

# El metamorfismo de contacto e hidrotermalismo asociados al batolito de la Maladeta: Geoquímica isotópica de C y O en carbonatos

Contact metamorphism and hydrothermalism related to the La Maladeta batholith: isotope geochemistry of C & O of carbonates

J. Delgado (\*), A. Soler (\*\*) y D. Arcos (\*\*)

(\*) Departamento de Tecnología de la Construcción. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña.  
 (\*\*) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Diposits Minerals. Universitat de Barcelona.

## ABSTRACT

The isotopic composition of carbonates related to the skarn and contact metamorphic aureole of La Maladeta batholith show a broad range of variation. The whole set of obtained data can be modeled by means of an isotopic exchange between a fluid equilibrated with a magma, with an isotopic composition of  $\delta^{18}O_{SMOW} = 8-5\text{‰}$  and unknown  $\delta^{13}C_{PDB}$  at  $X_{CO_2} < 0.02$  and a Devonian limestone of  $\delta^{18}O_{SMOW} = 28-29\text{‰}$   $\delta^{13}C_{PDB} = 4-5\text{‰}$ . Volatilization processes have been observed previously to isotopic exchange.

**Key words:** C, O, stable isotopes, geochemistry, skarn, hercynian, Pyrenes

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1578-1581  
 ISSN: 0213683X

## Introducción.

En el estudio del metamorfismo de contacto sobre carbonatos, no siempre resulta fácil acotar las condiciones físico-químicas de formación a partir del estudio del equilibrio mineral, y más difícil todavía es poner de manifiesto la existencia de procesos metasomáticos. El estudio combinado de las paragénesis minerales y la geoquímica isotópica del C y O de los carbonatos, permite acotar parámetros como la temperatura y  $X_{CO_2}$ . Por otro lado, la simulación de los procesos isotópicos, es una potente herramienta para diferenciar los procesos metasomáticos de aquellos meramente isoquímicos. La importancia de los estudios de isótopos estables ha sido puesta de manifiesto por Taylor y O'Neil (1977), Taylor y Bucher-Nurminen (1986), Bowman *et al.*, (1985a, b), entre otros.

## Geología

El batolito de la Maladeta, es un complejo ígneo tardi-Hercínico que está constituido principalmente por rocas granodioríticas, y más localmente gabronoritas y granitos de dos micas, que aflora en la zona axial de los Pirineos (Valles de Arán y Benasque). Este complejo ígneo intruye en los materiales Paleozoicos de edad comprendida entre Cambro-Or-

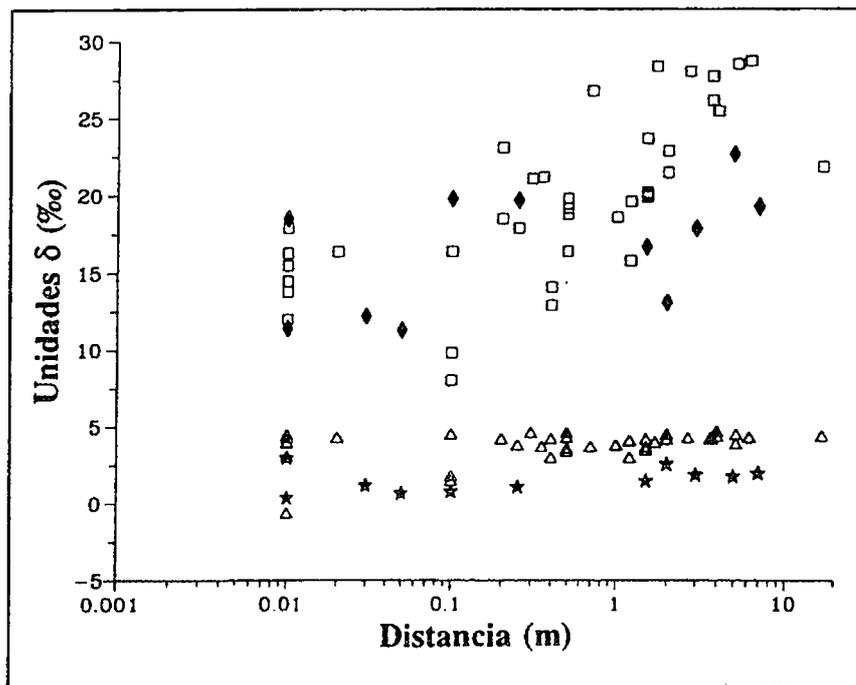


Fig. 1.- Variación de la composición isotópica de las calizas y mármoles en función de su distancia respecto del frente piroxenítico del skarn. Los cuadrados y triángulos huecos corresponden a  $\delta^{18}O$  y  $\delta^{13}C$ , respectivamente del skarn de Sarraera mientras que los rombos y estrellas sólidos son los equivalentes del skarn de Arties.

