

# CARACTERIZACIÓN DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS DEL FILÓN DE FLUORITA RIGRÒS (GIRONA): RESULTADOS DE LA-ICP-MS Y CRUSH-LEACH

À. PIQUÉ<sup>(1)</sup>, À. CANALS<sup>(1)</sup>, F. GRANDIA<sup>(2)</sup> Y D.A. BANKS<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> *Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona.*

<sup>(2)</sup> *Enviros Spain S.L. Pg. de Rubí 29-31, 08197 Valldoreix, Barcelona.*

<sup>(3)</sup> *School of Earth and Environment, University of Leeds. Leeds, LS2 9JT, UK.*

El sistema filoniano de Rigròs pertenece a un conjunto de filones hidrotermales de baja temperatura encajados en el zócalo hercínico de las Cadenas Costeras Catalanas (CCC) y que localmente cortan la cobertera triásica (p.e. Canals, 1989a; Cardellach et al., 1990). Estos filones están constituidos mayoritariamente por fluorita, barita y sulfuros de Pb, Zn, y en menor cantidad de Cu, Ni, Co, Ag. Su formación se relaciona con la presencia de salmueras polisalininas que presentan temperaturas de homogeneización entre 75 y 270°C. En el sector norte de las CCC los filones, como los de Rigròs, Osor, Espinelves y Tagamanent, son ricos en fluorita y pobres en metales. Según Font (1983) el «stock» de fluorita de este sector puede estimarse en 3.5 a 4 millones de toneladas al 40-50%. Estos filones muestran una clara zonación vertical, con una disminución del contenido en barita y un aumento del contenido en metales en profundidad.

El conjunto de filones de Rigròs fue estudiado por Font (1983), Canals (1989a y b) y Canals y Cardellach (1993), a pesar de ello, siguen sin conocerse algunos datos cruciales con relación a la mineralización. El objetivo principal de este trabajo es el de caracterizar geoquímicamente los fluidos mineralizantes, a partir del estudio de los halógenos mediante crush-leach y de los metales mediante LA-ICP-MS, con la finalidad de conocer el origen de los fluidos y su contenido en metales.

## EL FILÓN RIGRÒS

El sistema filoniano de Rigròs se localiza a 45 km NNE de Barcelona, en el Macizo del Montseny, donde encaja en una granodiorita-monzogranito de afinidad calcoalcalina. El filón principal tiene una orientación N50-90° vertical, una anchura entre 0.5 y 3.5 m y una longitud y altura conocidas de 700 y 250 m respectivamente. Muestra una estructura ramificada, con filones más pequeños, de hasta 0.5 m de anchura, paralelos al filón principal. Éste es asimétrico, con estructuras bandeadas y, en menor grado, brechificadas. La mineralogía del filón consiste en fluorita y cuarzo, con cantidades menores de barita, calcita, galena y calcopirita. La barita se encuentra en las partes altas y centrales del filón, mientras que el cuarzo predomina en las partes bajas y en los hastiales. Los sulfuros aparecen diseminados en la fluorita, aunque mayoritariamente se concentran en los contactos entre fluorita y barita. El encajante próximo al filón presenta alteración propilitica (con silificación, carbonatación y presencia de clorita) y sericitica.

Los estudios microtermométricos realizados en inclusiones fluidas de distintas muestras de fluorita del filón principal y de filones laterales y superiores (Canals, 1989a y b) revelaron la existencia de fluidos polisalininos complejos, con temperaturas eutécticas entre -65 y -55°C. En los filones laterales y superiores se distingue un fluido (L) con temperaturas de homogeneización entre 80 y 140°C y de fusión del hielo entre -20 y -12°C, lo que equivale a salinidades entre 22.4 y 16 % eq peso NaCl. En el filón principal, además de este fluido L, existe también otro fluido (M) con Th entre 160 y 270°C, con un máximo a 210°C, y Tmice alrededor de -12°C, es decir de salinidad 16 % eq peso NaCl.

