

Calako skarn-a: ezaugarri geokimikoak eta U-Pb datazioak (Cala skarn: Geochemical characteristics and U-Pb dating)

Jule Urbietta Galarra, Sonia Garcia de Madinabeitia*,
Aratz Beranoaguirre de Miguel, Jose Ignacio Gil Ibarguchi

Geologia Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Cala meategia Ossa-Morena Zonaldean (OMZ) kokatzen da, Iberiar Mazoaren hego-mendebaldean. Hango mineralizazioa nahiko konplexua denez, azken urteotan asko eztabaidatu da horren inguruan, baina berriki egin diren ikerketan arabera, mineralizazioaren zati bat bertan azaleratzen den skarn kaltziko batekin erlazionatuta dagoela interpretatu da. Lan honetan skarn-eko granateak datatu dira U-Pb sistema eta LA-ICP-MS metodoaren bidez. Mineral horiek primarioak direnez, metasomatismoa datatzea ere posible izan da skarna bera ere datatuz. Lortutako emaitzen arabera skarna duela 335 ± 1 Ma sortu zela ondorioztatu da. Granate kaltzikoaren ($\text{Gros}_{52-59}\text{Andr}_{40-44}$) konposizio kimikoa nahiko homogeneoa da, batez ere elementu nagusiak aztertzean, eta aztarna elementuen zein REE-en kontzentrazioak zonazio oso ahula erakusten dute, batik bat elementu trivalentetan. Honenbestez, granate hauen sorreran sistemako P-T baldintzak nahiko konstante mantendu zirela ondorioztatu da.

HITZ GAKOAK: Skarn, granate, mikrozunda elektroniko, LA-ICP-MS.

ABSTRACT: *Cala mine is located in the southwest of the Iberian Massif, in the Ossa-Morena Zone (OMZ). Due to the complexity of its mineralisation, there has been much debate in recent years but, according to recent studies, it is interpreted that part of the mineralisation is related to a calcic skarn that outcrops nearby. In this work, garnets from this skarn have been dated using the U-Pb geochronology by LA-ICP-MS, and the obtained age is 335 ± 1 Ma. Calcic garnets ($\text{Gros}_{52-59}\text{Andr}_{40-44}$) show homogeneous major elements distribution. A weak chemical zonation can be observed in trace elements and REE, more evident in trivalent elements. This chemical homogeneity has been related to a stable system, where P-T conditions have remained quite stable.*

KEYWORDS: Skarn, garnet, microprobe, LA-ICP-MS.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Sonia Garcia de Madinabeitia. Geologia Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU), Sarriena Auzoa z/g. 48940 Leioa (Bizkaia). – sonia.gdm@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0002-3648-6490>

Nola aipatu / How to cite: Urbietta Galarra, Jule; Garcia de Madinabeitia, Sonia; Beranoaguirre de Miguel, Aratz; Gil Ibarguchi, Jose Ignacio (2022). «Calako skarn-a: ezaugarri geokimikoak eta U-Pb datazioak». *Ekaia*, 42, 2022, 73-86. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.22952>).

Jasotze-data: 2021, ekainak 30; Onartze-data: 2021, urriak 18.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2022 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Iberiar penintsularen hego-mendebaldean orogenia Variskar zein Kadomiarrarekin erlazionatutako mineralizazioak ageri dira, eta horietako bat Calako mineralizazioa da [1, 2]. Oro har magnetitaz osatuta dago, eta kopuru txikiagoan piritaz, kalkopiritaz, kloritaz edo epidotaz, besteak beste [3]. Mineralizazioaren jatorrizko morfologia geroago gertatu ziren SW bergentziako zamalkaduren eraginez aldatu zen, arroka ostalariaren eta Calako stock-aren arteko ukipena eraldatuz [4]. Mineralizazio hauek, sortu dituzten prozesu geologikoen arabera bereizi dira, (i) zizaila-zonarekin erlazionatuta dagoena, eta (ii) skarn kaltzikoarekin erlazionatuta dena [5]. Bien arteko desberdintasuna nabaria da: zizaila-zonarekin erlazionatutako mineralizazioetan banda-egiturak garatu ziren bitartean, skarn kaltzikoarekin erlazionatutakoetan ez da deformazio-egiturarik antzematen, eta sortu diren mineral-elkarteak Calako granodioritarekiko paraleloki ageri dira.

