

Las mineralizaciones de wolframio asociadas a la granodiorita de Santa Coloma (Andorra)

Tungsten-bearing ores related to the Santa Coloma granodiorite (Andorra)

M.R. Espinola (*), A. Soler (*), D. Arcos (*)

(*) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona. C/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.

ABSTRACT

The late Hercynian Santa Coloma granodiorite intruded Paleozoic metasediments of upper Ordovician to Devonian age. Several forms of tungsten-bearing ores are found associated to the Santa Coloma granodiorite in the Central Pyrenees: veins, filled joints and skarns. Fluid inclusion study in quartz crystals from veins suggests that the mineralising fluid was a polysaline brine (22 wt% NaCl eq.) which was trapped at 360 ± 30 °C and 2.5 ± 0.3 kbar, even the first mineralizing stage could be formed at higher temperatures (up to 500°C). Preliminary data of $\delta^{34}\text{S}$ of sulphides from skarn and vein mineralizations show values near $5 \pm 1\%$ suggesting a sulphur of magmatic origin.

Key words: tungsten, scheelite, Hercynian, vein, skarn, Pyrenees.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1586-1589

ISSN: 0213683X

Introducción

El Orógeno Hercínico que aflora en la zona axial de los Pirineos, presenta diversas mineralizaciones de wolframio que se pueden agrupar en cuatro categorías: 1) preconcentraciones en los materiales Cambro-Ordovícicos, caso del Valle de Ribes (Ayora y Casas, 1986) que son reconcentradas durante el metamorfismo regional Hercínico en los rods de cuarzo (Ayora *et al.*, 1993); 2) filones secantes a la foliación dominante Hercínica (Vall de Ribes), localmente encajados en cuerpos graníticos (presente trabajo), 3) mineralizaciones tipo skarn, que constituyen los depósitos económicamente más importantes, alguno de los cuales ha sido objeto de explotación durante los años 80, como es el caso del skarn de Salau (Soler, 1977; Fonteilles *et al.*, 1989), mientras que otros no han llegado a ser beneficiados económicamente como el skarn de Costabona (Guy, 1979; Guy 1988), y los skarns asociados a las granodioritas de Andorra (Soler, 1990; Soler *et al.*, 1990), de la Maladeta (Delgado *et al.*, 1993a) y de Marimanya (Palau *et al.*, 1995); 4) mineralizaciones de scheelita asociadas a diaclasas intragraníticas como ocurre en la granodiorita de Andorra (Soler 1990).

Geología

Las mineralizaciones estudiadas, están asociadas a la granodiorita de Santa Coloma, la cual está situada en la zona axial del Pirineo Central, entre las localidades de Os de Civís

