

El metasomatismo de flúor en la aureola de contacto del skarn de scheelita de Los Santos (Salamanca, NO España)

F-metasomatism in the contact-metamorphic aureole of the Los Santos scheelite skarn (Salamanca, NW Spain)

S.M. Timón

Departamento de Geología, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de Los Caídos s/n, 37008, Salamanca
stimon@usal.es

ABSTRACT

Fluorine-bearing minerals such as chondrodite, norbergite, clintonite, chlorite and F-rich mica in the Los Santos dolomite marbles indicate that contact metamorphism was accompanied by F metasomatism. The low HF concentration of $10^{-2.46}$ to $10^{-3.03}$ mol/dm³ estimated using experimentally calibrated phlogopite and biotite fluorimeters, is similar to that calculated in other marbles and skarns related to magmatic or hydrothermal fluids equilibrated with a granite rock.

Key words: fluorine, skarn deposits, tungsten, Los Santos, Spain

Geogaceta, 44 (2008), 23-26
ISSN: 0213683X

Introducción

Los contenidos en flúor de la flogopita, pargasita, clorita y minerales del grupo de las humitas presentes en los mármoles dolomíticos, la biotita de las corneanas silíceas, y la presencia de otros minerales como el fluorapatito o la fluorita, indican que el F ha jugado un papel importante en el desarrollo del skarn de scheelita de Los Santos. Este elemento es un constituyente común de los skarns mineralizados y más aún en aquellos relacionados con leucogranitos o con pegmatitas (Kwak, 1994; Meinert, 1995, 1997). Por otro lado, se sabe que la concentración de HF en los fluidos hidrotermales muestra una correlación fuerte no sólo con la composición de los granitoides sino con el tipo de skarn y también con las condiciones físico-químicas existentes. El estudio de este elemento es importante porque su presencia afecta a la estabilidad de las rocas graníticas, a los fundidos y a algunos minerales, en particular a las micas, y además, porque puede ser el responsable de la movilización de metales como el U, W, Mo, Be, Sn, REE debido a la formación de complejos fluorados solubles en los fluidos hidrotermales (Eugster, 1985; Zhu y Sverjensky, 1991; Wood y Samson, 1998).

El objetivo de este trabajo es estimar la concentración de HF en el fluido hidrotermal relacionado con la formación del skarn de scheelita de Los Santos y compararla con la que presentan otros

mármoles y skarns mineralizados; además, se presentará la distribución del contenido en F entre las fases minerales hidratadas que forman parte de los mármoles dolomíticos; y por último, se apuntarán las evidencias más importantes que existen para esclarecer el origen de dicho fluido.

Contexto geológico

La zona de estudio se localiza en el extremo NO de El Batolito de Ávila, que constituye el mayor afloramiento continuo de granitoides de la Cordillera

Varisca en la Península Ibérica, donde las rocas graníticas son granodioritas-monzogranitos. En la zona de Los Santos, aparece un granito biotítico de grano fino y un granito biotítico porfídico con cordierita y moscovita que son atravesados por aplitas con turmalina y pegmatitas (Ugidos y Recio, 1993). El emplazamiento de los granitoides durante la tercera fase de deformación varisca (Yenes *et al.*, 1999) dio lugar a la formación de una aureola de metamorfismo de contacto en los metasedimentos encajantes de edad Vendiciense tardío - Cámbrico inferior y, además, a una acti-

