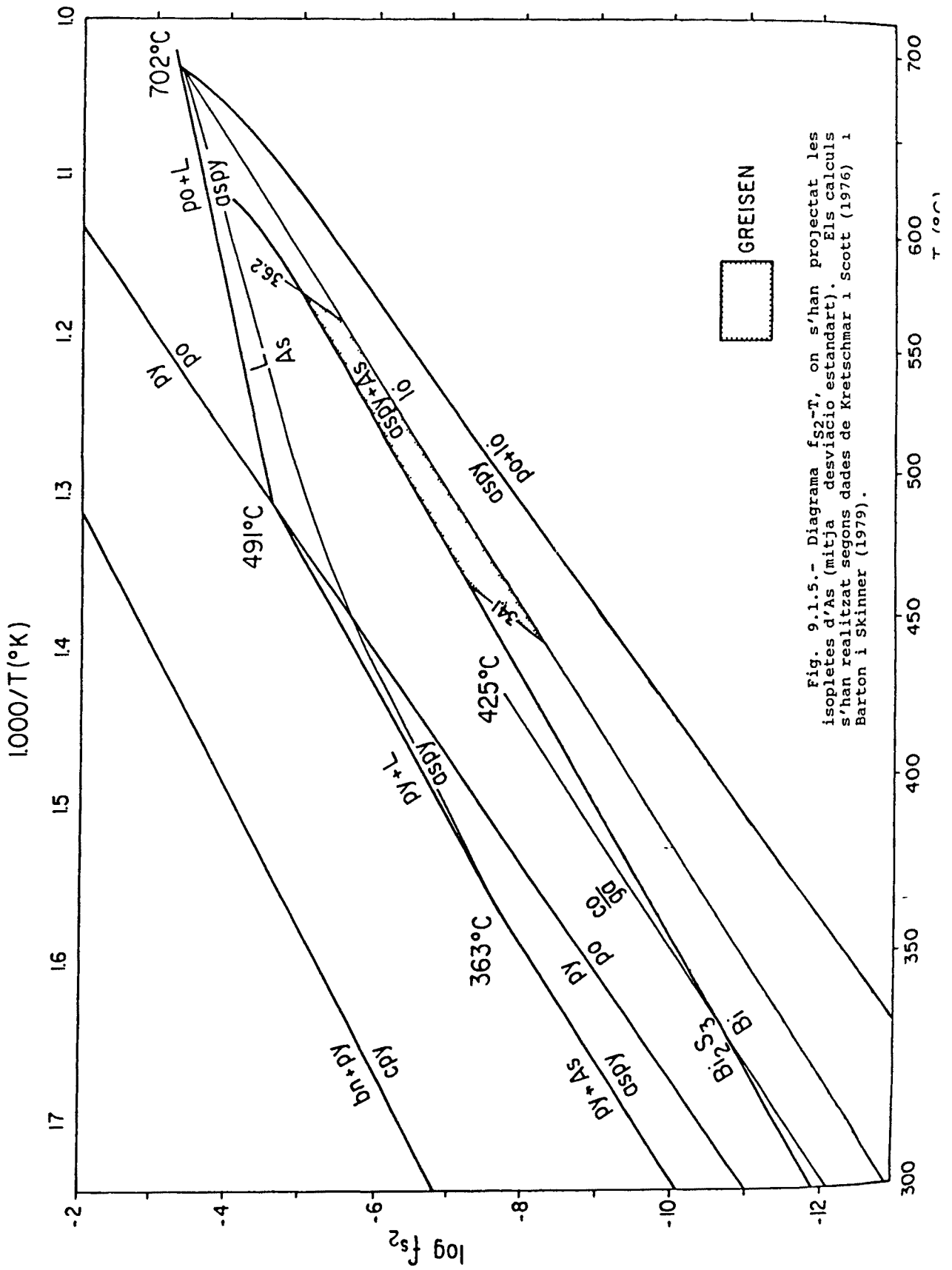


Fig. 9.1.5.- Diagrama fs_2 -T, on s'han projectat les isopletes d'As (mitja desviació estandard). Els calculs s'han realitzat segons dades de Kretschmar i Scott (1976) i Barton i Skinner (1979).