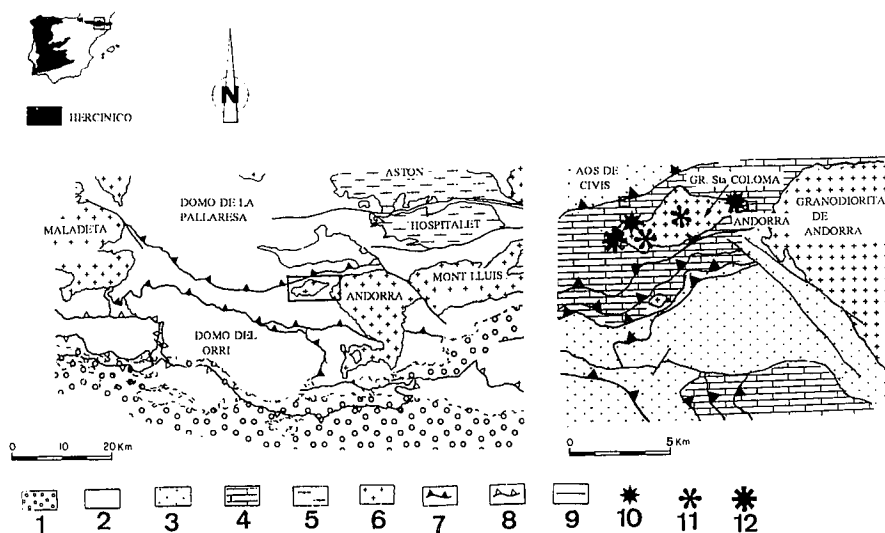


Fig. 1.- Esquema geológico de los Pirineos Centrales mostrando el área estudiada, según Casas *et al.* (1990) y Poblet (1991) modificado. 1) Rocas post-hercynicas, 2) Rocas pre-hercynicas, 3) Cambro-Ordovícico-Ordovícico superior, 4) Silúrico-Devónico-Carbonífero pre-Hercínico, 5) Gneises, 6) Granitos intrusivos 7) cabalgamientos alpinos, 8) cabalgamientos alpinos, 9) fallas, 10) filones, 11) relleno de diaclasas intragraníticas y 12) skarns.

Fig. 1.- Geological map of Central Pyrenees showing the studied area, after Casas *et al.* (1990) and Poblet (1991) modified. 1) Post-Hercynian rocks, 2) pre-Hercynian rocks, 3) Cambro-Ordovician to upper Ordovician, 4) Silurian-Devonian-Carboniferous, 5) Gneiss, 6) intrusive granites, 7) Hercynian thrusts, 8) Alpine thrusts, 9) faults, 10) veins, 11) filled joints, 12) skarns.

en Lleida y Andorra la Vella en Andorra (Fig. 1). La granodiorita de Santa Coloma corresponde a un pequeño stock granodiorítico de 11 km² de extensión y elongado en dirección E-W. Los materiales de la zona estudiada están constituidos por metasedimentos Paleozoicos deformados por la orogenia Hercínica,

y que posteriormente fueron intruidos por la granodiorita de Santa Coloma, de edad claramente tardihercínica. Los materiales de edad comprendida entre el pre-Caradociense y el Devónico son mayoritariamente siliciclásticos

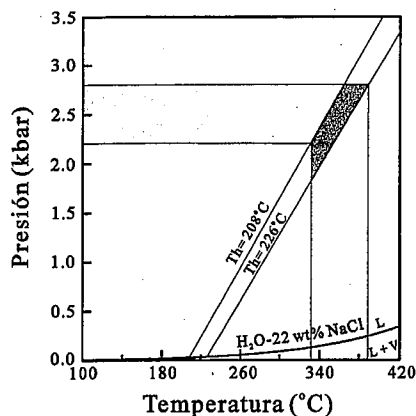


Fig. 2.- Diagrama P-T donde se muestra las isocoras de las inclusiones fluidas estudiadas en los filones de cuarzo, calculadas a partir de la ecuación de estado de Brown y Lamb (1989). La intersección del rango de presiones con las isocoras determina una temperatura de atrapado de $360 \pm 30^\circ\text{C}$.

Fig. 2.- P-T diagram where are plotted the isochores for the studied fluid inclusions from quartz veins calculated using the equation of state from Brown & Lamb (1989). The intersection of pressure range with the isochores indicates a trapping temperatures of $360 \pm 30^\circ\text{C}$.

cos, mientras que los del Devónico inferior y medio son principalmente carbonatados, pasando gradualmente a los siliciclásticos del Devónico superior.

La estructura de la zona es el resultado de una tectónica polifásica con la formación de diferentes generaciones de pliegues y cabalgamientos (Poblet, 1987; Casas y Poblet, 1989). Los pliegues pueden agruparse en tres episodios (Casas *et al.*, 1990): a) un episodio precoz, previo a la foliación dominante, con sustituido por pliegues apretados no relacionados con la formación de foliación; b) el episodio de plegamiento principal, que se caracteriza por pliegues apretados a isoclinales, de dirección ESE-WNW, con el desarrollo de una foliación de plano axial vergente al norte, que corresponde a la foliación dominante Hercínic. c) un episodio tardío con la formación de pliegues concéntricos, kink bands o chevrons, que se superpone a la foliación dominante. Localmente tiene lugar el desarrollo de una crenulación de plano axial. Estos pliegues son cortados por cabalgamientos Hercínicos en láminas de dirección E-W, los cuales, a su vez, son cortados por cabalgamientos fuera de secuencia más tardíos, también de dirección E-W (Casas *et al.*, 1990). El metamorfismo regional Hercínico del sector es de grado bajo (clorita + moscovita).