Fig. 1.- Isotopic variation of limestones and marbles as a function of distance to the skarn's pyroxene front. Empty triangles and squares correspond to  $\delta^{18}O$  and  $\delta^{13}C$ , respectively of the skarn of Sarraera whilst solid diamonds and stars are those of the skarn of Arties.

dovícico y Carbonífero, no obstante la mayor parte de los materiales aflorantes en el contacto intrusivo son las calizas del Devónico. La estructura tectónica de la zona, es el resultado de la superposición de dos procesos deformativos: un primer proceso Hercínico caracterizado por una tectónica polifásica con la generación de diferentes generaciones de pliegues y cabalgamientos de dirección E-W; y un segundo proceso de edad Alpina con la formación de cabalgamientos de dirección E-W. La edad de la intrusión fue estimada por Vitrac-Michard *et al.*, 1980 en  $277 \pm 7$  ma ( $1.42 \cdot 10^{11}$  año<sup>-1</sup>). La intrusión de la granodiorita de la Maladeta desarrolla sobre los materiales encajantes una aureola de metamorfismo de contacto de más de 300 m de potencia, que se sobrepone al metamorfismo regional de bajo grado del sector (facies esquistos verdes), y que corta a las diferentes estructuras hercínicas (foliación dominante, pliegues y cabalgamientos). El metamorfismo de contacto sobre las calizas Devónicas da lugar a la neoformación de escapolita, indicando una cierta afinidad evaporítica de estos materiales en este sector (Delgado *et al.*, 1993). Localmente, en la aureola de metamorfismo de contacto, tiene lugar la formación de wollastonita en los mármoles Devónicos, a partir de pequeñas intercalaciones de nódulos de chert presentes en las calizas Devónicas. Las condiciones de intrusión máximas han sido estimadas en  $2.5 \pm 0.5$  kbar y  $625 \pm 25$  °C en la zona más interna de la aureola de metamorfismo de contacto, a partir de diferentes geotermómetros de intercambio y del equilibrio univariante hercinita + corindón + sillimanita + almandino (Delgado *et al.*, 1993).

Asociadas a la granodiorita de la Maladeta, existen diversas mineralizaciones tipo skarn, que pueden ser clasificadas como skarns cálcicos reducidos, según la clasificación de Einaudi *et al.*, (1981), algunos de ellos mineralizados en W los cuales son muy comunes en todo el Hercínico de los Pirineos. También se ha puesto de manifiesto la existencia de skarns mineralizados en As-Au que pueden ser clasificados como skarns auríferos según la clasificación de Meinert (1989). Los episodios de mineralización pueden ser divididos en dos grandes estadios en todos los skarns, estando el primero caracterizado por el desarrollo de una potente masa monomineralica de hedenbergita (de hasta 45 m), a veces superpuesta a una pequeña (10-15 cm) columna metasomática previa, constituida por wollastonita, vesubianita, diópsido y granate grosularítico. El primer estadio es el mismo en todos los skarns. El segundo estadio es el responsable de muchas de las diferencias observadas entre los mismos. En el skarn mineralizado en Au (skarn de Sarraera), el segundo episodio esta caracterizado por el desarrollo

de una compleja paragénesis de retrogradación constituida por ferroactinolita, calcita, cuarzo, ilvaíta, estilpnomelana, clorita, magnetita, scheelita, y sulfuros (pirrotina, calcopirita, bismutinita, joseíta, löllingita) y bismuto y oro nativos. Mientras que en los dos skarns no mineralizados (skarn de Arties y Escunyuau), el segundo estadio es mucho más simple, comparado con el anterior. Se inicia con el relleno de cavidades geódicas por cristales idiomórficos de cuarzo, axinita, epidota y calcita, seguido por una asociación de ferroactinolita, estilpnomelana, calcita y sulfuros (principalmente pirrotina y subordinadamente calcopirita y arsenopirita) a lo largo de fracturas y diaclasas que atraviesan los cristales de hedenbergita. La ilvaíta y magnetita están también presentes en pequeñas cantidades.