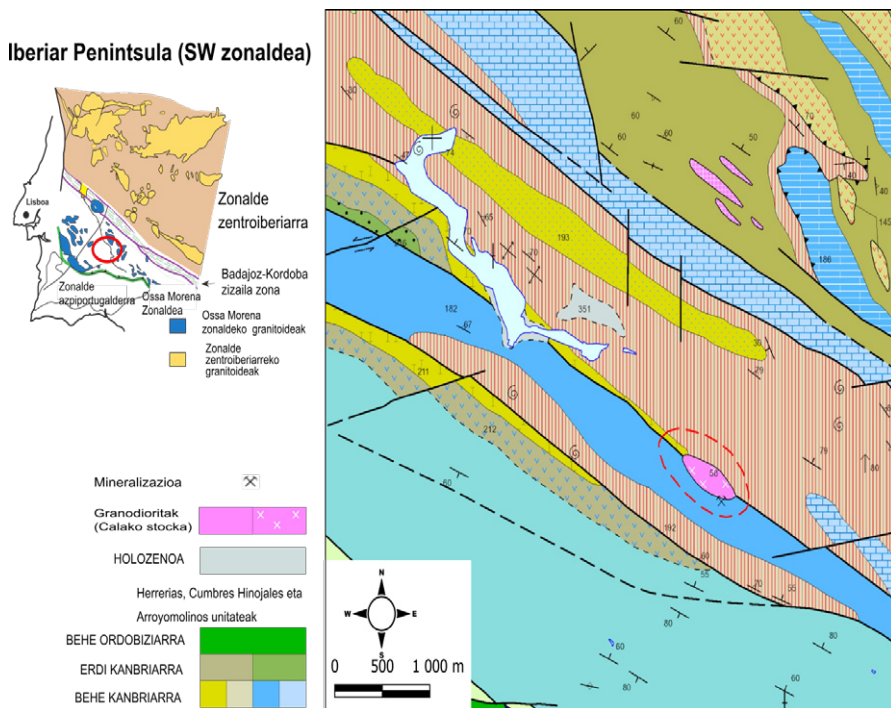
Calako mineralizazioen adina ezartzeko metodo ez-zuzenak erabili izan dira, erlazionaturiko arroketako adinen bitartez, ohiko mineralogia ez baita izan datazioetarako aproposa. Halaber, azken urteotan U-Pb sistemarako garatu diren errutina berriei esker, datagarri diren mineralen zerrenda handitu egin da: tartean sartu dira skarnetan arruntak diren granateak, esaterako [6].

Lan honen helburu nagusia skarn kaltzikoaren adina zehaztea da, bertako granateak laser-ablazio bidez induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometro (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*; LA-ICP-MS) bidez aztertuz. Horrela, analizatutako granateen U-Pb erlazioaren arabera adin zehatzagoa lortzea posible izan da. Bestalde, aurretik egindako ikerketa lanetako datazioak kontuan hartuz, inguruko historia geologikoa eraikitze bidean aurrerapausoak eman dira. Horrez gain, LA-ICP-MS eta mikrozuendako datuak batuz granateetan karakterizazio kimiko osoa egin da, eta mineralizazio-prozesuari buruzko informazio baliagarria lortu da.

2. TESTUINGURU GEOLOGIKOA

Cala meategia Iberiar penintsularen hego-mendebaldean kokatzen da, Huelvako probintziaren iparraldean. Geologikoki, Iberiar Mazizoaren hegoaldean dagoen Ossa-Morena Zonaldean (OMZ) kokatzen da [7], eta hango arroketan bi ziklo orogenikoren aztarnak ikusi daitezke. Neoproterozoikoan metatutako metakinetan, Serie Negra Formazioan esaterako, orogenia Kadomiarrak eragindako deformazioa eta metamorfismoa antzeman daitezke [8]. Ondoren, Devoniar eta Permiar bitartean gertatu zen

orogenia Variskarra dela eta, aurretik metaturiko materialek eskualde metamorfismoa eta bi deformazio fase izan zituzten. Deformazio fase horiek eragindako egituretako bat Olivenza-Monesterioko antiforma da, non hainbat gorputz magmatikoren intrusioak ageri baitira [4, 9]. Intrusio magmatiko horien artean Santa Olallako konplexu plutonikoa dago, eta handik 8 km mendebalderantz Calako stocka kokatzen da. Hain zuzen ere, gorputz honen intrusioak inguruko Behe Kanbriarreko karbonatozko arroketan, kareharri zein dolomitetan, ukipen metamorfismoa eragin zuen eta Calako skarn kaltzikoa sortu zen (1. irudia) [10]. Skarnak zonazioa erakusten du [11]: gorputz intrusibotik gertu granateetan aberatsa da (grosularia-andradita), eta urrundu ahala skarnaren mineralogia aldatu egiten da, granateen kopurua gutxitu eta piroxenoena (diopsido-hedenbergita) handitu. Mota honetako mineralak fase prograduan sortzen dira, eta, beraz, granateetan eta piroxenoetan aberatsa den skarn prograduen artean sailkatu da [5].



1. irudia. Calako stocka eta skarna (marra gorri etena), erlazionaturiko mineralizazioa eta inguruko unitateen mapa geologikoa [10].

3. METODOLOGIA

Calako skarnaren adina eta ezaugarri kimikoak aztertzeko, granateak erabili dira, teknika ezberdinen bitartez mineral horien ezaugarri zehatzekinak bilatuz. Horretarako, granateen konposizio kimikoa zehaztu da mikrozunda (elementu nagusietarako) eta LA-ICP-MS (lur arraro (REE) eta azterna elementuetarako) bidez. Granateen adina ezartzeko, U-Pb sistema erabili da, LA-ICP-MS analisien bitartez.