La intrusión de la granodiorita de Santa Coloma origina una pequeña aureola de metamorfismo de contacto que oblitera la microestructura regional. Este da lugar a la neo-

formación de calcosilicatos (vesubianita, granates de la serie de la grandita, dióxido, etc.) sobre las rocas carbonatadas, y de almandino, biotita, plagioclasa, cordierita en las rocas metapelíticas. Se han estimado las condiciones de intrusión de la granodiorita de Santa Coloma en 550°C y $2,5 \pm 0,3$ kbar a partir del geotermómetro granate-biotita (Ferry y Spear, 1978) y del geobarómetro granate-plagioclasa (Newton y Haselton, 1981). Estas condiciones de presión y temperatura están en consonancia con las obtenidas por Soler (1990) en la granodiorita de Andorra ($550 - 600^\circ\text{C}$ y $2-2,5$ kbar) que constituye la continuación oriental de la granodiorita de Santa Coloma (Fig. 1). También éstas son coherentes con las encontradas por Delgado *et al.*, (1993b), para la intrusión de la granodiorita de la Maladeta ($2-2,7$ kbar y $600-650^\circ\text{C}$) que está situada 40 km al oeste de la granodiorita de Santa Coloma. En la misma unidad tectónica, pero para tiempos Hercínicos preintrusivos (postfoliación dominante y pre láminas cabalgantes), Arcos *et al.*, (1991) acotan unas condiciones de $P=2-2,5$ kbar en la cercana area del Valle del Conflent, a partir del estudio de filones en zonas de cizalla Hercínicas. Ello parece indicar que a partir de los estadios postfoliación hercínica dominante y hasta la intrusión de los granitos tardi-hercínicos, no se producen cambios importantes en la presión. Esta observación está de acuerdo con las observaciones de Soler *et al.*, (1996).

La intrusión de Santa Coloma, se encuentra asociada al granito (s.l.) de Andorra y presenta al igual que ésta un conjunto de rocas hipoabisales (pórfidos granodioríticos, lamprófidios de Zwart (1965)) que se encajan tanto en el propio granito como en las rocas encajantes de éste. Estos diques cortan a todas las estructuras Hercínicas (foliación dominante, pliegues y cabalgamientos). La granodiorita de Andorra, al igual que el resto de granitos Pirenaicos (Autran, 1980), define una típica asociación alúmino-cafémica con características generales de tipo calcoalcalino, y una ligera tendencia hacia tipos subalcalinos (Soler y Enrique, 1989). La edad de la intrusión fue estimada por Vitrac-Michard y Allegre (1975) en 275 M.a., a partir de datos isotópicos de Rb/Sr ($\lambda=1,39 \times 10^{-10}$ año⁻¹), aunque trabajos más recientes a partir de isótopos de U/Pb en titanitas (Romer y Soler, 1995), han puesto de manifiesto una edad más antigua de este granito (305 ± 3 M.a.).

Mineralizaciones

En la zona estudiada se han encontrado tres tipos diferentes de mineralizaciones asociadas al granito de Santa Coloma: filones, diaclasas intragraníticas y skarns.