La caracterización físico-química de todos los skarns, sugiere que estos fueron formados por un fluido polisalino pobre en  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} < 0.02$ ), bajo condiciones muy similares:  $f\text{O}_2$  entre los tampones QFM y NNO,  $f\text{S}_2$  comprendida entre  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  bars y temperaturas entre 500 y 275 °C.

### Geoquímica Isotópica

Se han analizado un total de 84 muestras procedentes de los skarns de Sarraera, Arties y Escunyuau. Las muestras analizadas pueden ser clasificadas en tres categorías de muestras: a) calizas b) mármoles y c) calcitas hidrotermales asociadas a los skarns. Los mármoles muestreados pueden ser agrupados en dos grandes grupos, aquellos relacionados con la formación durante el metamorfismo de contacto de wollastonita a partir de los nódulos de chert intercalados en las calizas, y aquellos relacionados con los procesos metasomáticos. El método analítico utilizado ha sido el clásico de McCrea, (1950), basado en el ataque de las calcitas con ácido fosfórico. El  $\text{CO}_2$  desprendido ha sido analizado mediante un espectrómetro de masas Finningan MAT Delta-S de la Universidad de Michigan (U.S.A.).

Las calizas analizadas corresponden a muestras procedentes de la aureola de metamorfismo de contacto pero alejadas de los procesos metasomáticos. Todas ellas pertenecen a calizas Devónicas a excepción de una, de edad Carbonífera. Su composición isotópica se agrupa alrededor de un valor de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28-29\text{‰}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 4-5\text{‰}$ . Dichos valores son significativamente superiores a los previsibles para unas calizas de la edad propuesta ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  entre 20 y 25‰ y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  entre -1 y 2‰), según Veizer y Hoefs, (1976). Si tenemos en cuenta que las rocas analizadas se encuentran dentro de la aureola de metamorfismo de contacto en la que han tenido lugar reacciones de decarbonación (formación de escapolita y calcosilica-

tos), es lógico suponer que los valores observados sean isotópicamente más ligeros que el precursor calizo no metamorfozado. Además, teniendo en cuenta que las calizas Devónicas del sector, muestran la formación de escapolita, parecen tener una cierta afinidad evaporítica que explicaría los valores pesados de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  a partir de procesos de evaporación.

Las calcitas analizadas procedentes de los mármoles del skarn de Sarraera, muestran una composición isotópica del carbono constante (alrededor de 4‰) y una gran variación en la composición isotópica del oxígeno (desde 28‰ hasta 12‰), poniendo de manifiesto que, sea cual sea el proceso implicado en la variación isotópica de estas rocas, es independiente de su composición en carbono (Fig. 1). Las calcitas analizadas del skarn de Arties, muestran igualmente una notable constancia en la composición isotópica del carbono, si bien este valor es más ligero que el correspondiente a las calizas regionales (Fig. 1). Este empobrecimiento isotópico en C y O. puede ser modelizado a partir de un proceso de intercambio isotópico entre las calizas regionales analizadas y un fluido metasomático de composición  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -6\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 8-5\text{‰}$ , para temperaturas de 350 y 500 °C y pobre en  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$  entre 0.005 y 0.01) (Fig. 2). Para mantener una composición isotópica de C constante durante el proceso de intercambio isotópico, es necesaria una muy escasa proporción de  $\text{CO}_2$  en el fluido metasomático. Ello está de acuerdo con las observaciones realizadas por Delgado *et al.*, 1993, a partir del estudio de fases minerales y de las inclusiones fluidas ( $X_{\text{CO}_2} < 0.02$ ).