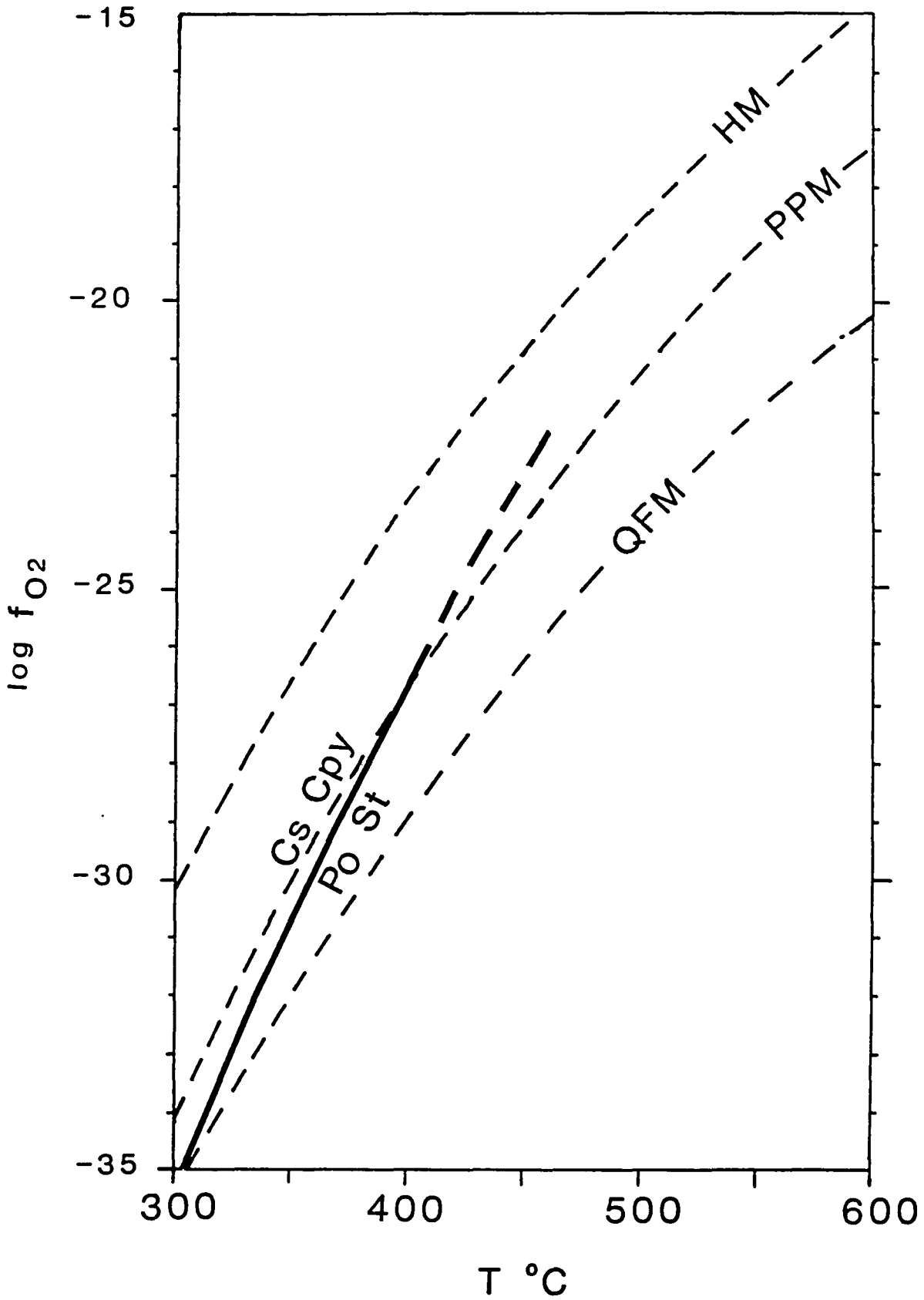


Fig. 9.1.7.- Diagrama f_{O_2} - T , mostrant el camp d'estabilitat de la paragenesis Cpy+St+Po.

9.1.2.4.- EL pH DE LA SOLUCIO MINERALITZANT.

El pH del fluid mineralitzant, es controlat per l'associació de feldspat potàssic i moscovita. D'aquesta manera a partir de les dades de Montoya i Henley (1975), hom pot deduir un pH de la solució mineralitzant proper a 5.

9.1.3.- RELACIO AMB ELS SKARNS ESTUDIATS.

Aquesta mineralització presenta unes característiques mineralògiques semblants a les mostrades pels skarns en els estadis lligats a la deposició dels sulfurs. Recordem que a la majoria dels skarns estudiats (arsenopirita, pirrotina, hedenbergita i mixtes) els sulfurs van acompanyats d'una intensa muscovitització i albitització del granit. Les condicions de f_{S_2} de la solució mineralitzant també són molt semblants a les dels skarns estudiats, estan limitades entre löllingita i bismutina. Per tant aquesta albitita podria correspondre al resultat de la circulació de la solució hidrotermal portadora de la mineralització sulfurada dels skarns. Altres autors, ja han remarcat el possible lligam entre skarns i algunes episienites (albitites) properes a aquests, com es el cas dels skarns dels Sistema Central Espanyol (Tornos i Casquet, 1985). A part de l'interès econòmic que puguin tenir aquestes mineralitzacions per si mateixes, tenen també un interès indirectes com indicadores del pas de fluids portadors de metalls a través del granit. La presència d'aquest tipus de mineralitzacions indicara la possible presència de skarns mineralitzats en l'àrea.

9.2. MINERALITZACIONS D'As-Au-Sn-Cu I DE Cu EN SUPERFÍCIES DE FALLA.

Han estat trobades dues tipologies de mineralitzacions associades a superfícies de falla, una mineralitzada en Cu i una altra en Au-Sn-As. La primera sol situar-se a l'interior del granit o prop del contacte d'aquest amb els materials devonians, la segona es troba en el granit prop del contacte amb els materials pre-caradocians.

9.2.1.- BANDES DE CISALLA MINERALITZADES EN Cu.

Han estat trobades diverses mineralitzacions d'aquest tipus a l'àrea estudiada (M-716, pont d'ardaix, M-209, M-237, M-281, M-3, M-293, M-297, M-316, M-383, M-384, M-716), (Fig. 9.2.1). Generalment són mineralitzacions amb poc interès econòmic per la petita entitat dels filons (< 4t).

Aquestes mineralitzacions es situen principalment a l'interior del cos granític, i localment en els materials devonians. Consisteixen en filons de quars i/o calcita associats a fractures, principalment, de direcció NE-SO, excepte la M-393. Els filons presenten gruixos centimètrics a mètrics amb una continuïtat mètrica a decamètrica. Els indicis de menor entitat sovint consisteixen en disseminacions de calcopirita associades a una esquistositat de fractura que clorititza la granodiorita.