Filones: Los filones encajan tanto en la

granodiorita, como en la roca regional, pero siempre en las proximidades del contacto de la intrusión. Cuando encajan en las metapelitas regionales, estos filones cortan a la foliación dominante Hercínic. La potencia de éstos es muy variable, incluso en un mismo filón, oscilando entre 1 y 50 cm. La mineralogía esta constituida por cuarzo, calcita, clorita, albita, zoisita, tremolita, epidota, scheelita y sulfuros. Cuando encajan en la granodiorita, producen una cloritización de las biotitas y una alteración sericitica de las plagioclasas que afecta a las composiciones intermedias a anortíticas del centro de los cristales, dejando inalterada la envuelta más externa de composición albitica. Si bien la presencia de sulfuros es local, hay que destacar la presencia, en la localidad de Andorra la Vella, de filones mineralizados en scheelita, arsenopirita, lollingita, pirrotina, pirita, calcopirita, esfalerita, bismuto nativo, siendo estas mineralizaciones estudiadas las que presentan mayor ley en W.

Diaclasas intragraníticas: Las diaclasas intragraníticas, muestran una apertura inferior a un milímetro y se encuentran parcialmente selladas por feldespatos potásico y mineralizadas con scheelita, la cual se presenta en forma de pequeños granos de tamaño milimétrico. El hecho de que estas diaclasas mineralizadas afecten a las rocas hipoabisales, indica que su edad es posterior a la de estas rocas. A simple vista, no presentan ninguna característica distintiva respecto a otras diaclasas intragraníticas no mineralizadas, siendo únicamente reconocibles bajo la observación con luz ultravioleta de onda corta, al presentar la scheelita su típica fluorescencia de color blanco-azulado.

Skarns: Este tipo de mineralizaciones está relacionado con la intrusión de Sta Coloma, desarrollándose en el contacto entre la granodiorita y los carbonatos Devónicos. Estos skarns presentan el desarrollo del clásico estadio progradante caracterizado principalmente por granates grandíticos, vesubianita y clinopiroxeno entre otros. Este primer estadio es reemplazado por una asociación de epidota-tremolita-calcita retrógrada, a la que se asocia la mineralización de wolframio. Localmente, alguna de estas mineralizaciones muestra un desarrollo importante de las paragénesis de retrogradación con la aparición de masas de pirrotina con pequeñas cantidades de calcopirita y scheelita. Estos skarns son comparables a los de pirrotina descritos por Soler *et al.*, (1990) en la granodiorita de Andorra, si bien éstos no presentan mineralización en W.

Condiciones de formación

Inclusiones fluidas: Se ha realizado un estudio de las inclusiones fluidas atrapadas en

los cristales de cuarzo de los filones. Estas inclusiones fluidas se encuentran distribuidas de manera dispersa en el interior de los cristales de cuarzo, si bien, en algunas ocasiones se han observado agrupaciones de inclusiones paralelamente a las caras de los cristales, lo que sugiere su origen primario. La morfología de estas inclusiones es ligeramente irregular con tendencia a formar cristales negativos, y su tamaño oscila entre 5 y 30 μm , aunque en algunas ocasiones pueden encontrarse inclusiones de mayor tamaño. A temperatura ambiente, la composición de estas inclusiones es bifásica, constituida por una solución acuosa y una burbuja de vapor.

El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas ha sido llevado a cabo con una platina calentable-enfriable de tipo Linkam THMS 600. Las temperaturas eutécticas inferiores a -40°C evidencian que se trata de un fluido en el que se encuentran otras sales disueltas distintas de NaCl, tales como CaCl_2 o KCl. Por otra parte las temperaturas de fusión de hielo entre $-17,7$ y $-21,1^\circ\text{C}$, con una media de $-19,9 \pm 1,7^\circ\text{C}$, equivale a una salinidad aproximada de 22% en peso equivalente de NaCl; mientras que las temperaturas de homogenización se producen entre 197 y 233°C a líquido, con una media de $217 \pm 9^\circ\text{C}$. Para la composición determinada en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, se ha determinado una densidad de $1.010 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ para este fluido según la ecuación de estado de Brown y Lamb (1989), lo cual nos permite construir dos isocoras para el rango de densidades comprendido por la desviación standard, las cuales hemos representado en la Figura 2. Considerando que la presión de fluidos es similar a la litostática, y siendo ésta de $2,5 \pm 0,3 \text{ kbar}$, tal y como ya hemos determinado anteriormente, se ha podido calcular una temperatura de atrape para las inclusiones fluidas de $360 \pm 30^\circ\text{C}$ al intersectar el rango de presión con las isocoras calculadas para este fluido.