## GEOQUÍMICA DE LOS FLUIDOS

Los iones Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Li<sup>+</sup> han sido determinados mediante la técnica de crush-leach (Banks et al., 2000) en las inclusiones fluidas de 11 muestras de fluorita de Rigròs. Los fluidos L y M tienen relaciones Cl/Br molares entre 299 y 969, con la mayoría de valores cerca de la relación del agua de mar (658 molar; Fontes y Matray, 1993). Las relaciones Na/Br molares se encuentran entre 114 y 431, todas ellas menores que la del agua marina (564 molar; Fontes y Matray, 1993). Así los fluidos de Rigròs se sitúan a la izquierda de la curva de evaporación del agua marina (Fig.1a), implicando la existencia de procesos de interacción agua-roca que consumen sodio y/o liberan cloro. Una pérdida de sodio podría implicar la ganancia de otros cationes, posiblemente calcio y/o potasio. Los fluidos L tienen relaciones Na/K (9-21 molar) inferiores a los fluidos M (22-43 molar) (Fig.1b). De hecho, hay un claro enriquecimiento en potasio respecto al agua marina en los fluidos L, en cambio, los fluidos M muestran un pequeño empobrecimiento (Fig.1c). Otra evidencia de procesos de interacción agua-roca es la gran cantidad de litio presente en los fluidos, con relaciones Li/Br mucho mayores que las del agua marina, estando los L más enriquecidos en litio (1.9-4.0 molar) que los M (0.6-1.4 molar).

Se han analizado 319 inclusiones fluidas mediante LA-ICP-MS (Allan et al., 2005) en 8 muestras de fluorita. Los elementos analizados son el Na, Mg, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Ba y Pb y los resultados originales son relaciones elemento/sodio. La representación gráfica de las relaciones molares Mg/Na respecto K/Na permite separar los fluidos L de los M, siendo los primeros más ricos en potasio que en magnesio, y al revés los segundos (Fig.2). El bario, en cambio, es mucho menos abundante que el potasio y magnesio en ambos fluidos. Una representación matricial

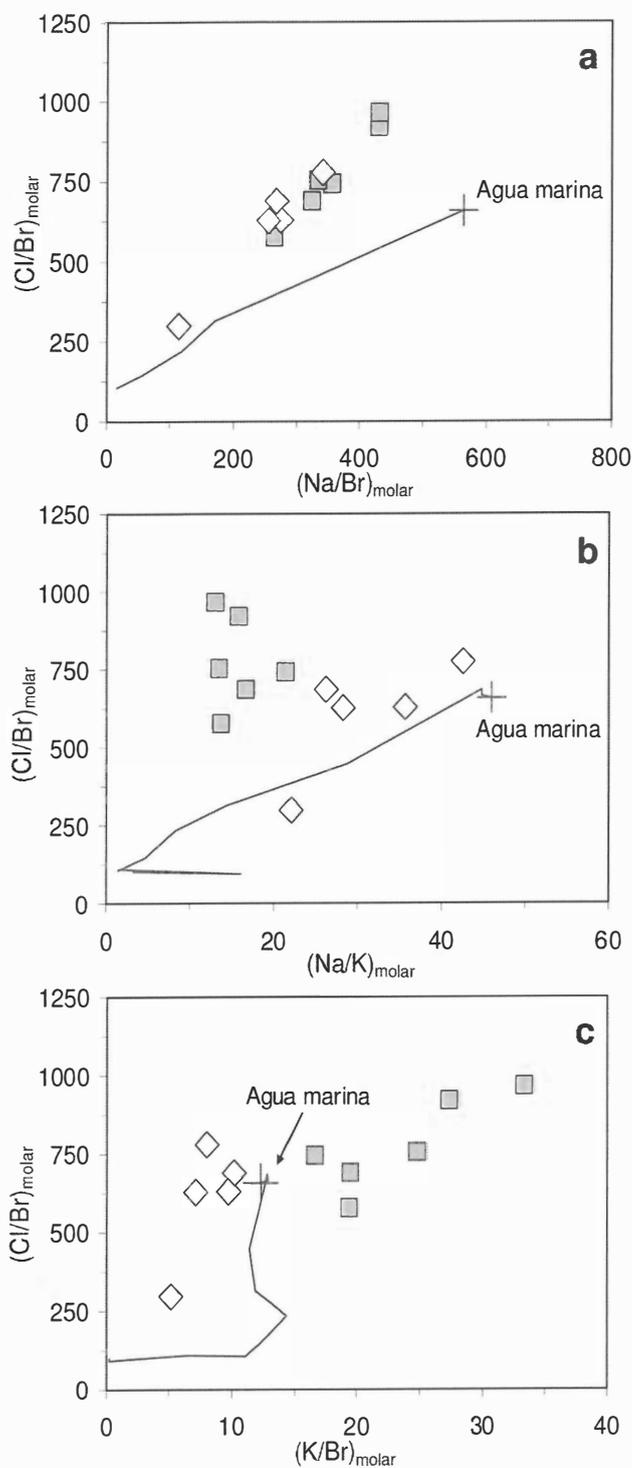


Figura 1: Representación de las relaciones molares Cl/Br versus Na/Br (a), versus Na/K (b) y versus K/Br (c) de los fluidos L (■) y M (◇) del sistema filoniano de Rigròs. Curva de evaporación del agua marina según datos de Fontes y Matray (1993).

de las relaciones molares ha permitido establecer el orden de abundancia en moles de ciertos metales en los fluidos, siendo:  $Cu \gg Fe > Mn \sim Zn > Pb \gg Ag$ , pero no diferenciando claramente los fluidos L de los M.