A continuació solament descriurem la mineralització M-716 ja que la majoria de les altres presenten grans similituds amb aquesta.

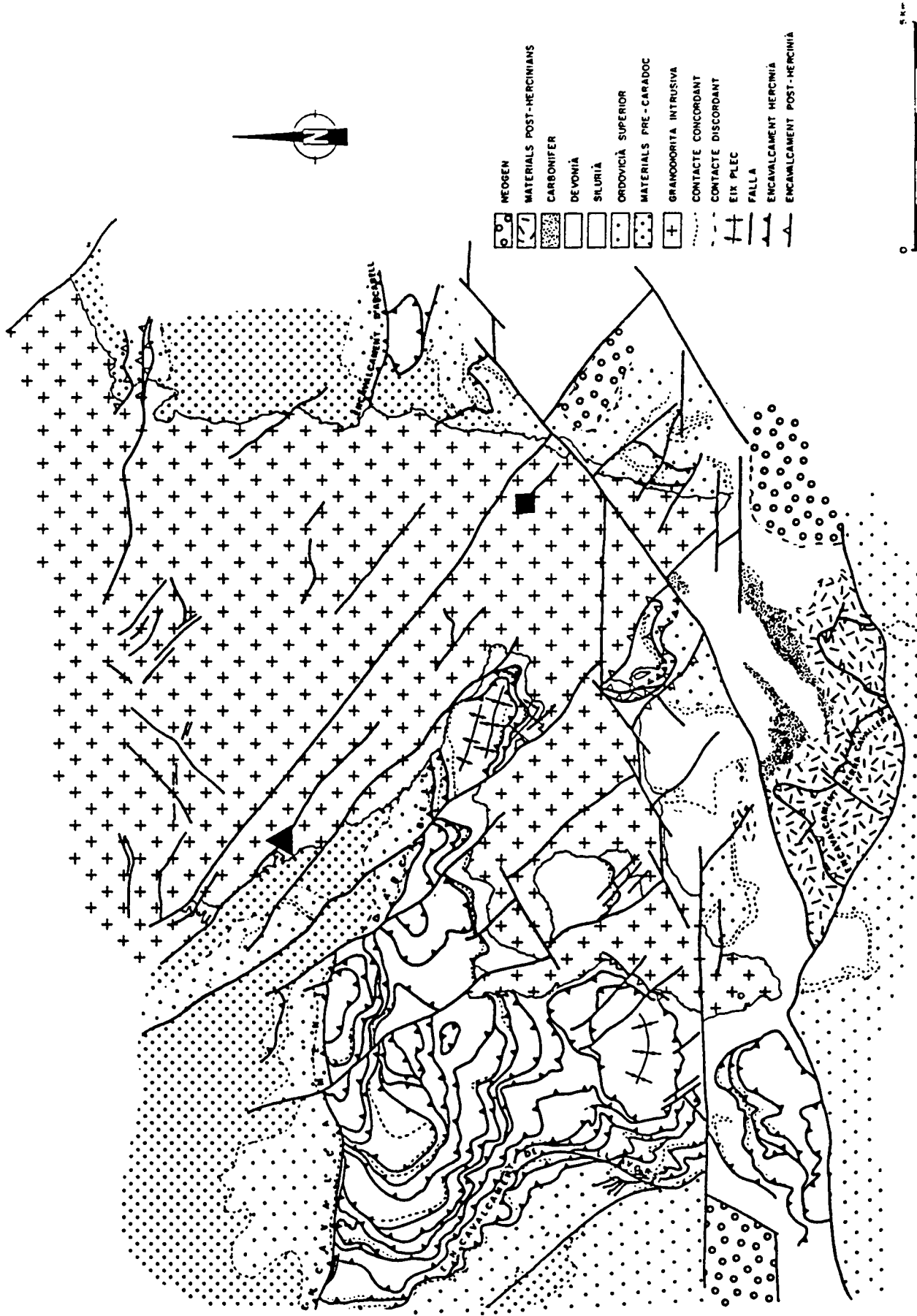


Fig. 9.2.1.- Situació de les diferents

Sobre aquest indicatiu antigament es va realitzar una campanya d'exploració, amb la realització d'una trinchera i una galeria.

La mineralització consisteix en filons de quars de direcció NE-SO amb cabussament variables (90 a 45 NE). El filó que aflora en superfície té una potència mètrica i es molt vertical.litzat, mentre que els filons que afloren a la galeria d'exploració presenten cabussaments cap el NE i una potència d'ordre decimètric (Fig. 9.2.2). La bona exposició d'aquests filons a la galeria, permet observar la presència d'una esquistositat de fractura associada a una intensa alteració de la granodiorita prop dels filons de quars d'abast decimètric a mètric. Aquesta alteració es manifesta per la formació principalment de montmorillonita i en menor proporció clorita. A l'inmediat dels filons l'esquistositat de fractura es tant penetrativa que dona lloc a la formació d'una farina de falla d'abast centimètric.

La mineralogia és molt simple, consisteix en la dispersió de masses mil.li a centimètriques de calcopirita a l'interior dels filons de quars. Localment la calcopirita presenta inclusions de sulfoarseniurs de Ni-Co.

9.2.2.- MINERALITZACIONS EN BANDES DE CISALLA MINERALITZADES EN As-Sn-Au.

