

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

Jule Urbietta Galarraga, 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 kaltzikoak (Gros₅₂₋₅₉Andr₄₀₋₄₄) 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 (Gros₅₂₋₅₉Andr₄₀₋₄₄) 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 Galarraga, 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-elkartek Calako granodioriterekiko paraleloki ageri dira.

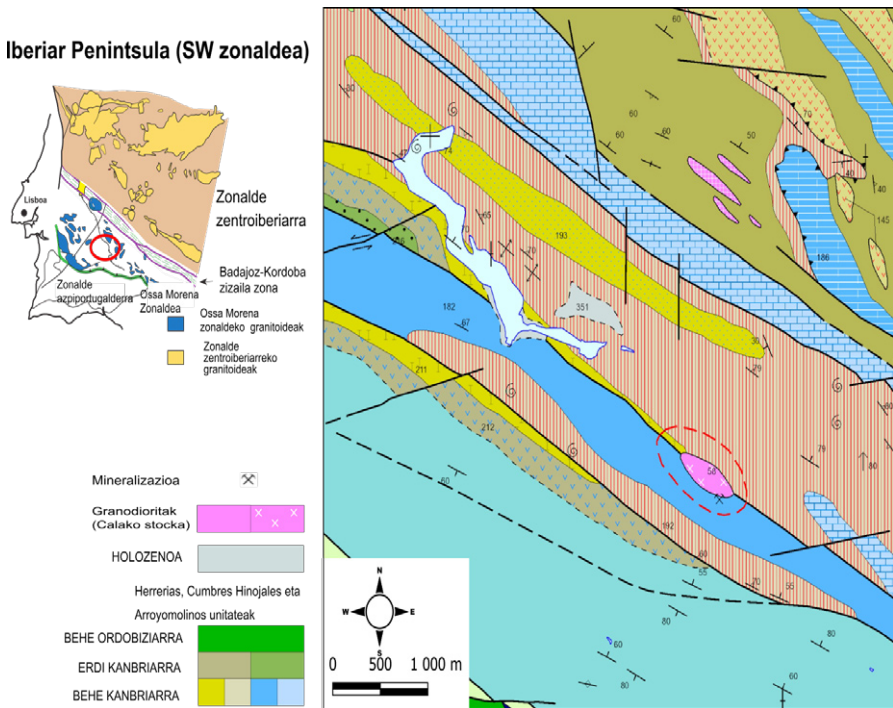
Calako mineralizazioen adina ezartzeko metodo ez-zuzenak erabili izan dira, erlazionaturiko arroketako adinen bitartez, ohiko mineralogia ez baita izan datazioetarako aproposa. Halaber, azken urteotan U-Pb sistemarako garatu diren errutina berriei esker, datagarri diren mineralen zerrenda handitu egin 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 mikrozuundako 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), erlazioaturiko 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 zehatzek bilatuz. Horretarako, granateen konposizio kimikoa zehaztu da mikrozunda (elementu nagusietarako) eta LA-ICP-MS (lur arraro (REE) eta aztarna elementuetarako) bidez. Granateen adina ezartzeko, U-Pb sistema erabili da, LA-ICP-MS analisisen 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 kimikoez mineral horietan zehar duten banaketa ere ezagutu da. Horretarako, Espainiako Mikroskopia Elektronikoaren Zentro Nazionalean (*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. Analisisiak egiteko erabili diren lan-bal-dintzak honako hauek izan dira: 15 kV-ko tentsio-azelerazioa, 15 nA-ko izpi-korrontea eta 5 μ m-ko izpi-diametroa. Elementu bakoitza 10 s (maximoa) eta beste 10 s (oinarria) zenbatu dira. Erabilitako estandarrak kaersutita, almandinoa, albita, sillimanita, mikroklina eta Cr eta Ni metal puruak barnean hartzen dira analisisiak egiteko. Detekzio-mugak (μ g/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, normalizatuak katioi bakoitzaren balioa berez formularen 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 kuadropolarri 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 kuadropolarri 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 erretrinazko 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 | Puntuala | Puntuala | Puntuaren desplazamendua $\mu\text{m}/\text{s}$ |
| 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 - irratia (W) | 1550 | | |
| Gas - gehigarriaren 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 patroï bezala |
| Hondo zatara | 20 s | | |
| Kalibrazio | Willsboro granatea patroï primario bezala eta Jaco eta Mali patroï sekundario bezala | NIST SRM612 patroï primario bezala; Willsboro granatea patroï sekundario bezala. | |
| Patroïen 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: ²⁹Si eta ⁴⁴Ca 7 ms-tan, ⁸⁹Y, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³²Th eta ²³⁸U 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.

