

Aplicación de la esfalerita como geobarómetro a los yacimientos de Pb-Zn del área de Liat (Vall d'Aran, Lérida)

Esteban CARDELLACH

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Autónoma de Barcelona.

Joaquín MONTORIOL-POUS

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.

RESUMEN

En el estudio de los yacimientos estratiformes del área de Liat (Vall d'Aran, Lérida), se ha utilizado el contenido en Fe de las esfaleritas, para determinar la presión de deformación a la que han sido sometidas dichas mineralizaciones. A pesar de sus limitaciones, el uso de la esfalerita como geobarómetro es un método ampliamente utilizado y de resultados muy aceptables.

Se han obtenido unos valores de presión de 3,5-4 Kb que están de acuerdo con las condiciones de metamorfismo (facies de los esquistos verdes), que afectan a la roca encajante. Por otra parte, estos resultados son parecidos a los obtenidos por Besson (1964) en Pierrefitte (Pirineos franceses) de $2,9 \pm 0,3$ Kb, aunque más elevados que los cálculos teóricos de Zwart (1963).

SUMMARY

Sphalerite-pyrrhotite-pyrite geobarometry has been used to determine the pressures that affected the Pb-Zn stratiform ore deposits of the Liat area (Vall d'Aran, Lérida). A comparison with results from Besson (1964) at Pierrefitte (French Pyrenees) and geological data from Zwart (1963) is also carried out. The use of the Fe content in sphalerites coexisting with pyrite and pyrrhotite as a geobarometer has been successful in many places, being a promising method in determining pressures although its limitations.

Pressures of 3.5-4 Kb have been obtained which agree with the greenschist facies metamorphism that also affected the enclosing rock. Those pressures are consistent with Besson's data (2.9 ± 0.3 Kb) but are higher than Zwart's calculations.

INTRODUCCIÓN

El objeto del presente trabajo es la aplicación de la geobarometría de la esfalerita a los sulfuros metamorfizados del área Liat-Bagergue-Montoliu (Vall d'Aran, Lérida) (fig. 1). Los resultados obtenidos se comparan con los hallados por Besson (1964), utilizando el mismo método, en la zona de Pierrefitte (Pirineos franceses) y con los deducidos por Zwart (1963) a partir de las consideraciones puramente geológicas.

Los yacimientos de sulfuros estratiformes del área de Liat se hallan situados en la zona axial pirenaica y emplazados en una serie carbonatada (mármoles) y cuarcítica del Ordovícico superior. El estudio detallado de los mismos ha sido llevado a cabo por Cardellach (1977).

EL SISTEMA Fe-Zn-S

A partir de los estudios experimentales del sistema Fe-Zn-S llevados a cabo por Barton y Toulmin (1966), Boorman (1967, 1971), Chernishev y Anfilogov (1968), Einaudi (1968), Scott y Kissin (1973) y Scott (1976), varios autores han intentado llevar a cabo la aplicación práctica de la utilización de la esfalerita como geotermómetro y como geobarómetro.

Esencialmente, estos métodos se basan en la cantidad de Fe que puede admitir en solución sólida la estructura de la esfalerita, cantidad que es función de la temperatura y de la presión a la que está sometido el sistema esfalerita-pirrotina-pirita. Se tiene pues un método para conocer las condiciones de P-T que han afectado a un depósito de sulfuros metamorfizado y en el que coexistan las fases citadas con anterioridad.

La figura 2 muestra el diagrama FeS-ZnS en función de la temperatura, en el que se obtienen dos curvas, A y B. El solidus A, que separa los sistemas esfalerita-pirrotina-Fe del esfalerita-pirrotina, no es de utilidad en geotermometría debido a que la pendiente del mismo es demasiado acusada y que la asociación de Fe metálico con las otras dos fases no es frecuente en la naturaleza.

En cuanto al solidus B, los estudios de Boorman (1967) y Scott y Barnes (1971) han puesto de manifiesto que, al contrario de los resultados obtenidos hasta entonces, su pendiente es infinita, siendo por tanto una línea recta correspondiente a un contenido constante de $10,7 \pm 0,6$ moles por 100 de FeS en ZnS. En consecuencia, se deduce que hasta los 500 °C la cantidad de FeS de una esfalerita en equilibrio con pirita y pirrotina es constante e insensible a la variación de la temperatura. Todo ello ha conducido a desechar este método como geotermómetro.