3.1. Mikrozunda elektronikoa

Mikrozunda elektronikoaren bidez karbonoz gainestaltako 4 xafla meheetako datuak erabili dira granateen konposizio kimiko zehatza lortzeko. Granateak osatzen dituzten elementu kimikoen kontzentrazioak neurtu dira granate bakoitzaren hainbat puntutan, 66 analisi guztira, eta horrela, konposizio kimikoez gain elementu kimikoek mineral horietan zehar duten banaketa ere ezagutu da. Horretarako, Espainiako Mikroskopia Elektronikoaren Zentro Nazionalan (*Centro Nacional de Microscopía Electrónica de España, Universidad Complutense de Madrid*) uhin-luzera sakabanaketadun lau espektrometroz hornitua dagoen JEOL JXA-8900M mikrozunda elektronikoa erabili da. Analisiak egiteko erabili diren lan-bal-dintzak honako hauek izan dira: 15 kV-ko tentsio-azelerazioa, 15 nA-ko izpi-korrontea eta 5µm-ko izpi-diametroa. Elementu bakoitza 10 s (maximoa) eta beste 10 s (oinarria) zenbatu dira. Erabilitako estandarrak kaersutita, almandinoa, albita, sillimanita, mikrokлина eta Cr eta Ni metal puruak barnean hartzen dira analisiak egiteko. Detekzio-mugak (µg/g-tan) honako hauek izan dira: Ca 150, Mg 100, Fe 300, Mn 250, Ti 225, Na 150, K 175, Cr 250, P 150, F 500, Cl 200, Ni 150, Al 175 eta Si 235.

Horrela, puntu guztietan neurtu diren oxidoen ehunekoetatik abiatuz, puntu bakoitzean analizatu diren katioen kopurua kalkulatu da. Hasteko, oxido bakoitzaren molak kalkulatu dira, eta oxidoa osatzen duten oxigenoekin eta katioekin biderkatu dira. Horrela, oxido bakoitzean dauden katoi eta oxigeno molak kalkulatu dira. Ondoren normalizazio konstantea deritzon balorea kalkulatu da, formula osatzen duten oxigeno kopurua, kasu honetan 12, oxido guztietako oxigeno molen baturarekin zatituz. Normalizazio konstante hau oxidoetako katioi molekin biderkatu da, eta katioen balio normalizatuak lortu dira. Azkenik, normalizatutako katioi bakoitzaren balioa berez formulan egon beharreko zortzi katioi eta errealtatean kalkulaturiko katioen balio normalizatuaren batuketaren arteko erlazioarekin biderkatu dira. Modu honetan, katoi bakoitzaren balioak ezagunak izanik, eta oxigenoarena ere bai, granatean analizatutako puntu bakoitzaren formula zehatza kalkulatu da, baina, puntuen artean aldaketa nabarmenik ez dagoenez, granate osoaren formulatzat hartu da. Azkenik, granatearen konposizio kimiko zehatza zein den jakinda, minerala sailkatu da.

3.2. LA-ICP-MS

3.2.1. U-Pb datazioak egiteko protokoloa eta datuen tratamendua

Calako granateetako U-Pb analisiak Geokronologia eta Geokimika Isotopikoko Ikerkuntza Zerbitzu Orokorrean (UPV/EHU) egin dira, ICP-MS kuadropolarrari elkartutako bi laser ablazio-sistemen bidez (1. taula). Guztira sei analisi-saio egin dira; lehenengo lauak egiteko, New Wave 213 nm Nd: YAG laserra erabili da, eta azken biak berriagoa den RESOLution S-155 (Resonetics) 193 nm ArF Excimer (CompexPro 102, Coherent) laserraren bidez egin dira. Saio bakoitzean analisi kopuru desberdinak egin dira laginetan, baina guztiak modu estatikoan egin dira. ICP-MS kuadropolarrari dagokionez, analisi guztietan iCapQ espektrometroa (Thermo Scientific) erabili da, honako isotopo hauek neurtuz: ^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th eta ^{238}U , denak 30 ms-tan, ^{207}Pb izan ezik, azken hau 60 ms-tan.

1. taula. U-Pb analisi isotopikoetarako erabilera parametroak.

	U-Pb New Wave	U-Pb Resonetics	REE map
Laborategia & Laginen			
Laborategiaren izena	UPV/EHU-ko Geokronologia eta Geokimika Isotopikoko Ikerkuntza Zerbitzu Orokorra		
Laginaren izena; minerala	Granatea		
Laginaren prestaketa	Epoxy erretsinazko lagin lodiak		
Laser ablazio - sistemak			
Enpresa, modeloa & mota	New Wave 213 nm Nd:Yag	RESOLution S-155 (Resonetics) 193 nm ArF Excimer laser (CompexPro 102, Coherent)	
Ablazio gelaxka & bolumena		S-155 bolumen bikoitzeko gelaxka (Laurin Technic)	
Uhin - luzera (nm)	213	193	
Dentsitate energetikoa (J/cm ²)	~3	~1.3	7
Errepikapen tasa (Hz)	10	17	10
Ablazioaren iraupena (s)	60	Jarraia	
Analisiaren tamaina (µm)	80	220	38
Laginketa mota / ezaugarriak	Puntualea	Puntualea	Puntuaren desplazamendua µm/s
Garraio - gasa	100% He gelaxkaren barruan eta Ar gas	100% He gelaxkaren barruan, Ar and N ₂ gas gehiagarria zuziaren barnean eta ondoren	
He fluxua (l/min)	0,4	0,4	0,4
ICP-MS			
Enpresa, modeloa eta mota	iCap Q		
Laginaren sarrera	Ablazio aerosola		
Irratia - irrata (W)	1550		
Gas - gehiagarriaren jarioa (l/min)	0.8 (Ar)	0.8 (Ar), 0.04 (N)	

Sistemaren funtzionamendu zuzena ziurtatzeko, NIST SRM612 erreferentziazko materiala [12] erabili da, ekipamenduaren sentikortasuna eta

oxidoen tasa baxua doitzeko. Horrekin batera, saio analitiko bakoitzean kalibratzeko erabili den erreferentziazko materiala Willsboro (jakinarazpen pertsonala) granatea izan da, eta emaitzen kalitatea frogatzeko, Jaco eta Mali [13] granate sekundarioak erabili dira. Datuen murrizketa egiteko, Iolite 4.1 softwarearen [14] tresna eta osagarria den VizualAge [15] erabili dira (2. taula). Analisi hauetan erabili den konfigurazioaren arabera datuak 80 s-ko analisisen bidez eskuratu dira, lehenengo 20 s-ko hondo-zaratari eta ondorengo 60 s-ko ablazioari dagozkielarik.