Properament a l'àrea estudiada, en el sector de la Vall de Ribes es coneixen disseminacions d'As-Au en encavalcaments afectant els materials precaradocians, així com reconcentracions hidrotermals en superfícies d'encavalcament i fractures (Ayora i Casas, 1986). Així mateix es coneixen indicis d'As-Bi en d'altres indrets del pirineu Oriental, com en la banda de cisalla quilomètrica de la Jonquera (Ayora et al. 1988)

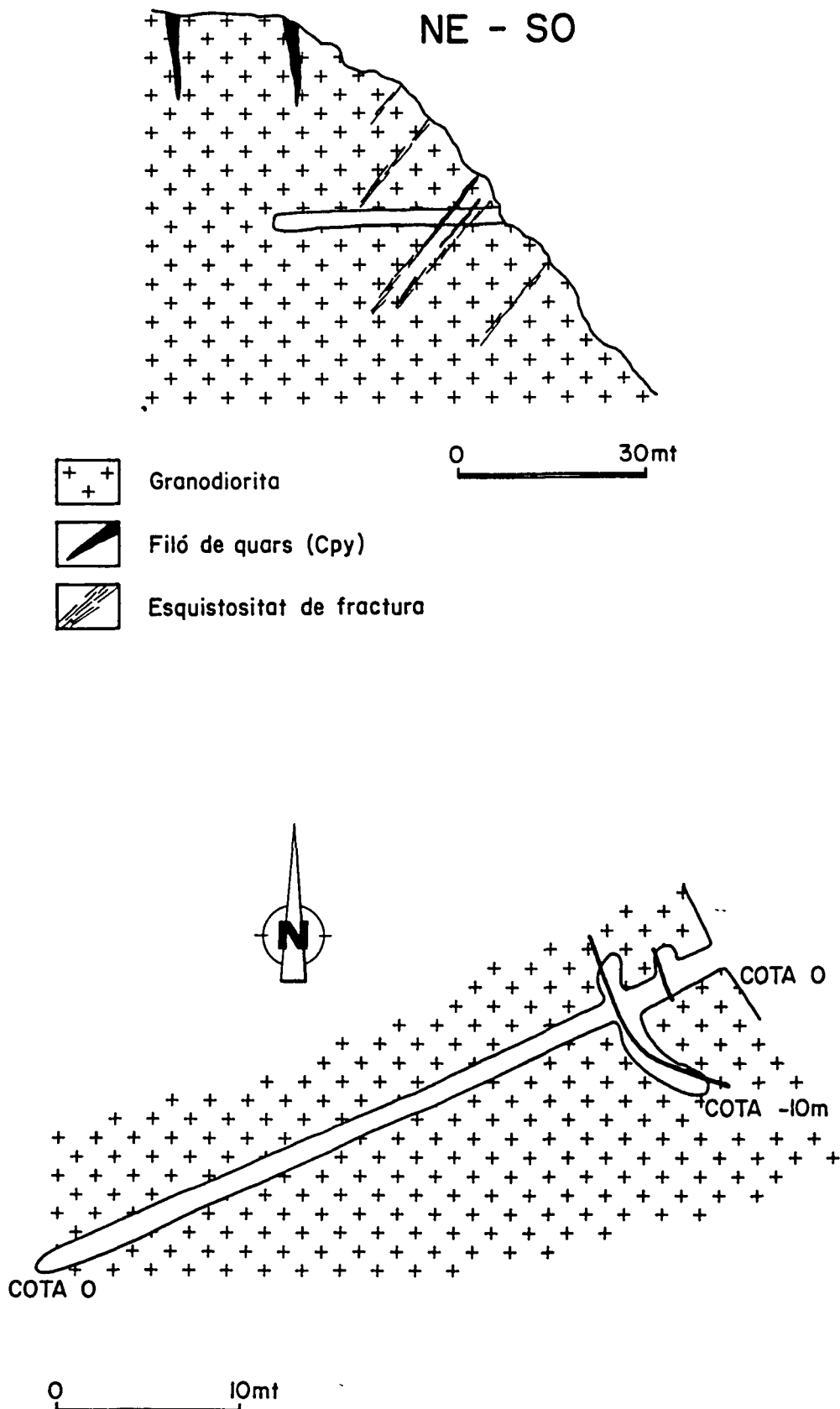


Fig. 9.2.2.- A) Tall de les rodalies de la mineralització del mas Barnoles (M-716) amb la situació de la galeria d'exploració existent. B) Cartografia de la galeria d'exploració amb la situació dels dos filons de quars existents.

Sols ha estat observada una mineralització d'aquest estil a l'àrea d'estudi, aquesta es la mineralització M-743 (Foto 9.2.1).

Aquest indici es situa al Clot de la Barra, a la Serra de la Valleta, en el contrafort oriental del pic de Monturull (Fig. 9.2.1).

La mineralització consisteix en un filó de potència decimètrica (40 cms.), de direcció N-150 i cabussament lleu (30 °) cap el NE, associat a una fractura de la mateixa direcció.

La mineralogia es constituïda per una primera paragènesi de quars - arsenopirita - pirrotina. L'arsenopirita presenta inclusions microscòpiques de calcopirita, or natiu, bismut natiu i galena. Aquesta paragènesi es reemplaçada per una paragènesi de calcopirita + cassiterita + bismut natiu + or natiu.

El quars presenta una fracturació en subgrans típica de les zones milonítiques. La granodiorita a les proximitats del filó mostra una intensa alteració caracteritzada per un sauló de color blanc (Fig. 9.2.3), deguda a la formació principalment de montmorillonita i en menor grau de clorita.