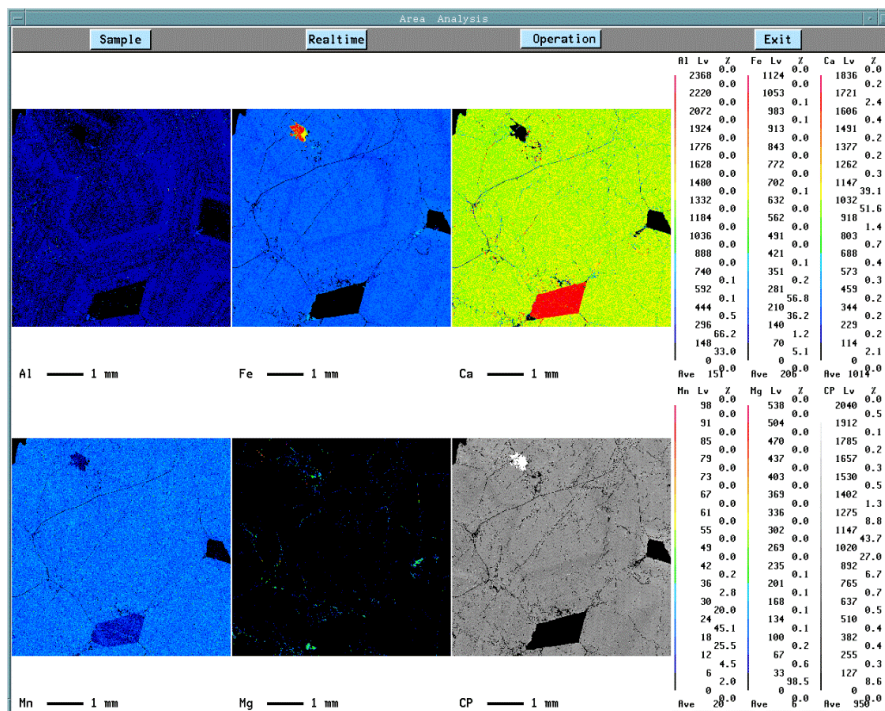
4. EMAITZAK

4.1. Granateen konposizio kimikoa

4.1.1. Elementu nagusiak

Mikrozunda elektronikotik lortutako datuen arabera, SiO₂ eta CaO dira oxido nagusiak, SiO₂ 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 Al₂O₃ kantitate baxuagoan agertu arren, gainerako elementuekin alderatuta ugariagoa da (% 4,83-% 8,56 pisutan). Granate hauek oro har grosularia (Ca₃Al₂(SiO₄)₃)-andradita (Ca₃(Fe²⁺)₂(SiO₄)₃) bezala sailkatu dira (Grs₅₂-Adr₄₆ eta Grs₆₀-Adr₃₉ 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).