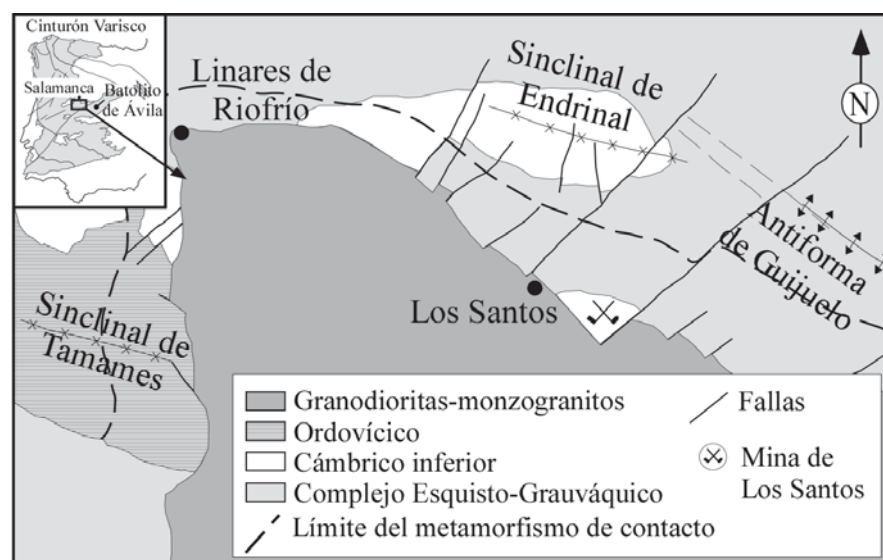


Fig. 1.- Esquema geológico de la zona del skarn de scheelita de Los Santos

Fig. 1.- Geological sketch of the Los Santos scheelite skarn zone

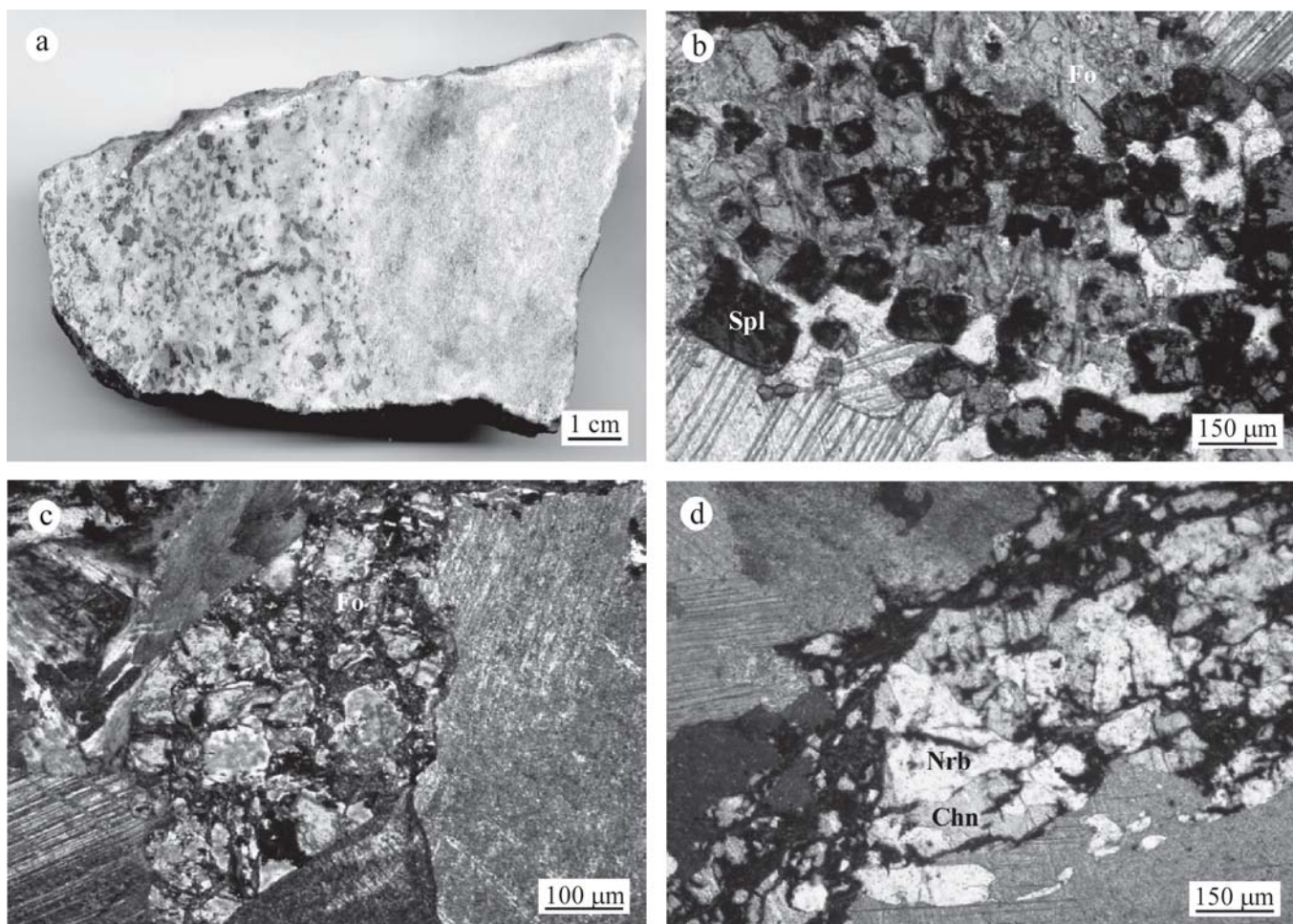


Fig. 2.- (a) Mármol dolomítico con niveles de tamaño de grano grueso que contienen la asociación condroditita y/o norbergita-espinela-magnetita; (b) cristales idiomorfos de espinela verdosa con forsterita completamente serpentizada en matriz dolomítica, tomada con nicoles paralelos; (c) Cristal de forsterita serpentizada; (d) Relación textural de la condroditita y la norbergita; (c) y (d) tomadas con nicoles cruzados.

Fig. 2.- (a) Dolomite marble with coarse-grained layers which contain chondrodite and/or norbergite-spinel-magnetite assemblage; (b) idiomorphic greenish spinel crystals and serpentinized forsterite in dolomite matrix, under parallel polarizers; (c) serpentinized forsterite crystal; (d) textural relation between chondrodite and norbergite; (c), (d) under crossed polarizers.

vidad metamórfica relacionada con la formación del skarn de Los Santos (Fig. 1).

El metamorfismo de contacto generó, principalmente, mármoles dolomíticos con forsterita, diópsido, flogopita \pm clintonita \pm pargasita y asociaciones con humitas (norbergita y condroditita), espinela y magnetita (Fig. 2a, b, c, d); mármoles cálcicos con diópsido, grosularia, vesubiana \pm wollastonita y corneanas con biotita, cordierita, feldespato potásico, andalucita \pm sillimanita. A partir del estudio de las asociaciones minerales en mármoles y corneanas se han estimado unas condiciones de presión entre 2 y 2,5 kb y temperaturas máximas entre 630 y 640 °C, y un fluido asociado de naturaleza fundamentalmente acuosa, con $X_{\text{H}_2\text{O}} \gg X_{\text{CO}_2}$ (Timón *et al.*, 2007). Superpuesto a esta columna metamórfica previa, se desarrolla un importante exoskarn de hedembergita con

scheelita que, según la clasificación de Einaudi *et al.* (1981), se puede considerar como un skarn cálcico y reducido de wolframio.

La distribución del F entre fases minerales coexistentes