El filó es constituït per quars i arsenopirita, arribant a ser més abundant l'arsenopirita que el quars. Aquesta falla afecta la granodiorita prop del contacte intrusiu amb les pelites de edat pre-caradocianes, en una banda de fractura que inclou la mineralització i que travessa tota l'àrea d'estudi des de el costat NW (Pic de Monturull) fins l'extrem SE (Ardevòl) (Fig. 9.2.1). En el sector central d'aquesta banda es situa la mineralització de Cu M-716 descrita anteriorment. Entre ambdues mineralitzacions la granodiorita presenta una esquistositat de fractura penetrativa així com l'alteració a montmorillonita,

Mineralització d'As-Sn-Au en banda de cisalla (M-743)

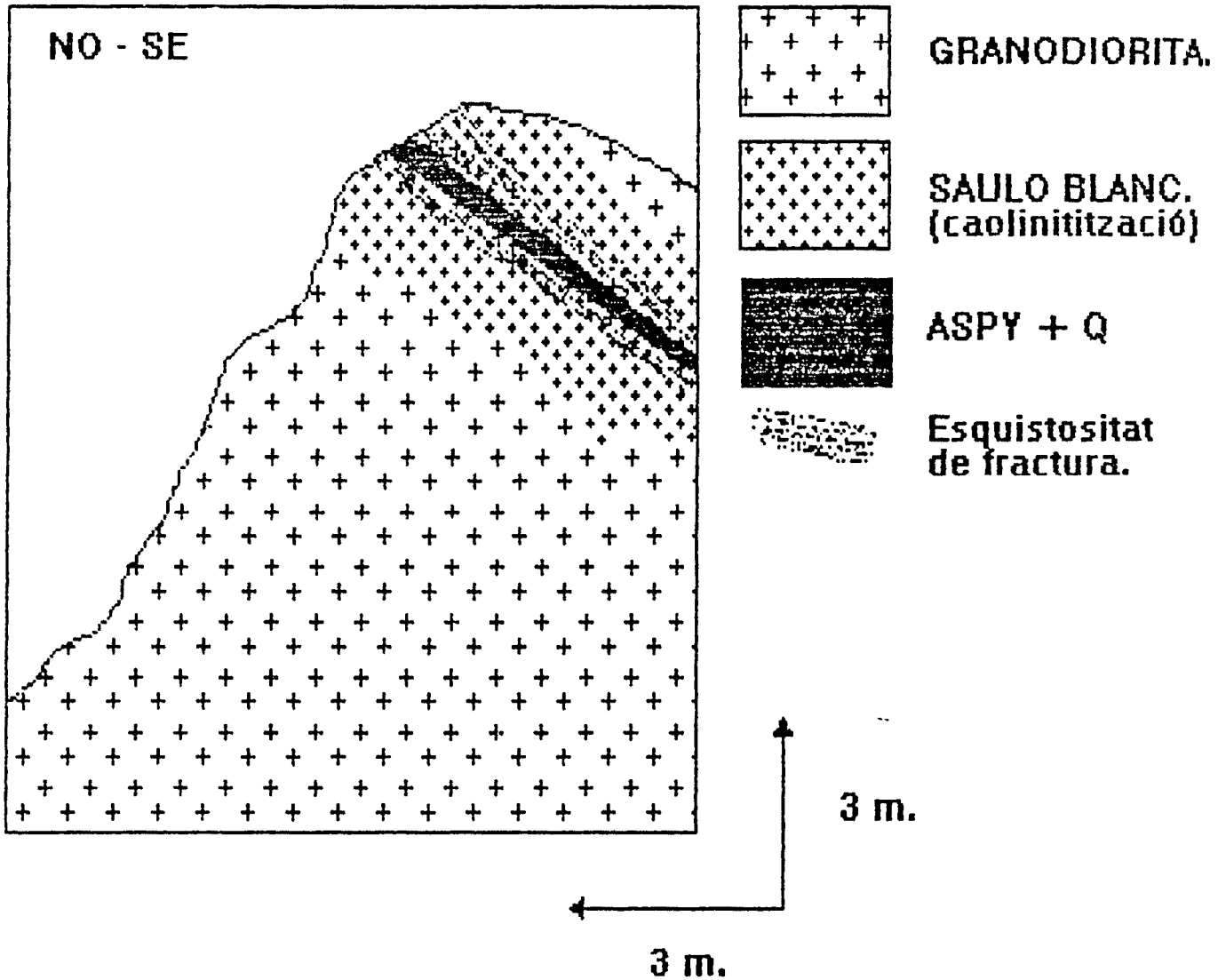


Fig. 9.2.3.- Tall geològic de la mineralització d'As-Sn-Au (M-743), on es pot observar l'intensa alteració del granit a sauló de color blanc.

localment es troben altres filons de quars. L'anàlisi d'or d'aquest saulo blanc mostra continguts molt baixos en or (<0.01 ppm).

La presència de cassiterita als Pirineus, ha estat posada de manifest recentment per Melgarejo et al (1988) en mineralitzacions lligades a pegmatites del Cap de Creus. Aquesta es la primera cita de la presència de cassiterita als pirineus Centrals, i concretament en mineralitzacions en fractures. Fet que confereix una importància econòmica a aquest tipus de mineralització, ja que les anàlisis de la mineralització M-743 són properes al 1% de Sn i a 1 ppm d'Au.

9.2.3.- CONDICIONS DE FORMACIO.

S'ha analitzat l'arsenopirita d'aquesta mineralització, amb les mateixes condicions que hem vist en els skarns. L'arsenopirita no mostra continguts apreciables de Co, Ni, Cu o Sb, llur contingut en Fe és dins la variació 33 p 1% atòmic descrita generalment per aquest mineral (Kretschmar i Scott, 1976). A la Figura 9.2.4 pot observar-se la projecció de les anàlisis en un diagrama As-S-Fe.