Dado el gran número de medidas de LA-ICP-MS (2745) y de tratarse de datos composicionales, se ha aplicado la técnica estadística de análisis de componentes principales, utilizando la distancia composicional (Aitchison, 1982) y como representación gráfica el biplot. El biplot (Fig.3) ex-

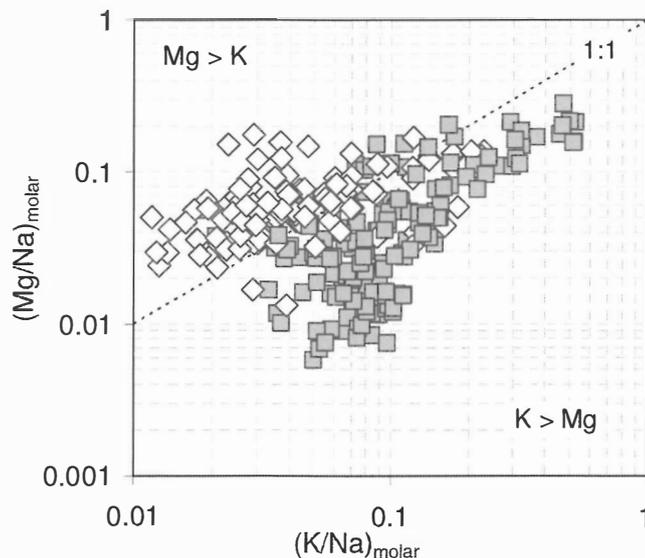


Figura 2: Relaciones Mg/Na versus K/Na molares de las inclusiones fluidas de Rigròs analizadas mediante LA-ICP-MS. (■) = fluido L. (◇) = fluido M.

plica el 65% del total de la variancia composicional, teniendo en cuenta las variables magnesio, potasio, bario, cobre, zinc y plomo, como relaciones molares respecto al sodio. Puede observarse como la variable relativamente más dispersa es el zinc, seguida del bario y el cobre y se aprecia como el vínculo entre el bario y el plomo es casi ortogonal al vínculo entre el zinc y el cobre, de modo que los cocientes Pb/Ba y Zn/Cu podrían ser independientes.

Las concentraciones absolutas de los elementos en los fluidos de Rigròs se han calculado a partir de las salinidades promedio de cada población de inclusiones (Allan et al., 2005). Para este cálculo es necesario conocer la relación Ca/Na de los fluidos, pero al trabajar con fluoritas esta relación no pudo ser medida mediante LA-ICP-MS, y se ha aproximado con un balance de cargas de los datos de crush-leach. Las relaciones Ca/Na molares calculadas están entre 0.54 y 0.83. Las concentraciones promedio calculadas de los elementos alcalinos y alcalinotérreos, en siete de las ocho muestras, son: para el sodio de 23400 a 37800 ppm, el potasio de 1500 a 5500 ppm, el magnesio de 900 a 2300 ppm, el calcio de 28700 a 36600 ppm y el bario de 60 a 460 ppm. Y para el caso de los metales: el hierro de 90 a 1300 ppm, el manganeso de 40 a 100 ppm, el zinc de 40 a 190 ppm, el plomo de 35 a 190 ppm, el cobre de 650 a 2100 ppm y por último la plata de 10 a 20 ppm. La muestra restante presenta inclusiones del fluido L, pero en este caso las concentraciones promedio, exceptuando el sodio, son mayores que en las demás muestras (Na = 27300, K = 11100, Mg = 3200, Ca = 37100, Ba = 990, Fe = 3500, Mn = 113, Zn = 680, Pb = 470 y Cu = 2200, todas en ppm).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Dado que las salinidades de Rigròs difícilmente pueden ser explicadas exclusivamente por interacción agua-granito, las relaciones de halógenos, que se comportan de forma conservativa excepto en la precipitación o disolución de evaporitas, se han interpretado con los mismos criterios que para las salmueras de cuenca. Los valores de Cl/Br pueden explicarse con un modelo de mezcla entre un fluido derivado del agua marina, con cierto grado de evaporación, y un fluido de disolución de halita, habiendo sido di-