La elección de la composición de la fase fluida, tiene importantes connotaciones respecto de la interpretación de la génesis de la mineralización. En la simulación del proceso de intercambio isotópico, la composición isotópica del fluido ha sido fijada de acuerdo a la composición isotópica de las calcitas hidrotermales más ligeras de la mineralización. Al escoger esta composición, estamos asumiendo tácitamente que toda la mineralización es el resultado de un único proceso de intercambio con una composición de la fase fluida constante. Ello parece estar en contradicción con las observaciones mineralógicas y petrológicas, las cuales ponen de manifiesto que las mineralizaciones se producen en dos episodios principales. Por tanto, el intercambio global entre la roca caliza de caja y el fluido hidrotermal, no tiene por qué ser un proceso continuo. Así pues, los empobrecimientos observados en las calizas pueden ser simulados a partir de un fluido de composición isotópica próxima a 8-9‰, y una composición isotópica de carbono indiferente (siempre y cuando la  $X_{\text{CO}_2}$  sea muy baja) y en un rango de temperaturas comprendi-

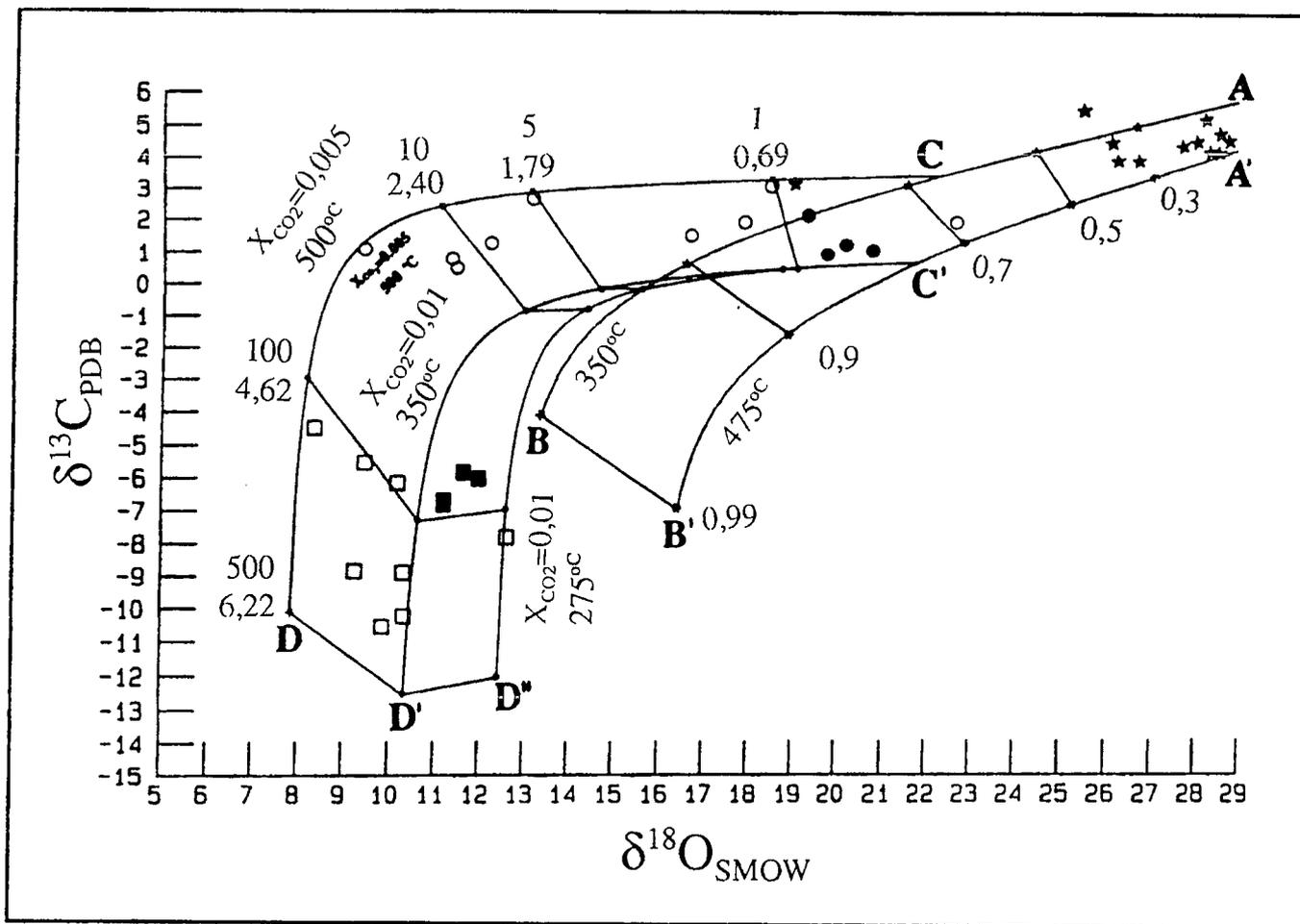


Fig. 2.- Diagrama  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  donde se han representado las calizas y mármoles (círculos) del skarn de Arties, las calcitas hidrotermales de Arties y Escunyuau (cuadrados) y las calizas regionales (estrellas). Los círculos sólidos corresponden a las calizas muestreadas junto a los nódulos de wollastonita-cuarzo. Los cuadrados sólidos pertenecen a calcitas hidrotermales que forman paragénesis con cuarzo y anfíboles. Se han superpuesto dos familias de curvas. La primera corresponde a la devolatilización Rayleigh de los carbonatos entre 350 y 475 °C, tomando como composición extrema de la roca  $\delta^{18}O=29\%$  y  $\delta^{13}C=3.5$  a  $4\%$  (curvas a-b y a'-b'). Las otras curvas corresponden al intercambio entre las calizas decarbonatadas ( $\delta^{18}O=22\%$  y  $\delta^{13}C=0.5$  a  $3.5\%$ ) y un fluido con composición  $\delta^{18}O=6\%$  y  $\delta^{13}C=-13\%$  a 275, 350 y 500 °C (curvas c-d, c'-d' y c''-d').  $X_{CO_2}$  en el fluido hidrotermal se ha supuesto entre 0.01 y 0.005. Los números de 1 a 500 sobre las curvas son las relaciones fluido/roca en un sistema cerrado; los números de 0.69 a 6.22 son las relaciones fluido/roca en un sistema abierto; Los números entre 0.3 y 0.99 corresponden al factor de devolatilización Rayleigh f.