Com ja em vist en el capítol 8.6 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 del sofre (Kretschmar i Scott, 1976). Les isopletes d'As atòmic (mitja p desviació estandard) de l'arsenopirita d'aquest índex han estat projectades en un diagrama $\log f_{S_2} - T$ (Fig. 9.2.5). En aquest hom pot observar que la temperatura de formació és de 450 p 25 °C. El camp d'estabilitat de l'arsenopirita ve limitat per l'absència de löellingita i bismutina.

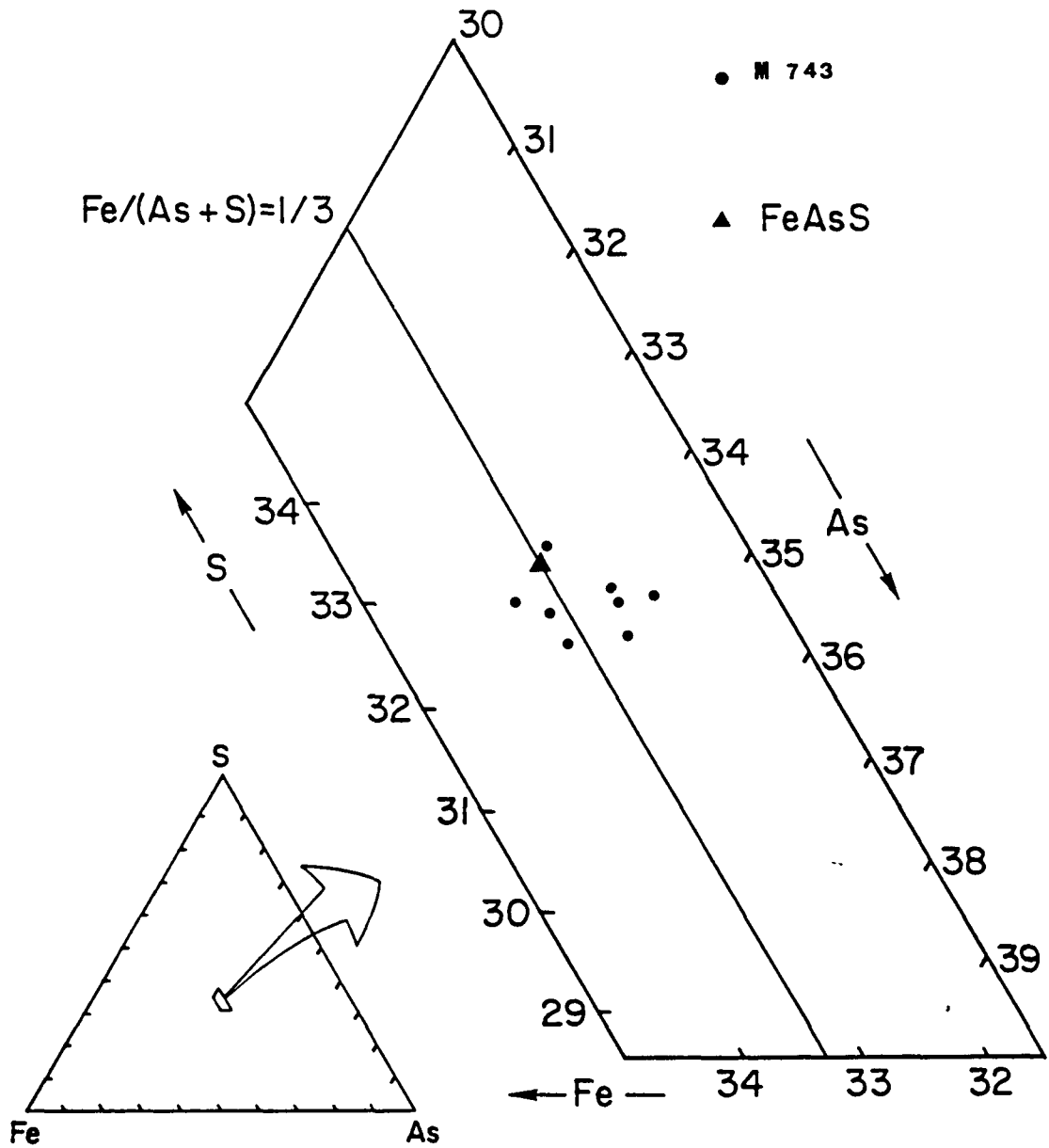


Fig. 9.2.4.- Projecció de les anàlisis de les arsenopirites de la mineralització M-743, en un diagrama As-S-Fe atòmic.