Los trabajos de Scott y Barnes (1971) y Scott (1973) han puesto de manifiesto que la cantidad de Fe que puede introducirse en la red de la esfalerita es función de la presión a la que está sometido el sistema. Así pues, en un equilibrio esfalerita-pirita-pirrotina, la cantidad de Fe de la primera es función de la presión en el momento del equilibrio (fig. 3). La presencia de las tres fases es imprescindible, ya que si se tiene únicamente esfalerita en contacto con pirita, en el supuesto de

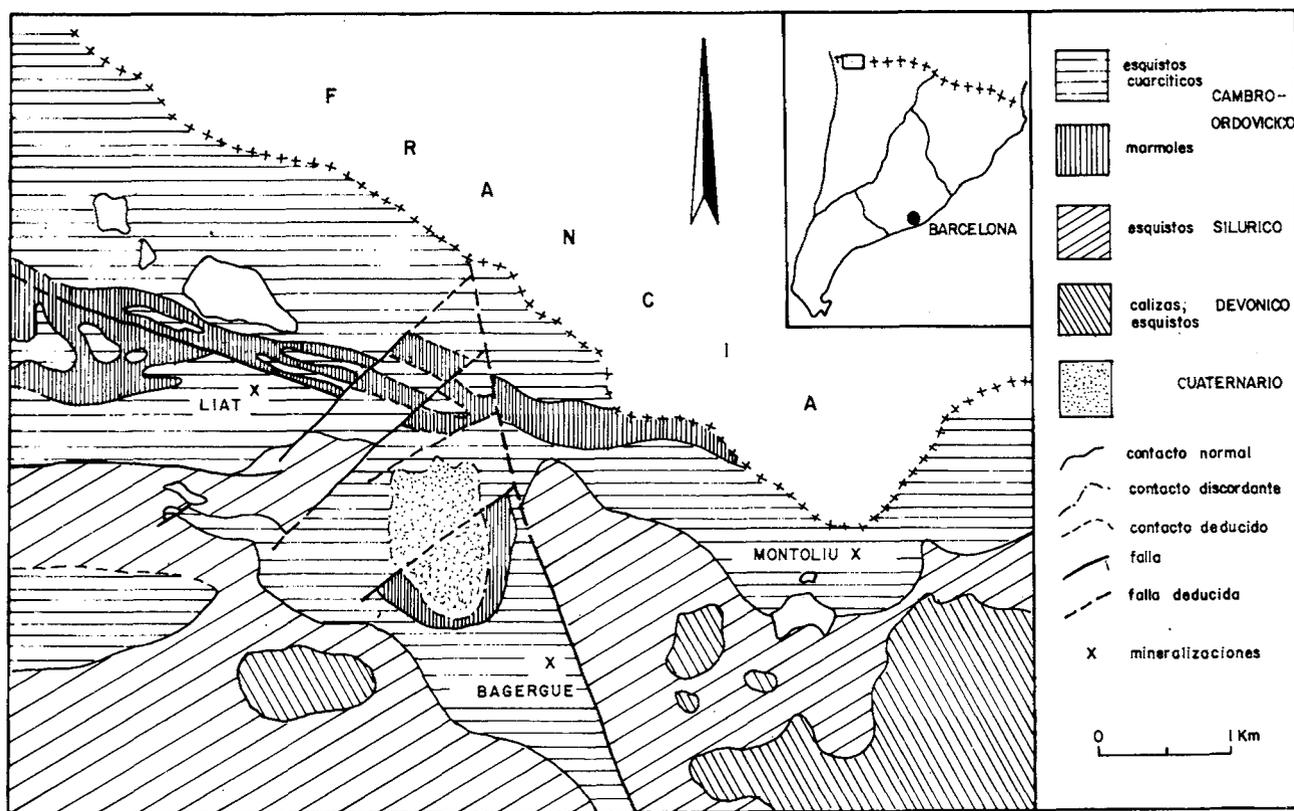


Fig. 1. Situación geográfica y geológica del área estudiada.

que ambos se hayan reequilibrado químicamente, la cantidad de Fe en solución sólida en la esfalerita es menor de la que cabría esperar. Por el contrario, si sólo coexisten pirrotina y esfalerita, el contenido en Fe de esta última tiende a ser más elevado. La pirita actúa en el conjunto de tampón, regulando y estabilizando la actividad del FeS (a_{FeS}).