Geotermometría de la arsenopirita: La mineralización metálica de los filones, está constituida principalmente por arsenopirita con inclusiones de lollingita y pirrotina, scheelita, pirita, pirrotina, bismuto nativo, esfalerita y calcopirita. Los análisis de arsenopirita realizados mediante microsonda electrónica, muestran un contenido en Fe de $33,2 \pm 0,4\%$ at., dentro de los límites usuales ($33 \pm 1\%$ at.) en este mineral (Kretschmar y Scott, 1976). La arsenopirita muestra un crecimiento claro en As, desde el centro (35,5 % at. As) hasta el borde (33,0 % at. As). Considerando las inclusiones de pirrotina y lollingita en la arsenopirita, así como la

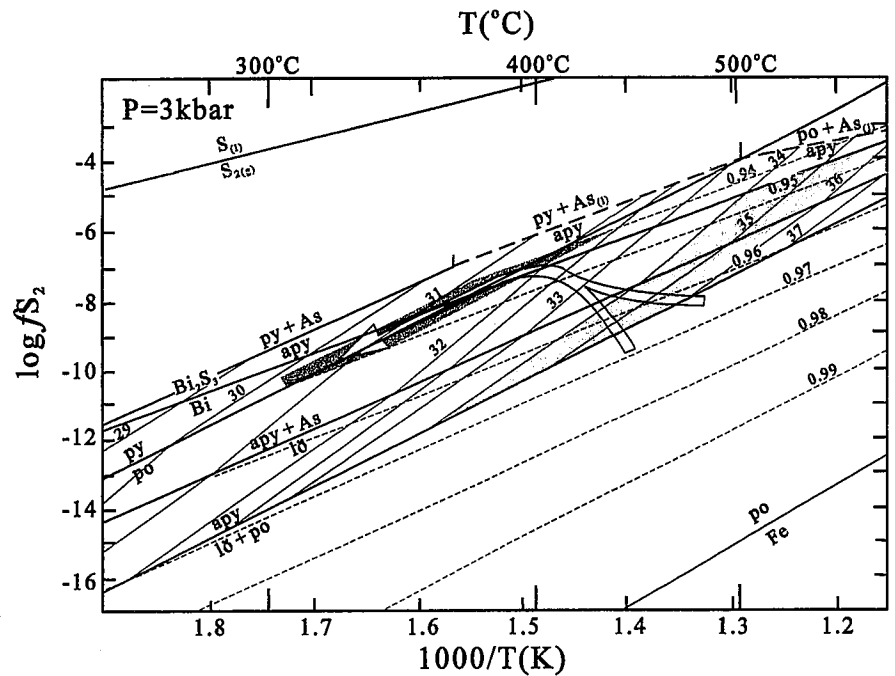


Fig. 3.- Diagrama log-fS₂-temperatura donde se han representado las isopleteras de As en la arsenopirita en % atómico, así como las isopleteras de moles de troilita (NF_eS) en la pirrotina. Se han tramado los campos correspondientes a las composiciones de las arsenopiritas analizadas, así como de las pirrotinas incluidas en la scheelita y en equilibrio con pirita. La flecha indica la posible trayectoria de evolución de la mineralización.

Fig. 3.- Temperature-fS₂ diagram showing the As isopleths in atomic % in arsenopyrite and the isopleths of troilite moles in pyrrhotite (NF_eS). Shaded areas are the compositional range of analyzed arsenopyrite, as well as pyrrhotites enclosed in scheelite in equilibrium with pyrite. The arrow shows the possible evolution path of mineralization.