Los minerales del grupo de la humita pueden aparecer en rocas carbonatadas impuras, afectadas por el metamorfismo de contacto de bajas presiones y metasomatismo, indicando la entrada de F y la reacción con los silicatos pre-existentes (Piazolo y Markl, 1999). Sin embargo, algunos autores, ponen de manifiesto que las humitas también se pueden formar en zonas afectadas por el metamorfismo regional, mediante reacciones isoquímicas que implican la existencia de silicatos con OH-F tales como anfíbol cálcico, clorita, flogopita y flui-

dos ricos en $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (Moore y Kerrick, 1976; Rice, 1977; Valley *et al.*, 1982). El estudio de las humitas de Los Santos muestra evidencias que favorecen la primera hipótesis más que la segunda (Timón *et al.*, 2007). Rice (1980a,b) estableció los diagramas de fase para las humitas y mantiene que la observación de una secuencia hipotética como: clinohumita \rightarrow condroditita \rightarrow norbergita con el aumento del grado metamórfico es incompatible con el modelo de metamorfismo isoquímico. Este autor sugiere que la formación de norbergita se origina como resultado de la introducción de flúor en el sistema mediante un proceso metamórfico después de la formación previa de clinohumita y/o condroditita. No es posible generar norbergita a partir de asociaciones minerales con condroditita durante el metamorfismo isoquímico porque la norbergita requiere para su forma-

ción un alto contenido en flúor y si se da una relación $F/(F+OH)$ alta en el protolito, sería la norbergita la primera humita en formarse (Rice, 1980b).

Utilizando los análisis de las fases hidratadas coexistentes en los mármoles dolomíticos de la zona de estudio, es posible observar la distribución de la concentración de F entre estos minerales. El orden de preferencia del F en relación al OH es: norbergita $X_F = 0,45 >$ condrodita $X_F = 0,41 >$ flogopita $X_F = 0,08 >$ clintonita $X_F = 0,05 >$ pargasita $X_F = 0,045 >$ clorita $X_F = 0,0108$. Esta secuencia en la distribución del F durante el metamorfismo progrado es coherente con la establecida por Rice (1980a) (clinohumita $>$ flogopita $>$ tremolita $>$ clorita).