A partir de aquí han sido numerosos los trabajos sobre la aplicación de este método en geobarometría (Besson 1964, Scott 1976, Brown y al. 1978), habiéndose obtenido unos resultados francamente positivos.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El análisis de las esfaleritas estudiadas se ha realizado mediante una microsonda electrónica Cambridge Geoscan MK II de la Universidad de Durham. El sistema de corrección de datos se ha efectuado mediante un microordenador acoplado, tipo Varian Data 620/L-100.

Los elementos analizados han sido: S, Fe, Zn, Mn, Cd, Co, Ni, Cu y Se. Se utilizaron los standards siguientes: pirita (FeS_2) y Fe, Zn, Mn, Cd, Co, Ni y Se en metales puros. Las condiciones de trabajo fueron de 15 KV y 40 mA. Para minimizar al máximo el efecto de la variación zonal del contenido en Fe de las esfaleritas, se obtuvieron un total de 10 análisis por grano; el resultado final de cada muestra representa la media aritmética de aquellos.

RESULTADOS OBTENIDOS

La variación del contenido en Fe de las esfaleritas que coexisten con pirita y pirrotina es función de la presión y, por debajo de 500 °C, es insensible a la temperatura. Sin embargo, la presencia de ciertos elementos (impurezas) que normalmente pueden entrar en la red de la esfalerita, puede afectar a la aplicación de ésta como geobarómetro. Tal es el caso de Co y Ni, los cuales pueden cambiar la actividad del FeS (a_{FeS}) (Scott y Barnes 1971). En las muestras analizadas no se ha detectado la presencia ni de Co ni de Ni.

Otros elementos traza como el Cd y el Mn no afectan esencialmente el volumen de la celda elemental de la esfalerita, por lo que el volumen parcial del FeS en ZnS es independiente de ellos.

Para que el método sea válido deben cumplirse las siguientes condiciones:

1. Formación o recristalización contemporánea de pirita-pirrotina-esfalerita, en la que se alcance el equilibrio químico.
2. Ausencia de las cantidades apreciables de Co y Ni.
3. Los métodos de análisis deben ser lo más exactos posibles (Scott 1976).

Las evidencias de que se ha producido una recristalización y, por consiguiente, un reequilibrio entre las distintas fases de sulfuros, es únicamente textural. El área estudiada está afectada por un metamorfismo en facies de los esquistos verdes, puesto de manifiesto por la asociación crítica clorita-moscovita, metamorfismo que ha afectado a su vez a las

mineralizaciones. Las evidencias de que los sulfuros han sido sometidos a una deformación y metamorfismo se han deducido del estudio óptico de las muestras pulidas. Cuando un conjunto monomineral es afectado por un aumento de la temperatura, tiende a desarrollar puntos triples de contacto entre los granos, con ángulos de 120°. Cuando se trata de agregados de varias fases distintas este ángulo varía hacia valores de 105°-135° (Stanton 1964).

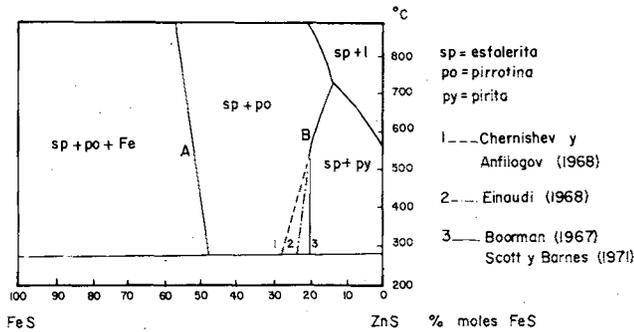


Fig. 2. Diagrama FeS-ZnS en función de la temperatura.

Las texturas en puntos triples son abundantes, tanto en fases monominerálicas como cuando coexisten los sulfuros citados con anterioridad. La pirrotina presenta frecuentes estructuras en «bird eyes» de alteración a pirita y marcasita, por lo que se ha evitado analizar esfaleritas en contacto con este tipo de pirrotina. La presencia de exsoluciones de calcopirita en la esfalerita no es frecuente; parece ser que una presencia significativa de Cu en la esfalerita tiende a dar resultados de presiones muy variables (Brown et al. 1978). La precisión de los valores experimentales obtenidos mediante este método es suficiente como para que se cumpla la condición establecida por Scott (1976).