2. taula. Datazioak eta REE mapak egiteko datuen tratamenduaren ezaugarriak.

	U-Pb New	U-Pb Resonetics	REE map
Datuen tratamendua			
Programa	Iolite 4.1		
Datuen murrizketa eskemak	Vizualage		Aztarna elementuak eta Ca barneko patroia bezala
Hondo zatara	20 s		
Kalibrazio	Willsboro granatea patroia primario bezala eta Jaco eta Mali patroia sekundario bezala		NIST SRM612 patroia primario bezala; Willsboro granatea patroia sekundario bezala.
Patroien informazioa	Willsboro Granatea		NIST-612 (Jochum et al., 2011)
	Willsboro granatea (207Pb/235U= 1.7565)		

Bestalde, analisisetako datuak aztertu ondoren, horietako batzuk baztertu egin dira, besteak beste inklusioak, hausturak edo Pb-arrunt (Pb_a) anomaloa erregistratu direlako. Guztira 280 analisisetatik 48 baztertu dira.

Behin zuzenketa hauek guztiak egin ostean, datuak esportatu egin dira, eta Isoplot/Ex v.4.15 softwarearen bidez [16] konkordia-diagramak [17] sortu dira. Diagramak Pb_a zuzenketarik gabe eta Pb_a zuzenketarekin egin dira, kalkulaturako adinetan alderik dagoen ikusteko.

3.2.2. Analisi elementalak egiteko protokoloa eta datuen tratamendua

RESOLution S-155 (Resonetics) 193 nm ArF Excimer (CompexPro 102, Coherent) laser-ablazio sistemaren bidez granate bateko aztarna elementuen eta lur arraroen (REE) kontzentrazioak ere neurtu dira. Saio analitiko honetan hainbat isotopo neurtu dira: ^{29}Si eta ^{44}Ca 7 ms-tan, ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th eta ^{238}U 20 ms-tan.

Kasu honetan, ablazioa jarraitua eta mugikorra izan da, segundoko 1 μm mugitu da. Ildaska honen diametroa gainerako analisi puntualekin alderatuz nabarmen txikiagoa da, 38 μm , eta ablazioa gertatzeko energia handiagoa da 7 J/cm² (1. taula).

Datu hauek aurrekoen moduan Iolite 4.1 softwarearekin tratatu dira (2. taula), eta ondoren mapa konposizionalak eraiki dira. Datuak tratatzeko, NIST SRM612 beira [12] erabili da patroi nagusitzat, sistemaren neurketa eta elementuen kontzentrazioen arteko erlazioak ezartzeko; eta barne-erreferentziatzat Ca erabili da, laserrak eragindako jitoa zuzentzeko. Neurturiko elementu bakoitzerako mapa bat egin da granatearen homogeneotasuna aztertzeko.