Cálculo de la concentración de HF en el fluido

La concentración de HF en el fluido hidrotermal se ha calculado mediante la utilización de los fluorímetros minerales calibrados experimentalmente por Aksyuk y Zhukovskaya (1994) y Aksyuk (2000) para asociaciones minerales de skarn a altas presiones y temperaturas.

El fluorímetro de la flogopita

Para estimar la concentración de HF en un fluido en equilibrio con la flogopita, para el rango de temperatura comprendido entre 500 y 700 °C y entre 1 y 4 kb de presión, los autores anteriormente citados proponen la siguiente ecuación:

$$\log M_{HF}(T, P) = X_{Mg} [\log (X_F/(1-X_F)) - 1722/T - 0,2112] + \log a_{H_2O}$$

donde $M_{HF}(T, P)$ es la concentración de HF en el fluido expresado en moles/dm³ a la temperatura absoluta (Kelvin) y a la presión de interés; X_{Mg} es la fracción molar del Mg en posición octaédrica y X_F es la fracción molar del F que sustituye al grupo hidroxilo de la flogopita; a_{H_2O} es la actividad del agua en el fluido expresada como $\alpha_{H_2O} X_{H_2O}$, donde X_{H_2O} es la fracción molar y α es el coeficiente de actividad del agua a la T-P del fluido. Para expresar M_{HF} (moles/dm³) en m_{HF} (moles/kg de H₂O) basta con dividir M_{HF} entre la densidad del agua a la P y T de interés.

Este fluorímetro se ha utilizado a partir de los análisis químicos de la flogopita presente en los mármoles dolomíticos de Los Santos. Estas flogopitas tienen X_{Mg} entre 0,86 y 0,93;

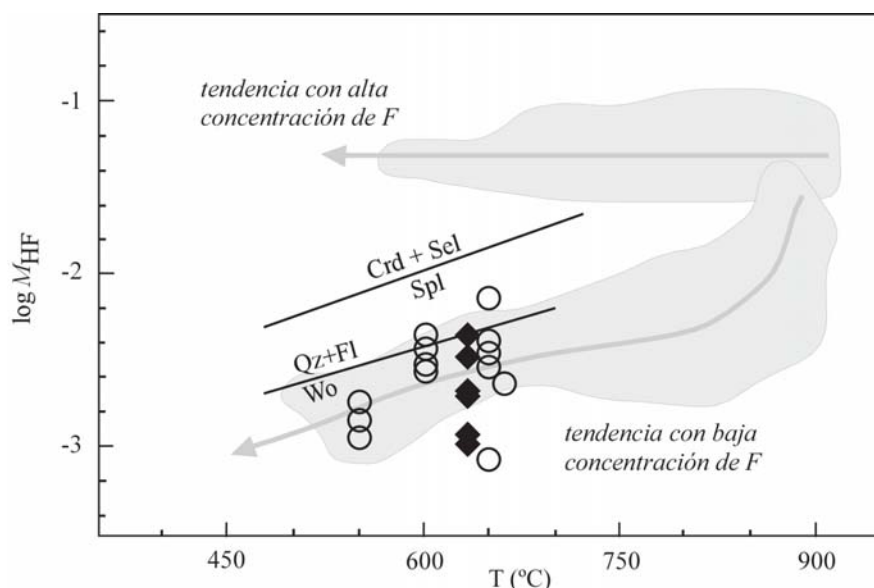


Fig. 3.- Concentración de HF (M , moles/dm³) en los fluidos graníticos agrupados en una de alto y otra de bajo contenido en F, en distintas formaciones de mármoles y skarns (círculos) (datos tomados de Aksyuk, 2000). También se han representado los valores de HF calculados utilizando los fluorímetros de la flogopita y biotita de Los Santos (rombros negros).

Fig. 3.- The HF concentration (M , mol/dm³) in fluids related to the high F and low F granitoid trends, marbles and skarn formations (open circles) (data were taken from Aksyuk, 2000). Black rhombus correspond to the HF values estimated using the phlogopite and biotite fluorimeters in the Los Santos marbles.

y X_F entre 0,05 y 0,19. Los cálculos se han realizado para una $T = 640$ °C que es la T máxima calculada para el metamorfismo de contacto de la zona de estudio y para una $a_{H_2O} = 1$. Se sabe, por el estudio de inclusiones fluidas, que en el fluido metamórfico hay otras fases como el CO₂ pero, como $X_{H_2O} > X_{CO_2}$, se asume una solución ideal HF-H₂O en la que otros componentes ejercen un efecto insignificante en la distribución del F entre la flogopita y el fluido (Aksyuk y Zhukovskaya, 1994). Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se han obtenido unos valores de $\log M_{HF}$ que varían entre -2,73 y -3,03.