Fig. 2.-  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  plot where there are represented marble and limestones (circles) from the Arties skarn and the hydrothermal calcites (squares) from Arties and Escunyuau skarns. Solid circles correspond to those samples close to the quartz-wollastonite nodules. Solid squares correspond to samples of hydrothermal calcite belonging to a quartz+amphibole assemblage. There are also two families of curves overprinted. The first one correspond to a Rayleigh type carbonate devolatilization between 350 and 475 °C, taking as initial rock composition  $\delta^{18}O=29\%$  and  $\delta^{13}C=3.5$  to  $4\%$  (curves a-b and a'-b'). The second set of curves correspond to an exchange mechanism between the previously decarbonated limestones ( $\delta^{18}O=22\%$  and  $\delta^{13}C=0.5$  to  $3.5\%$ ) and a fluid with composition  $\delta^{18}O=6\%$  and  $\delta^{13}C=-13\%$  at 275, 350 and 500 °C (curves c-d, c'-d' and c''-d').  $X_{CO_2}$  in the hydrothermal fluid has been assumed between 0.01 and 0.005. Numbers from 1 to 500 over the curves are the fluid/rock ratios in a closed system. Numbers from 0.69 to 6.22 are fluid/rock ratios for an open system. Numbers between 0.3 and 0.99 are the devolatilization Rayleigh's factor f.

das entre 300 y 600°C.

Las calcitas hidrotermales de ambos skarns muestran una composición isotópica en oxígeno muy constante, mientras que la composición isotópica de carbono es muy variable. La composición de las calcitas hidrotermales puede llegar a ser modelizada para temperaturas comprendidas entre 300 a 500 °C, a partir de un proceso de tipo Rayleigh en el que la precipitación de los carbonatos hidrotermales a partir de un fluido con una concentración de especies de carbono muy pequeña ( $X_{CO_2} <$

0.1) modificaría la composición isotópica del fluido restante.

En comparación con la composición isotópica de las calizas Devónicas no metamorfizadas, los mármoles asociados a la formación de los nódulos de wollastonita, muestran una composición isotópica en carbono y oxígeno más ligera, del orden de 3 y 7 unidades por mil de  $\delta^{13}C_{PDB}$  y  $\delta^{18}O_{SMOW}$  respectivamente. La wollastonita se formó a partir de la decarbonación de la caliza encajante de los nódulos silíceos sedimentario-diagenéticos.