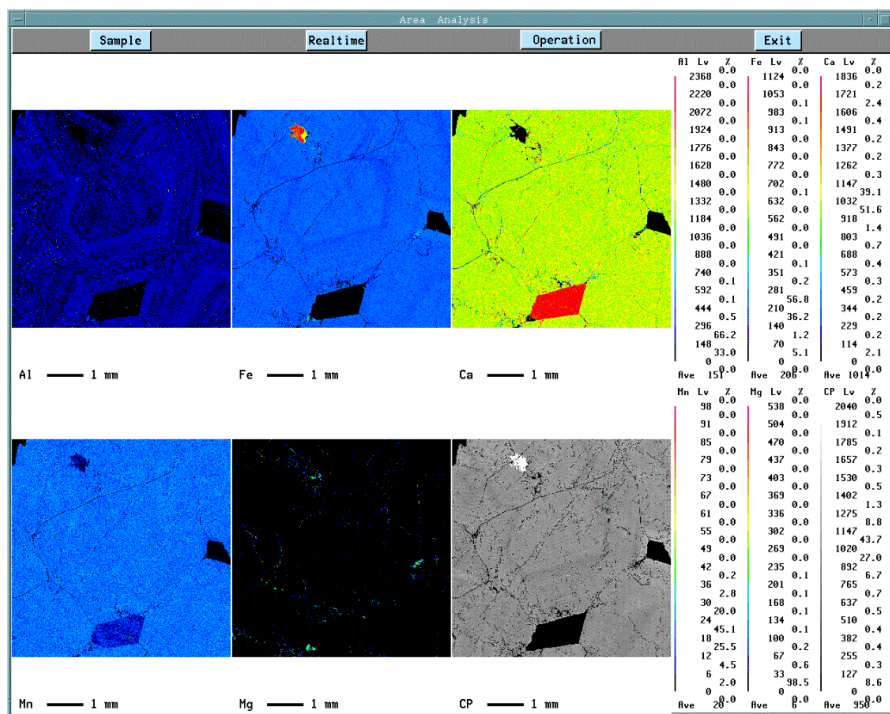
4. EMAITZAK

4.1. Granateen konposizio kimikoa

4.1.1. Elementu nagusiak

Mikrozunda elektronikotik lortutako datuen arabera, SiO_2 eta CaO dira oxido nagusiak, SiO_2 kasuan %36,96-%37,24 pisutan, eta CaO kasuan % 32,40-% 34,37 pisutan. Horrez gain, FeO kantitateak esanguratsuak dira (% 18,13-% 22,94 pisutan), eta Al_2O_3 kantitate baxuagoan agertu arren, gainerako elementuekin alderatuta ugariagoa da (% 4,83-% 8,56 pisutan). Granate hauek oro har grosularia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)-andradita ($\text{Ca}_3(\text{Fe}^{2+})_2(\text{SiO}_4)_3$) bezala sailkatu dira ($\text{Grs}_{52}\text{-Adr}_{46}$ eta $\text{Grs}_{60}\text{-Adr}_{39}$ balioen artean). Uvarovita, piropo, almandino eta espesartinareen balioak oso baxuak dira, eta ez dira esanguratsuak.

Elementu nagusien kontzentrazioa ezagutzeko mikrozundarekin zenbait puntutan Al, Fe, Ca, Mn eta Mg neurtu dira, eta, horrez gain, mapa konposizionalak lortu dira granate bakoitzaren homogeneotasuna aztertzeko. Granateek oro har homogeneotasuna erakusten dute elementu hauekiko, baina Al eta Fe zonazio ahul bat suma daiteke, nahiz eta kontzentrazioan ikusten diren aldaketak esanguratsuak ez izan (2. irudia).

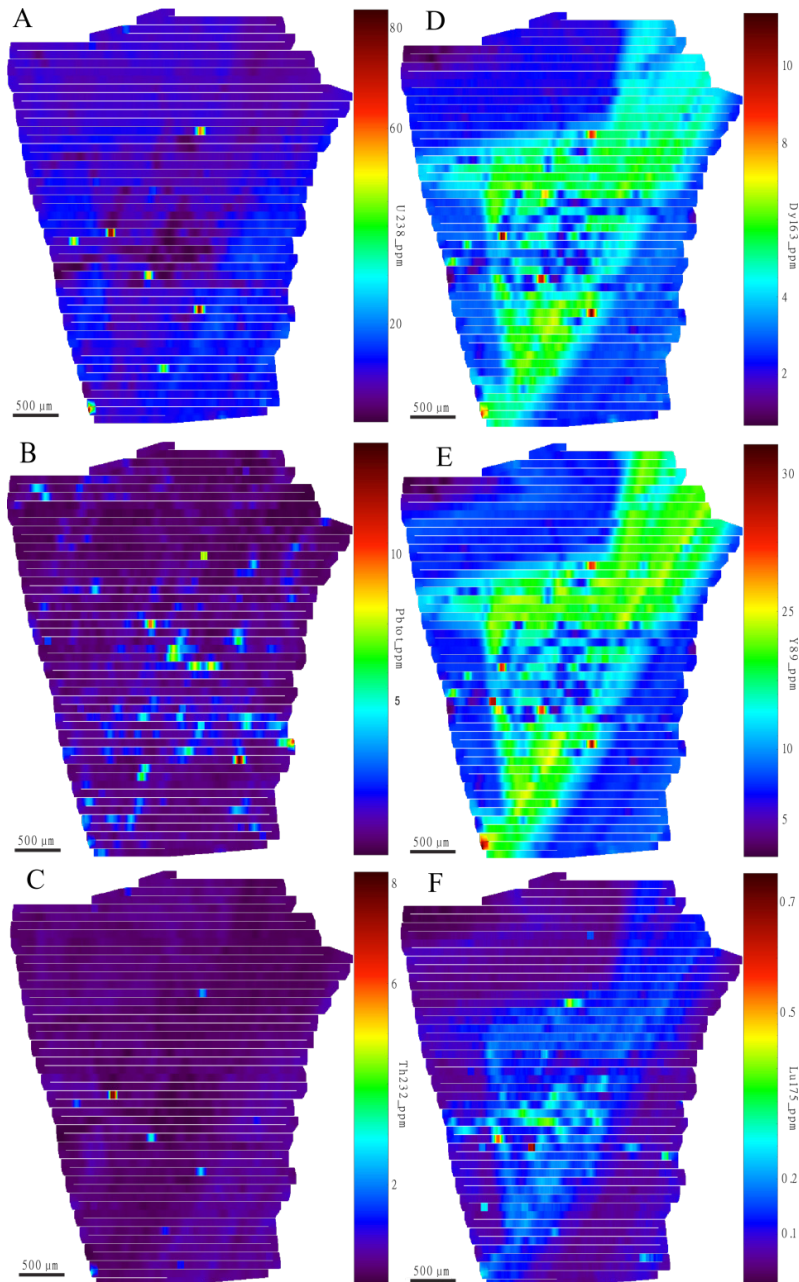


2. irudia. 14.6-86B lagineko mapa konposizionalak. Koloreek elementu bakoitzaren mikrozundak neurtutako intentsitatea erakusten dute.