La concentración de HF en el fluido hidrotermal, calculado a partir de las flogopitas de los mármoles dolomíticos del área estudiada, es similar al que estiman otros autores para los fluidos asociados a los mármoles de otras localidades. A partir de la composición de las flogopitas del skarn magnésico de Carro del Diablo (Batolito de Ávila), con $X_F = 0,2$ y $X_{Mg} = 0,975$, para 660 °C, 2-3 kb de presión y $a_{H_2O} = 1$, se obtiene $\log M_{HF} = -2,95$ (Casquet y Tornos, 1984). A partir de las flogopitas de los mármoles de Adirondack Mountains (USA), con una $X_F = 0,57$ y $X_{Mg} = 0,97$, para 650 °C y 6 kb de presión y $a_{H_2O} = 0,07$, se estima $\log M_{HF} = -3,05$ (Valley *et al.*, 1982).

El fluorímetro de la biotita

De acuerdo con Aksyuk (2000), la expresión que permite calcular la concentración de HF a partir de la biotita es la siguiente:

$$\log M_{HF}(bt) = \log (X_F/(1-X_F)) - 1722/T - 1,107 X_{Mg} + 0,216 (Al-2) + 0,8958 + \log a_{H_2O}$$

Para aplicar esta ecuación hay que tener en cuenta que: $X_F = F/4$ y $X_{Mg} = Mg / S_{oct}$; F, Mg y Al son el número de iones en la fórmula de la biotita calculada para 22 oxígenos; S_{oct} es la suma de cationes en posición octaédrica.

El fluorímetro de la biotita se ha aplicado a las biotitas de las corneanas silíceas. Estas micas tienen X_F entre 0,02 y 0,06 y X_{Mg} entre 0,36 y 0,37 y un contenido en Al $\sim 2,6$. Los valores de $\log M_{HF}$ obtenidos se sitúan entre -2,46 y -2,96 moles/dm³.

Discusión

El estudio isotópico y de inclusiones fluidas del skarn de los Santos indica la existencia de fluidos de origen profundo, ígneo / metamórfico, dominantes al menos durante el desarrollo del skarn temprano (Timón, 2007). Para explicar el origen de tales fluidos se sugiere la existencia de un granito que no aflora y que,

probablemente, corresponde a un leucogranito similar a los encajantes de las mineralizaciones de W-Sn tan abundantes en el Cinturón Varisco de la Península (Tornos *et al.*, 2001; Timón, 2007).

La concentración de HF en los fluidos relacionados con diferentes depósitos de skarn, granitoides, pegmatitas y mármoles revela dos tendencias diferentes (Aksyuk, 2000): una con alto contenido en F que es típica de leucogranitos, granitos y pegmatitas con Li-F, y de skarns de W, Be, U, Th, REE, Ta, Nb, Li y Sn; y cuyos valores están entre $10^{-1.5}$ y 10^{-1} moles/dm³, permaneciendo casi constante aunque las temperaturas de formación varían entre 900 y 500 °C; la tendencia con contenidos en F bajos es característica de dioritas, tonalitas, granodioritas y plutones graníticos estériles y de pórfidos de Cu y Mo, así como de depósitos de skarn con flogopita pobre en F, scheelita y otros metales base. En este caso la concentración de F decrece con el descenso en la temperatura. A bajas temperaturas, el contenido en HF es considerablemente más bajo que en la tendencia de alto contenido en F, por ejemplo, a 500 °C oscila entre 10^{-3} y $10^{-2.6}$ moles/dm³.