Los resultados obtenidos vienen expresados en la tabla I.

TABLA I

| Muestra por 100 | Moles de FeS | Paragénesis |
|-----------------|--------------|--------------|
| L-11b | 16.00±0.3 | po-sp-py-cpy |
| L-12b | 15.88±0.10 | po-sp-ga |
| L-14b | 9.50±0.16 | py-sp-cpy |
| L-4e | 14.06±0.15 | py-sp-ga |
| B-111b | 16.63±0.20 | py-po-sp |
| B-202b | 12.24±0.13 | py-ga-sp |
| B-313a | 16.55±0.15 | po-py-sp-ga |
| B-410a | 15.11±0.10 | po-py-sp |
| MT-20 | 17.00±0.14 | po-py-sp-spy |
| MT-503 | 10.39±0.50 | sp-cpy-ga |
| L-26b | 16.30±0.15 | po-py-sp |
| L-20a | 19.80±0.11 | po-sp-cpy |
| L-34 | 16.50±0.10 | po-py-sp-cpy |
| L-40a | 15.90±0.13 | po-py-sp-ga |
| L-43b | 16.83±0.12 | po-py-sp |

sp = esfalerita, py = pirita, po = pirrotina, ga = galena, cpy = calcopirita.

La distribución de los resultados obtenidos según el número de muestras analizadas viene dado en la figura 4. En ella se observa un máximo alrededor del 16 por 100 en moles

de FeS, lo cual corresponde, según el diagrama de Scott (1976) (fig. 3), a una presión de 3.5-4 Kb. Los contenidos bajos en FeS coinciden con muestras en donde la esfalerita no coexiste con pirrotina y si sólo con pirita. El efecto inverso (como por ejemplo la muestra L-20a) es atribuible a la ausencia de pirita. Aceptando el hecho de que las mineralizaciones hayan sido metamorfizadas (Cardellach y Phillips, en prensa), la presión obtenida será la del metamorfismo y deformación regional que ha afectado a toda el área.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Besson (1964) en Pierrefitte (2.9 ± 0.3 Kb), observamos que son ligeramente superiores. En cualquier caso, tanto estos valores como los nuestros están por encima de los obtenidos por Zwart (1963). Este autor considera que el metamorfismo de la zona axial pirenaica es de temperaturas elevadas y presiones bajas; a unos 450 °C se alcanzarían presiones del orden de los 2 Kb. Sus argumentos están basados en la presión litoestática de los sedimentos situados encima del Ordovícico, cuya potencia máxima llega a los 2.500 m, la cual, junto con la presión de origen tectónico, no sobrepasaría el valor indicado.

La discrepancia entre los resultados obtenidos por los dos métodos puede ser debida a: 1) la presión de deformación fue, efectivamente, superior a la considerada por Zwart; 2) los sulfuros analizados no alcanzaron el equilibrio químico completo, lo cual implicaría que la cantidad de Fe en las esfaleritas fuera menor. Dado que el único método de que se dispone para el estudio de las texturas de equilibrio es descriptivo, es muy difícil llegar a una conclusión definitiva.

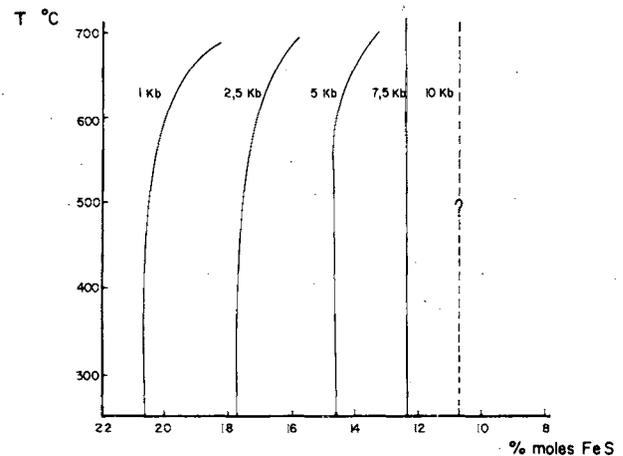


Fig. 3. Diagrama de la variación del contenido en FeS de las esfaleritas en función de la presión y la temperatura según Scott (1976).