4.1.2. Azterna elementuak eta REE

LA-ICP-MS-rekin laginaren azterna elementuen eta lur arraroen kontzentrazioa ere neurtu dira granate batean. Oro har Calako granatean neurtu diren kontzentrazioak nahiko baxuak dira, eta analisi gehienetan 1-20 $\mu\text{g/g}$ tartean kokatzen dira. Elementu nagusien antzera, Iolite 4.1 programaren bitartez azterna elementu eta REE bakoitzaren mapa konposizionalak eraiki dira (3. irudia).

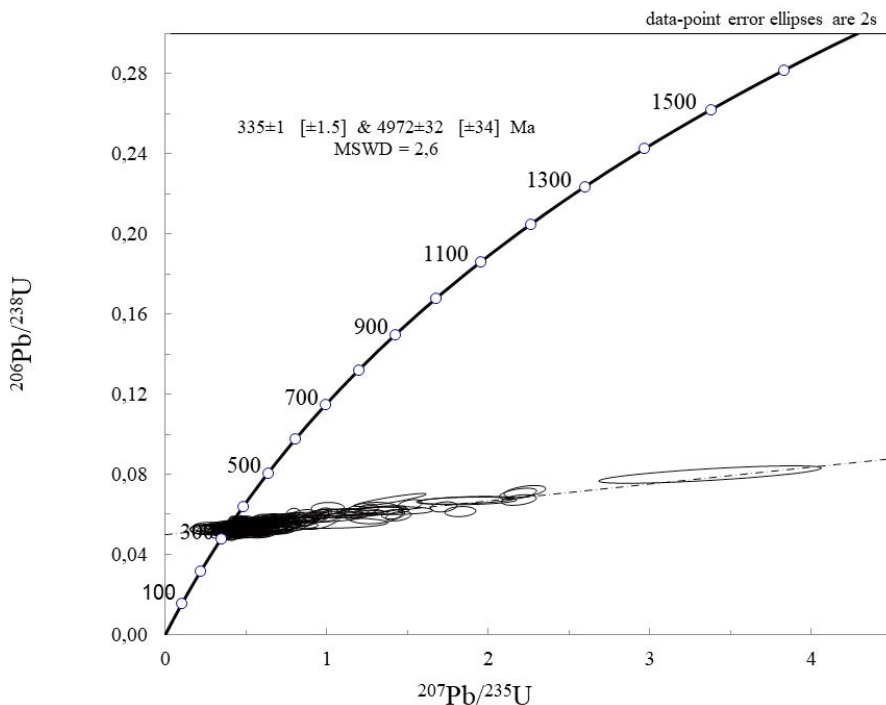
Oro har granate hauek homogeneotasuna erakusten dute U, Pb eta Th kasuan. Y, Dy eta Lu elementuei dagozkien mapak, aldiz, zonazioa erakusten dute, eta, beraz, elementu hauen kontzentrazioa heterogeneoagoa da granate hauetan (3. irudia).



3. irudia. Azterna-elementu eta REE mapa konposizionalak. Elementu bakoitzaren kontzentrazio-aldaketak ikusten dira granatean zehar. A, B eta C: mapa konposizional homogeneoak; D, E eta F: zonazioa erakusten dute.

4.2. Datazioak

Kristaltzeko momentuan, granateen egituran, U sartzeaz gain Pb ere sartzen da, Pb arrunta deiturikoa [18]. Hori dela eta, U-Pb analisiak egi-terakoan Pb erradiogenikoa (U-ren desintegraziotik sortzen dena) anali- zatzeaz gain Pb arrunta (kristaltzean egituran sartu zena) ere neurtzen da. Granateen U-Pb datazioak egiten direnean, normalean, ez dira analisi kon- kordanteak lortzen, baizik diskordantzia-tasa ezberdinetakoa emaitzak. Ca- lako granateetan eginiko analisek Wetherill Konkordia diagraman [17] irudikatzean diskordia lerro zuzena definitzen dute, Konkordiarekin beheko ebakidura 335 ± 1 Ma izanda (4. irudia). Analizaturiko 4 granateen datuak aztertzean, nabarmena da mineralen arteko homogeneotasuna: ez dute alda- ketarik erakusten adinean eta kontzentrazioetan.



4. irudia. Isoplot 4.15 bidez ateratako Wetherill Konkordia diagrama [17].

5. DISKUSIOA

Calako stock granitikoaren inguruan azaleratzen den mineralizazioa- ren jatorria aktibitate igneoarekin erlazionatu da [19], eta skarnaren adina

zehazteko, Calako stockaren porfido granodioritiko bateko zirkoietan, U-Pb ID-TIMS-en bitartez: $338 \pm 0,4$ Ma-ko adina ezarri da [5]. Porfido granodioritiko horren intrusioak Herrerías eta Cumbres Hinojales unitateetako karbonatozko arroketan eragindako metasomatismoa izan da skarna sortu duen prozesu geologikoa. Lan honetan, laser bitartez, zuzenean analizatu diren granateen kristalizazioaren adina 335 ± 1 Ma dela ezarri da, adin hori skarnari egokitzuz. Era berean, Calako stockaren inguruan dauden gorputz igneo batzuen adina oso antzekoa da, 340 ± 3 Ma bitartean [2].