presencia de bismuto nativo, la composición de la arsenopirita indica una temperatura de formación de $460 \pm 110^\circ\text{C}$ (Fig. 3). La pirrotina muestra composiciones muy variables, localmente con claros signos de reequilibrio tardío, incluso aquellas pirrotinas incluidas en arsenopirita. Localmente las pirrotinas incluidas en scheelita, con la que no pueden intercambiar Fe, muestran composiciones en estos casos de $N_{\text{FeS}} = 0,94 \pm 0,006$. Considerando que la scheelitas presentan inclusiones de pirrotina y pirita, indicando un tamponamiento de la solución por el equilibrio pirita - pirrotina, junto con la composición de estas pirrotinas, se puede deducir una evolución de las condiciones mineralizantes a temperatura decreciente y aumento brusco de la fS₂ desde el equilibrio lollingita + pirrotina + arsenopirita hasta el equilibrio pirita + pirrotina. La precipitación de pirrotina en fracturas cortando a la pirita, parece indicar una evolución posterior tamponada por el equilibrio pirita + pirrotina. La temperatura de formación deducida es congruente con la deducida a partir del estudio de inclusiones fluidas.

Isótopos estables

Datos preliminares sobre la composición isotópica del azufre de pirrotina procedente de los skarns de pirrotina y de los filones con arsenopirita-pirrotina-scheelita, muestran valores cercanos al $5 \pm 1\%$. Según Ohmoto (1986) cuando la pirrotina es estable, el pH del fluido es inferior a 6 y la temperatura inferior a 500°C entonces el H_2S es la especie dominante en el fluido y $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$. Como en este caso las asociaciones minerales indican que el fluido mineralizante se encontraba en el campo de la pirrotina, a temperaturas $< 500^\circ\text{C}$ y para $\text{pH} < 6$ como sugiere la alteración sericitica asociada a los filones, la $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ puede ser una buena aproximación para la composición isotópica del azufre del fluido. Los valores ligeros del azufre encontrados en el skarn $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \pm 1\%$ son compatibles con un origen magmático del azufre (Ohmoto y Rye, 1979). Si bien, no puede descartarse la posible contribución externa de este elemento, tal y como ocurre en los skarns asociados a la granodiorita de Andorra (Soler, 1990; Cardellach *et al.*, 1992).

Conclusiones

Se ha puesto de manifiesto la existencia de tres tipologías de mineralizaciones de wolframio, asociadas a la granodiorita de Santa Coloma: filones, relleno de diaclasas intragraníticas y skarns. El estudio detallado del metamorfismo de contacto asociado a la intrusión de la granodiorita de Santa Coloma, ha permitido acotar las condiciones de intrusión en una temperatura mínima de $550 \pm 10^\circ\text{C}$ y presiones cercanas a $2,5 \pm 0,3$ kbar. Las mineralizaciones de scheelita en filones se formaron a partir de un fluido salino (22 % en peso NaCl eq.), a temperaturas cercanas a $360 \pm 30^\circ\text{C}$, si bien la temperatura durante los primeros estadios podría haber sido superior, llegando a los 500°C . El fluido mineralizante evolucionó a fS_2 creciente desde el equilibrio löllingita + pirrotina + arsenopirita hasta el equilibrio pirita + pirrotina, momento a partir del cual fue tamponado por este equilibrio. Los resultados preliminares de la composición isotópica de azufre de pirrotinas sugiere un posible origen magmático para este elemento, si bien no se descarta la contribución posible de fuentes externas de este elemento.

Agradecimientos

Este trabajo a sido realizado a través de la financiación obtenida con el proyecto AMB93- 0326 de la CAICYT y por una ayuda del "Institut d'Estudis Andorrans". Los autores agradecen la ayuda prestada por R. Vaquer en el procesado de los datos de la geotermometría granate-biotita y geobarometría granate-plagioclasa.