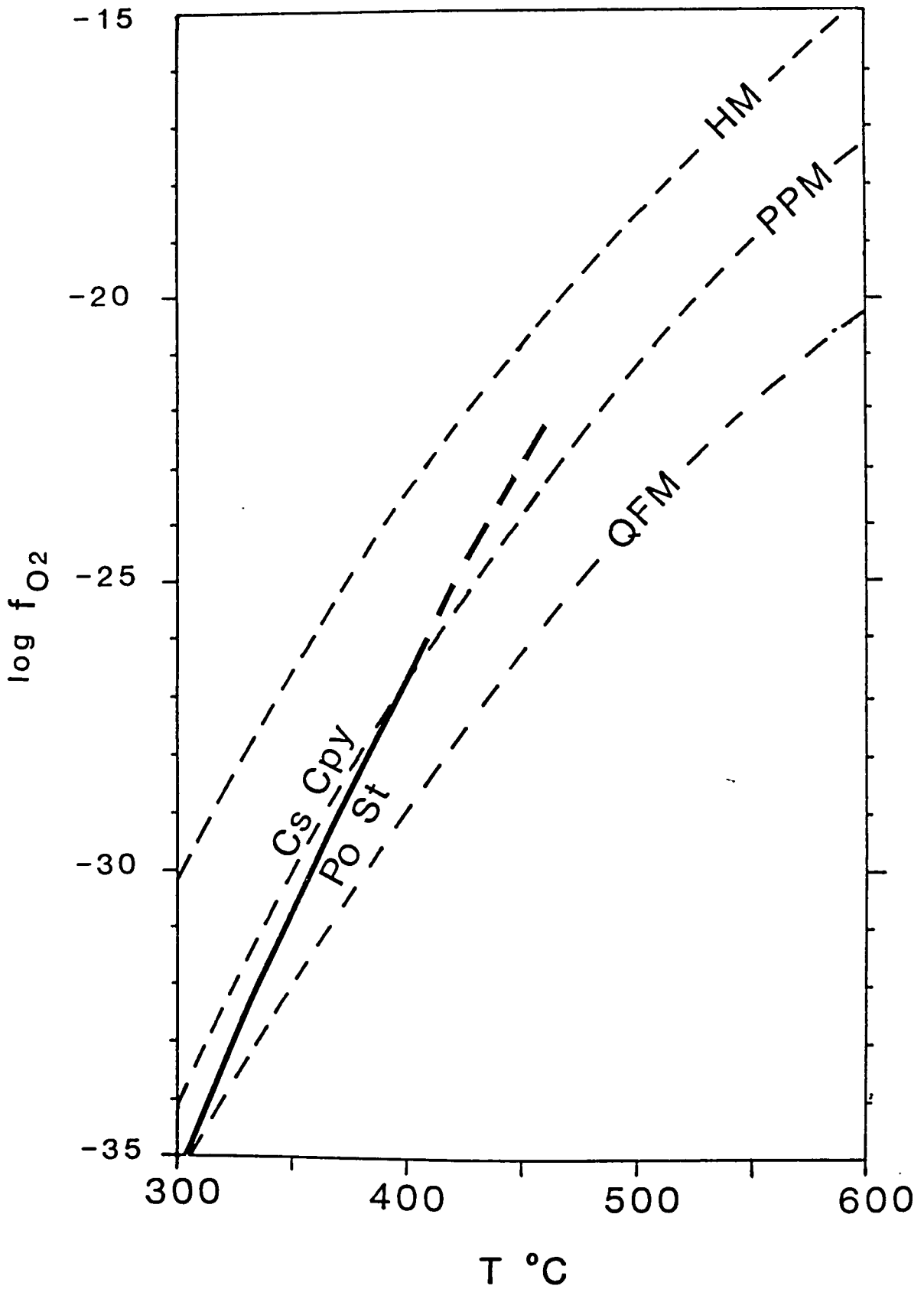


Fig. 9.2.6.- Diagrama f_{O_2} - T , on es mostra el camp d'estabilitat de la paragènesis Cpy + St + Po.

En el diagrama $\log f_{O_2}$ -T (Fig. 9.2.6) hom pot observar, tal com ja hem esmentat en capítol 8.7), que el camp d'estabilitat de la paragènesis calcopirita-cassiterita en presència de pirrotina es limitada a temperatures inferiors als 400 °C.

9.2.4.- CONCLUSIONS.

Les mineralitzacions associades a superfícies de falla, es troben associades principalment a fractures NW-SE. Generalment són filons de quars mineralitzats en Cu, però quan afecten materials precaradocians poden estar mineralitzats en As-Sn-Au.

La mineralització tingué lloc a temperatures properes als 450 °C i fugacitats de sofre compreses entre l'equilibri bismut natiu-bismutina i löllingita-arsenopirita. La paragènesi de calcopirita + bismut + or + galena tingué lloc a temperatures aproximadament inferiors a 400 °C i fugacitats d'oxigen compreses entre cassiterita-calcopirita i pirrotina-magnetita ($\log f_{O_2}$ proper a -27).

Aquests paràmetres geoquímics són semblants, encara que no exactament iguals, als obtinguts per al camp filonià de la Vall de Ribes, encaixant també en els materials precaradocians (Ayora et al., 1989) i als obtinguts per la banda de cisalla de la Jonquera, encaixant en la granodiorita (Ayora et al., 1988).

9.3.- LES MINERALITZACIONS DE SCHEELITA EN DIACLASIS INTRAGRANITIQUES.

9.3.1.- SITUACIO I DISTRIBUCIO.

Han estat trobades diverses mineralitzacions d'aquest tipus a l'àrea, entre les que destaquen les de la zona de Lles, Mas Barnoles, Viliella, Musser, Aristot, Os de Civis, etc (Fig. 9.3.1). Aquestes mineralitzacions queden perfectament marcades, en el mapa d'anomalies de scheelita en els concentrats a la batea (Figs. B-1, B-2 de l'annex 2). En aquestes figures hom pot observar la distribució d'aquestes mineralitzacions a la part més externa del batolít.

9.1.2.- DESCRIPCIO MINERALOGICA I MORFOLOGICA.