Calako azaleramendua polifasikoa den sistema hidrotermal konplexu batekin erlazionatu da [19]. Fase progradoan sortutako mineralak, granateak esaterako, jatorri magmatiko eta metamorfikodun fluidoekin erlazionatu dira. Berantiarragoa den fase eretrogradoan sortu ziren mineralak, ordea, jatorri meteorikodun fluidoekin erlazionatu dira [5]. Hau honela, azken fase hau zona epizonalago batean gertatu zela ondorioztatu da, P-T (presio-temperatura) baldintzak baxuagoak ziren zonalde batean, hain zuzen ere.

Mineralen hainbat ezaugarri, konposizio kimikoa edo zonazioa adibidez, oso baliagarriak izan daitezke hauen sorrera-prozesuak ulertzeko. Hori dela eta, skarn prograduko granateen konposizio kimiko zehatza jakinda ($\text{Grs}_{52}\text{-Adr}_{46}$ eta $\text{Grs}_{60}\text{-Adr}_{39}$) fluido hauek Si^{3+} , Fe^{3+} eta Al^{3+} metaletan aberatsak izan behar zutela ondorioztatu daiteke, bai eta granateetako Mg^{2+} eta Ca^{2+} protolitotik eratorriak izan daitezkeela ere.

Zonazioari dagokionez, fluido hidrotermalean dauden metalen solubilitatea aldakorra da, P-T baldintzen arabera [20]. Horrela, P-T baldintzak aldakorrek diren sistema batean fluido hidrotermalek eragiten badute, mineralen gehienetan zonazioa ikusten da. Calako granate hauetan, aldiz, elementu nagusiak, aztarnak eta REE-ak nahiko homogeneousak dira (2. eta 3. irudiak), eta eskala handiko zonazioa [21] ez da islatzen xehetasun handiko analisietan, zeren fluido hidrotermaletako metalak modu homogeneousan hauspeatzen baitira mineralaren kristalizazio-prozesuan zehar. Hori dela eta, lortutako datuen arabera, pentsa daiteke mineral hauek sortu zirenean inguruko P-T baldintzak konstante mantendu zirela, aldaketarik gabe. Honela izango ez balitz, zonazioa modu argiagoan ikusi beharko litzateke.

Bestalde, granateetan zehar elementu nagusien kontzentrazioa antzekoa dela ikusita, fluido hidrotermalaren difusioa modu homogeneouso batean gertatu dela uste da, hau da, fluidotik hauspeatu diren metalen proportzioa konstante mantendu da minerala kristalizatzen ari zen bitartean. Fluidoaren difusio-abiadurak ere eragina izan du prozesu honetan. Zonazioa gertatzeko, oro har, fluido hidrotermalaren difusio-abiadurak motela izan behar du: modu horretan, fluidoak luzaroan eragiten dio mineralaren zonalde bakoitzari, eta inguruko P-T baldintzen arabera metal bat edo beste hauspeatzen da [22]. Hau honela, metalen kontzentrazioak mineralaren zonalde batera mugatzen dira, eta zonazioa sortzen da. Aldiz, fluidoaren difusio-abia-

dura azkarra bada, metalen hauspeatzea gertatzeko denbora laburragoa de-
nez, metalen prezipitazioa ez da zonalde batera mugatuko, ez baitio denbo-
rarik ematen horretarako. Granate hauen gaur egungo izaera, beraz, fluido
hidrotermalen eta protolitoaren konposizioez gain, inguruko P-T baldintzen
eta fluidoen abiaduraren parametroekin erlazionatuta dago.

Aztarna elementuei eta REE-en mapa konposizionalei erreparatuz, zo-
nazioa nabarmenagoa dela dirudi, batez ere lur arraro astunetan (HREE),
baina errealtatean elementu hauen kontzentrazioen arteko aldea oso txikia
da. HREE-etan ikusten den zonazio hau eskala oso txikikoa izan arren, Al^{3+}
eta Fe^{3+} mapa konposizionaletan ikusten den zonazio ahularekin erlazona-
tuta egon daiteke, tribalenteak baitira.

6. ONDORIOAK

Lan honetan lortutako granateen adinak koherenteak direla ondorioz-
tatu da. Granate hauen sorrera-prozesuarekin erlazionatuta dauden in-
guruko gertaera geologiko batzuen adinaren arabera, granateak duela
 335 ± 1 Ma sortu zirela ezartzea bat dator inguruko datuekin. Modu hone-
tan, granateak U-Pb datazioak egiteko baliagarriak direla ondorioztatu da.

Calako granateen adina jakiteak skarn kaltzikoen eta gorputz igneo be-
rantiarren arteko erlazioa nabarmendu du. Azkenik, granateetako elementu
nagusien, aztarna elementuen eta lur arraroen zonazio ezak adierazten du
granate kaltzikoen sorreran sistemako P-T baldintzak konstante mantendu
zirela. Era berean, granatearen konposizio kimiko zehatzarekin eta aztarna
elementu zein REE kontzentrazioen balioekin, aukera dago fluido hidroter-
malen konposizioaren inguruko ideia orokor bat egiteko.