Esta decarbonación puede ser simulada a partir de un proceso de destilación Rayleigh ó batch (sistema cerrado) (Fig. 2). Pese a que las curvas de devolatilización engloban a las muestras procedentes de los nódulos de wollastonita, el grado de decarbonación requerido para alcanzar tal empobrecimiento en C y O es imposible de alcanzar, si tenemos en cuenta el **límite calcosilicatado** (Valley, 1986). Además, la temperatura de decarbonación modélica es algo baja para las temperaturas alcanzadas durante el máximo del me-

tamorfismo de contacto. Este hecho, puede ser fácilmente explicado, si tenemos en cuenta la proximidad de las muestras analizadas al frente piroxénico del skarn de Arties (a menos de 1 metro), ya que es muy probable que la composición isotópica obtenida tras la decarbonatación de la caliza haya sido enmascarada por la circulación posterior de los fluidos metasomáticos asociados a la formación del skarn y que por tanto hayan sufrido también un proceso de intercambio isotópico superpuesto. La práctica ausencia de fraccionamiento isotópico entre cuarzo y wollastonita, así como su similitud con la composición isotópica de la calcita que los rodea sugieren este reequilibrio. Por tanto, la composición isotópica de las calcitas asociadas a los nódulos de wollastonita y cuarzo estaría, probablemente, más enriquecida en  $^{18}\text{O}$  que las que observamos tras la metasomatización. El desplazamiento hacia valores más pesados de oxígeno tiene el efecto de desplazar las curvas de devolatilización hacia temperaturas más elevadas y reducir el número de moles remanentes de oxígeno (F) hasta valores inferiores al límite calcosilicatado (Valley, 1986), aceptables para una decarbonatación natural.

### Conclusiones

Las calizas devónicas del sector estudiado presentan composiciones isotópicas que oscilan entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=28-29\%$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=4-5\%$ , mientras que estos valores son significativamente menores en las calcitas de los skarns, las cuales pueden llegar a presentar valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=9-8\%$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-10.6\%$ . Los empobrecimientos en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  observados son el resultado de un proceso de decarbonatación asociado a la formación de calcosilicatos en la aureola de metamorfismo de contacto, y la superposición de un proceso de intercambio isotópico entre un fluido equilibrado con el magma ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=8-5\%$ ) y los carbonatos devónicos regionales ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=28-29\%$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=4-5\%$ ).

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado a través de la financiación obtenida con el proyecto AMB93-0326 de la CICYT.

### Referencias

- Bowman J.R.; Covert J.J. Clark A.H. y Mathieson G.A. (1985a): *Econ. Geol.*, 80, 1872-1895.
- Bowman J.R., O'Neil, J.R. y Essene E.J. (1985b): *Am. Jour. Sci.*, 285, 621-660.
- Delgado, J., Soler A., Arcos D. and Ayora, C. (1993): *In Current Research in Geology Applied to Ore Deposits.*, P. Fenoll Hach-Ali, P. Torres-Ruiz and F. Gervilla, (eds.), Univ Granada, 81-84.
- Einaudi M.T., Meinert L.D. y Newberry R.J. (1981): *Econ. Geol.*, 75th Anniv. vol., 317-391.
- McCrea J.M. (1950): *J. Chem. Phys.*, 18, 849-857.
- Meinert L.D. (1989): *Econ. Geol. Monograph* 6, 537-552.
- Taylor B.E. y O'Neil J.R. (1977): *Cont. Min. Pet.*, 63, 1-49.
- Taylor B.E. y Bucher-Nurminen K. (1986): *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, 1267-1279.
- Valley J.W. (1986): *In Stable Isotopes in high temperature geological processes, Reviews in Mineralogy* 16, 445-486.
- Veizer J. y Hoefs J. (1976): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1387-1395.
- Vitrac-Michard, A., Albarede F., Dupuis, C. y Taylor H.P. Jr (1980): *Cont. Min. Pet.* 72, 57-72.
- Bowman J.R.; Covert J.J. Clark A.H. y Mathieson G.A. (1985a): *Econ. Geol.*,