En el diagrama M_{HF} -T (Fig. 3) se han representado los campos que definen las dos tendencias descritas, los contenidos en HF en algunas formaciones de skarn y además, se han incluido los valores calculados con los fluorímetros de la flogopita y la biotita para este trabajo. Como puede observarse, el fluido relacionado con la formación del skarn de Los Santos, a 640 °C, muestra un valor medio $\sim -2,7$ moles/dm³ proyectando en el campo definido para los fluidos graníticos que muestran la tendencia de bajo contenido en F. Este hecho pone en evidencia una contradicción aparente: suponiendo que el fluido aportado por el leucogranito no aflorante tiene un papel decisivo en la formación del skarn, cabría esperar que la concentración de HF correspondiera a la tendencia I. El estudio comparativo que realiza Aksyuk (2000) sobre el comportamiento del F en los fluidos de distintos sistemas granitoide-skarn, indica que la concen-

tración en HF en la mayoría de los fluidos relacionados con la formación de un skarn es relativamente baja (a 500 °C, $\log M_{HF} \sim 2,8$), aunque las T de formación de los granitoides asociados sea diferente y aunque el fluido derive de los granitoides pertenecientes a la tendencia alta o baja. Los valores de M_{HF} de los skarns proyectan cerca y por debajo del campo que define la tendencia de bajo contenido en F de los fluidos graníticos.

La explicación hay que buscarla en que las propias asociaciones minerales presentes en el skarn constituyen un tampón para el fluido que forma el depósito (Aksyuk, 2000). Por ejemplo, la coincidencia de la proyección de los valores $\log M_{HF}$ - T con la posición del equilibrio Qtz-Wo-FI-H₂O-HF (Fig. 3) pone en evidencia que las actividades del Ca, Si y F en el fluido son próximas a las del equilibrio del skarn. En el desarrollo del exoskarn de Los Santos, es común encontrar fluorita (\pm calcita), de tal manera que la actividad del Ca en las soluciones y la solubilidad de la fluorita en el fluido podrían actuar como tampón de manera similar a la asociación mineral anterior. El descenso de la temperatura y/o la disminución de la concentración de HF en el fluido durante la formación del skarn podrían generar la ruptura de los complejos fluorados, provocando la precipitación de los metales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad Autónoma de Castilla y León (Proyecto de Investigación Ref. SA015A06).

Referencias

- Aksyuk, A.M. y Zhukovskaya, T.N. (1994). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4305-4314.
- Aksyuk, A.M. (2000). *Economic Geology*, 95, 1339-1347.
- Casquet, C. y Tornos, F. (1984). *Boletín Geológico y Minero*, CXVI, 58-79.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981). En: *Skarn deposits* (B. Skinner, Ed.). *Economic Geology*, 75 anniversary volume, 317-391.
- Eugster, H.P. (1985). *Mineralogical Magazine*, 49, 7-23.
- Kwak, T. A. P. (1994). En: *Alteration and alteration processes associated with ore-forming systems* (D.R. Lentz, Ed.). Geological Association of Canada, Short Course Notes, 11, 381-402.
- Meinert, L. D. (1995). En: *Magmas, Fluids, and Ore Deposits* (J.F.H. Thompson, Ed.). Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 23, 401-418.
- Meinert, L. D. (1997). *Geology*, 6, 185-208.
- Moore, J. N. y Kerrick, D. M. (1976). *American Journal of Science*, 276, 502-524.
- Piazolo, S. y Markl, G. (1999). *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 91-107.
- Rice, J. M. (1977). *American Journal of Science*, 277, 1-24.
- Rice, J.M. (1980a). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 219-235.
- Rice, J.M. (1980b). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, 205-223.
- Timón, S.M. (2008). *El skarn de scheelita de Los Santos (Salamanca). Química mineral, inclusiones fluidas e isótopos estables*. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, 396 p.
- Timón, S. M., Moro, M. C., Cembranos, M. L., Fernández, A. y Crespo, J.L. (2007). *Mineralogy and Petrology*, 90, 109-140.
- Tornos, F. Galindo, C. y Spiro, B.F. (2001). En: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century* (A. Piestrynsky, Ed.). Swets and Zeitlinger Publishers Lisse, 921-924.
- Ugidos, J.M. y Recio, C. (1993). *Chemical Geology*, 103, 27-43.
- Valley, J.W., Petersen, E.U., Essene, E.J. y Bowman, J.R. (1982). *American Mineralogist*, 67, 545-557.
- Wood, S.A. y Samson, I.M. (1998). *Reviews in Economic Geology*, 10, 33-80.
- Yenes, M., Álvarez, F. y Gutiérrez-Alonso, G. (1999). *Journal of Structural Geology*, 21, 1419-1440.
- Zhu, C. y Sverjensky, D.A. (1991). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1837-1858.