7. ESKER ONAK

Artikulu hau UPV/EHUko GIU 15/05 proiektuak finantzatu du. Egi-
leek, UPV/EHUko Geokronologia eta Geokimika Isotopikoko Ikerkuntza-
rako Zerbitzu Orokorraren (SGIker, UPV/EHU/ FEDER, EU) laguntza tekni-
koa eta giza babesa eskertzen dituzte.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VELASCO, F., AMIGO, J. M. 1981. «Mineralogy and origin of the skarn from
Cala (Huelva, Spain)». *Economic Geology*, **76**, 719-727.
- [2] ROMEO, I., LUNAR, R., CAPOTE, R., QUESADA, C., DUNNING, G. R., PIÑA, R.,
ORTEGA, L. 2006. «U-Pb age constraints on Variscan magmatism and Ni-

- Cu-PGE metallogeny in the Ossa-Morena Zone (SW Iberia)». *Journal of the Geological Society of London*, **163**, 1-9.
- [3] SÁNCHEZ GARCÍA, T., BELLIDO MULAS, F., MEDIATO ARRIBAS, J., Díez-MONTES, A. 2017. *Geología de La Zona de Santa Olalla de Cala, Zona de Ossa-Morena (Badajoz y Huelva, España)*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- [4] ROMEO, I., CAPOTE, R., TEJERO, R., LUNAR, R., QUESADA, C. 2006. «Magma emplacement in transpression: The Santa Olalla Igneous Complex (Ossa-Morena Zone, SW Iberia)». *Journal of Structural Geology*, **28**, 1821-1834.
- [5] CARRIEDO, J., TORNOS, F. Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits: A Global Perspective., 2010, pp. 441-460.
- [6] CHEN, Y. H., HU, R. Z., LAN, T. G., WANG, H., TANG, Y. W., YANG, Y. H., TIAN, Z. D., ULRICH, T. 2021. «Precise UPb dating of grandite garnets by LA-ICP-MS: Assessing ablation behaviors under matrix-matched and non-matrix-matched conditions and applications to various skarn deposits». *Chemical Geology*, **572**, 120198.
- [7] JULIVERT, N., FONTBOTÉ, J. M., RIBEIRO, A., CONDE, L. 1972. *Mapa Tectónico de La Península Ibérica y Baleares. E 1:1.000.000*.
- [8] EGUÍLUZ, L., GIL IBARGUCHI, J. I., ÁBALOS, B., APRAIZ, A. 2000. «Superposed Hercynian and Cadomian orogenic cycles in the Ossa-Morena zone and related areas of the Iberian Massif». *Bulletin of the Geological Society of America*, **112**, 1398-1413.
- [9] ORDÓÑEZ-CASADO, B., MARTÍN-IZARD, A., GARCÍA-NIETO, J. 2008. «SHRIMP-zircon UPb dating of the Ni-Cu-PGE mineralized Aguablanca gabbro and Santa Olalla granodiorite: Confirmation of an Early Carboniferous metallogenic epoch in the Variscan Massif of the Iberian Peninsula». *Ore Geology Reviews*, **34**, 343-353.
- [10] APALATEGUI, O., CONTRERAS, F., EGUÍLUZ, L. 1990. *Mapa Geológico de La Hoja N.º 918 (Santa Olalla de Cala)*. Mapa geológico de España. E 1.50:000 (MAGNA), Bigarren saila, Lehenengo edizioa.
- [11] MEINERT, L. D. 1997. «Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration». *Exploration and Mining Geology*, **6**, 185-208.
- [12] JOCHUM, K. P., WEIS, U., STOLL, B., KUZMIN, D., YANG, Q., RACZEK, I., JACOB, D. E., STRACKE, A., BIRBAUM, K., FRICK, D. A., GÜNTHER, D., ENZWEILER, J. 2011. «Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines». *Geostandards and Geoanalytical Research*, **35**, 397-429.
- [13] SEMAN, S., STOCKLI, D. F., MCLEAN, N. M. 2017. «U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet». *Chemical Geology*, **460**, 106-116.
- [14] PATON, C., HELLSTROM, J., PAUL, B., WOODHEAD, J., HERGT, J. 2011. «Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 2508.

- [15] PETRUS, J. A., KAMBER, B. S. 2012. «VizualAge: A Novel Approach to Laser Ablation ICP-MS U-Pb Geochronology Data Reduction». *Geostandards and Geoanalytical Research*, **36**, 247-270.
- [16] LUDWIG, K. R. 2012. «User's Manual for A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel». *Berkeley Geochronology Center Special Publication*.
- [17] WETHERILL, G. W. 1956. «Discordant uranium-lead ages, I». *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **37**, 320-326.
- [18] ROMER, R. L. 2001. «Lead incorporation during crystal growth and the mis-interpretation of geochronological data from low-238U/204Pb metamorphic minerals». *Terra Nova*, **13**, 258-263.
- [19] TORNÉ C. M., TORNOS, F. AND CARRIEDO J.in: Corriveau, L., Porter, T. M. and Tornos, F. (Ed.), Session B6, Genesis of Iron-Ixode-Copper-Gold Deposits. Proceedings of the 10th Biennial SGA Conference, Townsville 2009, pp. 659-661.
- [20] HEMLEY, J. J., HUNT, J. P. 1992. «Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock- buffered systems: II. Some general geologic applications». *Economic Geology*, **87**, 23-43.
- [21] EINAULDI, M. T., MEINERT, L. D., NEWBERRY, R. J. 1981. «Skarn Deposits». *Economic Geology 78th Anniversary Volume* 317-391.
- [22] ANDERSON, D. E., BUCKLEY, G. R. 1973. «Zoning in garnets-Diffusion models». *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**, 87-104.