Referencias

- Arcos, D.; Soler, A.; y Ayora, C. (1991): In: Source transport and depositions of metals
M Pagel and J. Leroy (eds.), A.A. Balkema Pub., 633-636
- Autran, A. (1980): In: Mineralisations liées aux granitoïdes. Mem. BRGM 99. 193-203
- Ayora, C.; y Casas, J.M. (1986): *Min. Dep.*, 21, 278-287.
- Ayora, C.; Liesa, M. y Delgado, J. (1993) *J. Met. Geol.*, 11, 49-58
- Brown, P.E y Lamb, W. (1989): *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 53. 1209-1221
- Cardellach, E.; Ayora, C.; Soler, A. y Delgado, J. (1992): *Min. Petr.* 45, 181-193
- Casas, J.M. y Poblet, J. (1989): *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II.* 308. 427-433
- Casas, J.M.; Domingo, F.; Poblet, J. y Soler, A. (1990): *Geod. Act.* 3,2. 135-147
- Cardellach, E.; Ayora, C.; Soler, A.; y Delgado, J.: *Mineral and Petrol.* 45. 181-193
- Delgado, J.; Soler A.; Arcos, D. and Ayora, C. (1993a): In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits., P. Fenoll Hach-Ali, P. Torres-Ruiz and F. Gervilla, (eds.), *Univ Granada*, 81-84.
- Delgado, J.; Soler, A y Arcos, D. (1993b): *Terra Nova*, 5. 400
- Ferry, J.M. y Spear, F.S. (1978): *Contrib. Mineral. Petrol.* 66, 113-117
- Fontelles, M.; Soler, P.; Demange, M.; Derré, C.; Krier-Schellen, A.D.; Verkaeren, J.; Guy, B. y Zham, A. (1989): *Econ. Geol.* 84. 1172-1209
- Guy, B. (1979): Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns a scheelite de Costabonne (pyrénées orientales, France). *These Ing. Doct.* Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, 270
- Guy, B. (1988): Contribution a l'étude des skarns de costabonne (Pyrénées Orientales, France) et a la theorie de la zonation metasomatique. *These de Doctorat d'Etat.* Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne. 925
- Kretschmar, U. y Scott, S.D. (1976): *Can. Mineral.* 14. 364-386p
- Newton, R.C. y Haselton, H.T. (1981): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 933-941
- Ohmoto, H. (1986): In: Valley J.W., Taylor M.P. and O'Neil J.R. (eds) Stable isotopes in high temperature processes. *Rev. Mineral.* 16. 491-559
- Ohmoto, H. y Rye, R.O (1979): In: Barnes H.L. (ed) Geochemistry of hidrothermal ore deposits. John Wiley and sons, New York. 509-567p
- Palau, J.; Arcos, D.; Delgado, J. y Soler, A. (1995): In: Mineral Deposits: From their Origin to Their Environmental Impacts. Pasava J., Kribek B. y Zak, K (eds), A.A. Balkema, 493-496
- Poblet, J. (1987): Estudi geològic del sector central del Sinclinal de LLavorsí. *Tesis de licenciatura.* Universitat de Barcelona.
- Poblet, J. (1991): Estructura Herciniana i Alpina del vessant Sud de la Zona Axial del Pirineu Central. *Tesis Doctoral Inèdita.* Univ. Barcelona. 604 pp.
- Romer, R.L. y Soler, A. (1995): *Min. Dep.*, 30, 374-383
- Soler, P. (1977): Pétrologie, termochimie et métalogenie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France). *Unpub Thèse Ing. Doct.* Ecole des Mines, Paris. 220p
- Soler, A. (1990): Geologia i metallogenia de la terminació sud del granit d' Andorra (Pirineu Central). *Tesis doctoral.* Universitat de Barcelona. 886p
- Soler, A.; Ayora, C.; Cardellach, E. y Delgado, J. (1990): *Min. Dep.*, 25S, S59-S68.
- Soler, A.; Cardellach, E.; Arcos, D. y Delgado J. (1996): *Geogaceta*, mismo volumen, en prensa.
- Soler, A. y Enrique, P. (1989): *Act. Geol. Hisp.* 24(2), 139-146
- Vitrach-Michard, A. y Allegre, C.J. (1975): *Contrib. Mineral. Petrol.* 50. 205-212
- Zwart, H.J. (1965): *Leidse. Geolo. Meded.* 191-254.