Les mineralitzacions de scheelita consisteixen en fines disseminacions de scheelita sobre els plans de diàclasis del granit. Generalment els cristalls de scheelita es presenten amb un desenvolupament preferent segons la superfície de la diàclasi. Rarament associada a la scheelita es troba quars, en aquest cas la scheelita sol estar inclosa en el quars i presentar morfologies més equidimensionals (Foto 9.3.1 i 9.3.2). Localment s'observa la presència de clorita junt amb la scheelita.

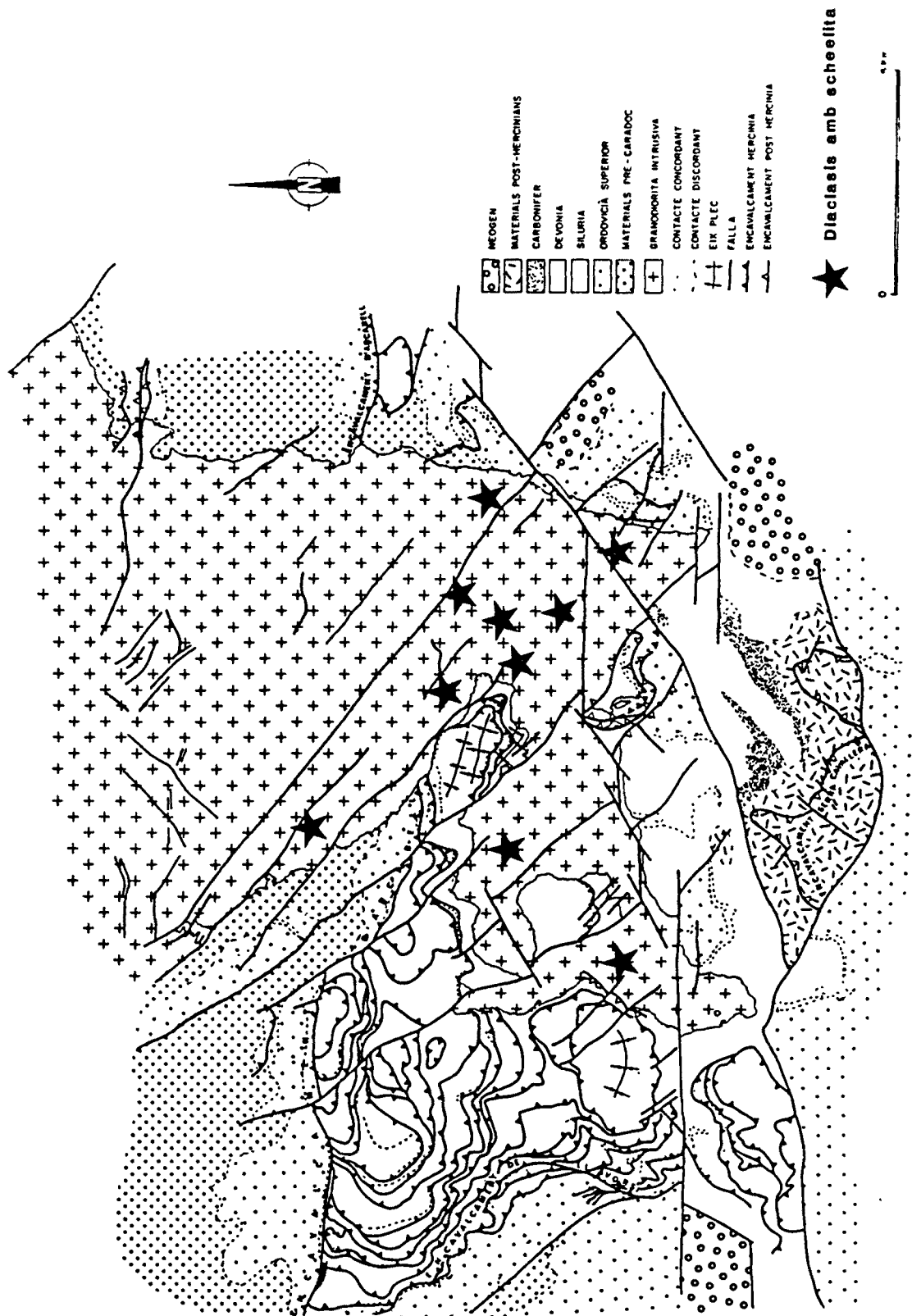


Fig. 9.3.1.- Distribució dels principals indicis de diàclasis mineralitzades en scheelita de l'àrea estudiada.

9.4.- MINERALITZACIONS ESTRATOLLIGADES AL TRANSIT SILURIA-DEVONIA.

Han estat trobades dues mineralitzacions d'aquest estil a l'àrea (M-18, M-568). Aquestes mineralitzacions sempre es situen en el transit silurià-devonià, generalment la mineralització es troba concentrada a les charneres dels plecs. El poc tonatge d'aquestes mineralitzacions i el baix contingut en altres metalls base, confereix a aquestes mineralitzacions un interes econòmic molt baix.

La mineralització M-18, es situa en el sector del Roc de l'aliga (Fig. 9.4.2). Aquesta consisteix en dues masses de pirrotina concentrades a les charneres dels plecs (Fig. 9.4.3). La mineralogia metal·lica es constituïda per pirrotina massissa, aquesta presenta localment inclusions de calcopirita i esfalerita. El metamorfisme de contacte ha recristal·litzat la mineralització donant punts triples entre els diferents cristalls de pirrotina.

S'ha analitzat la composició isotòpica d'una pirrotina d'aquesta mineralització, amb les condicions esmentades al capítol 8.1. Aquesta presenta un valor molt pesant proper a + 12 per mil. Més endavant al capítol 8.9 tornarem sobre aquesta qüestió.