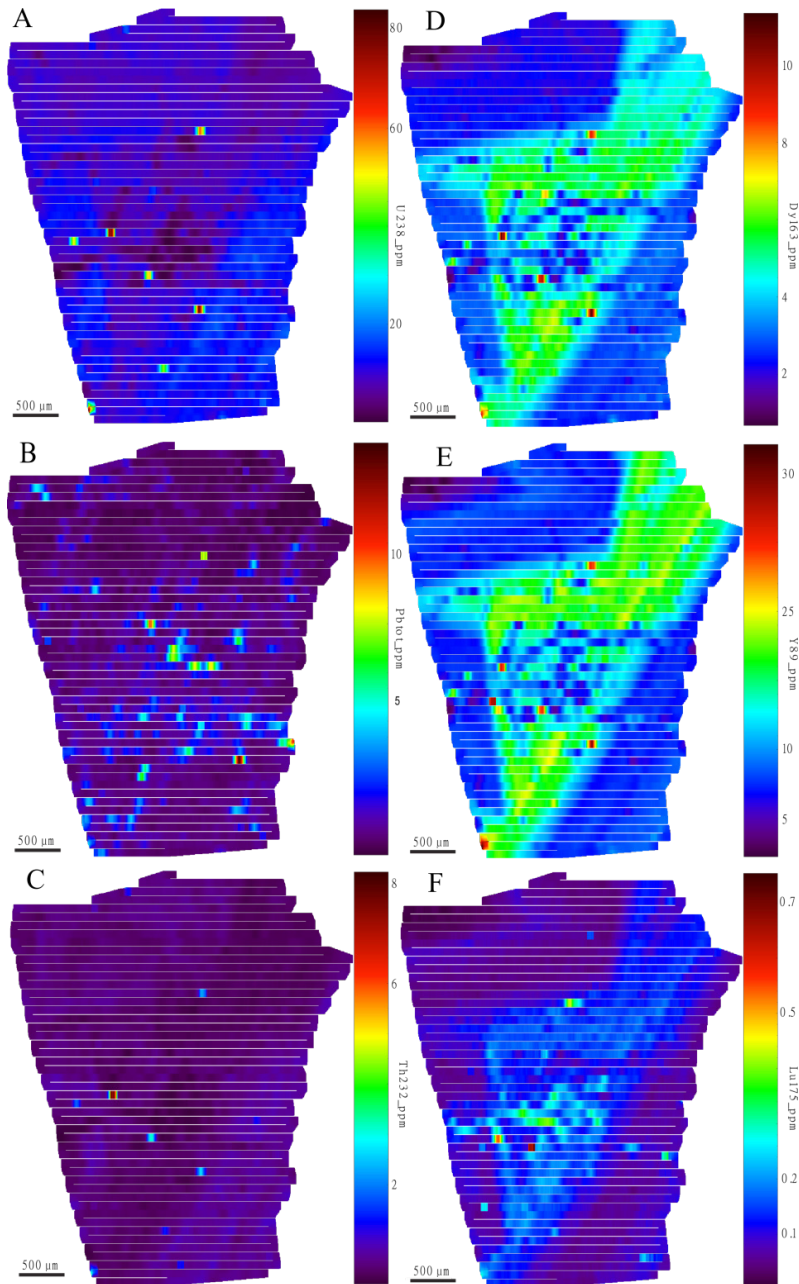


2. irudia. 14.6-86B lagineko mapa konposizionalak. Koloreek elementu bakoitzaren mikrozungunak neurtutako intentsitatea erakusten dute.

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).