CONCLUSIONES

El valor de las presiones debidas a la deformación y al metamorfismo que ha afectado al área de Liat-Bagargue-Montoliu, deducido a partir del contenido en FeS de las esfaleritas, es de 3.5-4 Kb; valores compatibles con las condiciones de presión de la facies de los esquistos verdes y similares a las obtenidas por Besson (1964) en las zonas adyacentes de los Pirineos franceses, pero superiores a las deducidas por Zwart (1963).

La utilización del contenido en Fe de las esfaleritas que coexisten con pirita y pirrotina en geobarometría es un

método que debe utilizarse con sumo cuidado. Ello es debido fundamentalmente a que las condiciones de equilibrio entre las fases coexistentes debe ser deducido a partir de pruebas de tipo textural, muy difíciles de cuantificar por el momento. Sin embargo, dado que el sistema Fe-Zn-S está suficientemente estudiado a nivel experimental, consideramos que los resultados obtenidos son un aporte valioso para el conocimiento de las condiciones de presión que han afectado a mineralizaciones metamorfozadas.

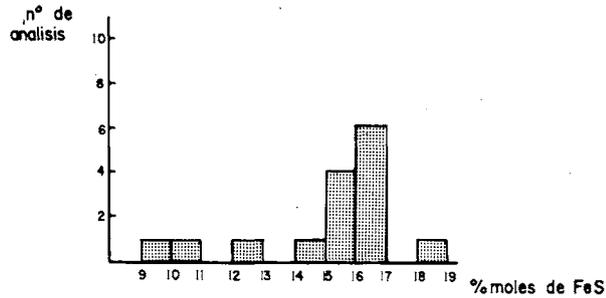


Fig. 4. Histograma de las muestras analizadas con los resultados obtenidos, expresados en % en moles de FeS.

BIBLIOGRAFÍA

- BARTON, P. B., TOULMIN, P. (1966): «Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system». *Econ. Geol.* 61: 815-849.
- BESSON, M. (1964): «Etude thermochimique de la formation ferrifere de Pierrefitte (Hautes Pyrenées)». *Bull. Soc. Franc. de Min. et Cristall.* 62: 172-184.
- BOORMAN, R. S. (1967): «Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system». *Econ. Geol.* 62: 614-631.
- BOORMAN, R. S., SUTHERLAND, J. K., CHERNISHEV, L. V. (1971): «New data on the pyrrhotite-pyrite solvus». *Econ. Geol.* 66: 670-673.
- BROWN, P. E., ESSENE, E. J., KELLY, J. C. (1978): «Sphalerite geobarometry in the Baimat-Edwards district, New York». *Am. Miner.* 63: 250-257.
- CARDELLACH, E. (1977): «Estudio de los sulfuros metálicos procedentes del valle del rio Unyola (Vall d'Aran, Lèrida)». Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- CARDELLACH, E., PHILLIPS, R. (1980): «Metamorphosed stratiform sulphides of the Liat area (Central Pyrenées, Spain)». *Trans. of the Inst. of Min. and Met.*, (en prensa).
- CHERNISHEV, L. V., ANFILOGOV, V. N. (1968): «Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system». *Econ. Geol.* 63: 841-844.
- EINAUDI, M. T. (1968): «Sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibria: a reevaluation». *Econ. Geol.*, 63: 832-834.
- SCOTT, S. D. (1973): «Experimental calibration of the sphalerite geobarometer». *Econ. Geol.*, 68: 466-474.
- SCOTT, S. D. (1976): «Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains». *Am. Miner.*, 61: 661-670.
- SCOTT, S. D., BARNES, H. L. (1971): «Sphalerite geothermometry and geobarometry». *Econ. Geol.*, 66: 653-669.
- SCOTT, S. L., KISSIN, S. A. (1973): «Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300 °C». *Econ. Geol.* 68: 475-479.
- STANTON, R. L. (1964): «Mineral interfaces in stratiform ores». *Trans. Inst. Min. and Metall.*, 74: 45-49.
- ZWART, H. J. (1963): «Metamorphic history of the Central Pyrenées. Part. II. Valle de Aran sheet 4». *Leidse Geol. Mededel.*, 18: 321-376.

Recibido, 16 junio 1980.