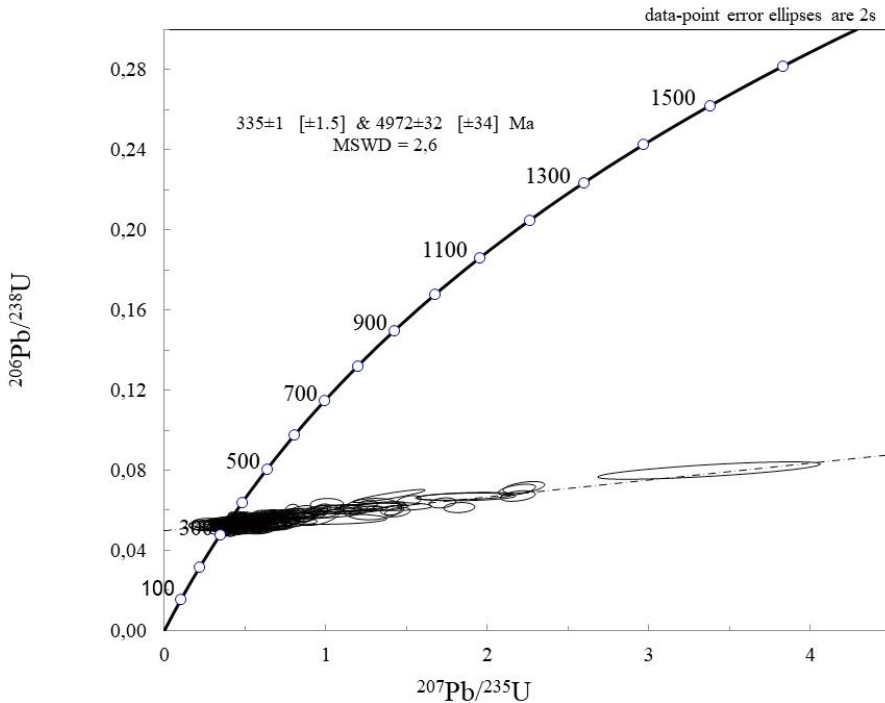
Oro har granate hauek homogeneousasuna erakusten dute U, Pb eta Th kasuan. Y, Dy eta Lu elementuei dagozkien mapak, aldiz, zonazioa erakusten dute, eta, beraz, elementu hauen kontzentrazioa heterogeneoagoa da granate hauetan (3. irudia).



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

4.2. Datazioak

Kristaltzeko momentuan, granateen egitura, 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 egitura sartu zena) ere neurtzen da. Granateen U-Pb datazioak egiten direnean, normalean, ez dira analisi konkordanteak lortzen, baizik diskordantzia-tasa ezberdinetako emaitzak. Calako granateetan eginiko analisiak 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 mineralizazioaren jatorria aktibitate igneoarekin erlazionatu da [19], eta skarnaren adina

zehazteko, Calako stockaren porfido granodioritiko bateko zirkoietan, U-Pb ID-TIMSen 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 erretrogradoan 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 hidrotermaletan dauden metalen solubilitatea aldakorra da, P-T baldintzen arabera [20]. Horrela, P-T baldintzak aldakorrek diren sistema batean fluido hidrotermalek eragiten badute, mineraletan 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 analisisetan, zeren fluido hidrotermaletako metalak modu homogeneoan 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 homogeneo 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 hidrotermalen 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 denez, metalen prezipitazioa ez da zonalde batera mugatuko, ez baitio denborarik ematen horretarako. Granate hauen gaur egungo izaera, beraz, fluido hidrotermalen eta protolitoaren konposizioez gain, inguruko P-T baldintzen eta fluidoaren abiaduraren parametroekin erlazionatuta dago.

Aztarna elementuei eta REE-en mapa konposizionalei erreparatuz, zonazioa nabarmenagoa dela dirudi, batez ere lur arraro astunetan (HREE), baina errealitatean 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 erlazionatuta egon daiteke, tribalenteak baitira.

6. ONDORIOAK

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

Calako granateen adina jakiteak skarn kaltzikoen eta gorputz igneo berantiarren 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 hidrotermalen konposizioaren inguruko ideia orokor bat egiteko.

7. ESKER ONAK

Artikulu hau UPV/EHUko GIU 15/05 proiektuak finantzatu du. Egitelak, UPV/EHUko Geokronologia eta Geokimika Isotopikoko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorren (SGIker, UPV/EHU/ FEDER, EU) laguntza teknikoa 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 misinterpretation 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.