

Evaluación de la deserpentinización intrínseca a baja presión a partir de los sulfuros en metaserpentinitas

L. Samuel Cristóbal (1*), José Alberto Padrón-Navarta (1), Carlos J. Garrido (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC, 18100, Armilla, Granada (España)

* Corresponding author: samuel.cristobal@csic.es

Palabras Clave: Deserpentinización, Azufre, Sulfuros, Fluidos, Fugacidad de oxígeno. **Key Words:** Deserpentinization, Sulphur, Sulphides, Fluids, Oxygen fugacity.

INTRODUCCIÓN

El origen de las diferencias en el estado de oxidación y el contenido de volátiles entre los magmas primitivos de arco volcánico y las dorsales medio-oceánicas es incierto (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Una de las hipótesis más aceptadas sugiere que los fluidos procedentes de la laja de subducción —fundamentalmente procedentes de la deshidratación de serpentinitas con antigorita— oxidan la cuña del manto (Evans, 2012). Sin embargo, el potencial oxidante de los fluidos resultantes de la deshidratación de serpentinitas sigue siendo un tema de debate. Aunque los modelos termodinámicos predicen una alta fugacidad de oxígeno y presencia de sulfatos en condiciones intrínsecas —es decir, sin influencia de fluidos externos— estas características no se observan de manera consistente en muestras naturales ni en experimentos (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Con el objeto de determinar la especiación del azufre —lo que determina su capacidad oxidante y movilidad— en los fluidos generados por la deserpentinización intrínseca, hemos investigado las asociaciones minerales de sulfuros en las metaserpentinitas y metaperidotitas de Valmalenco (Alpes, N. Italia), considerado un ejemplo natural de deserpentinización a baja presión. El macizo ultramáfico de Valmalenco constituye un caso excepcional de metaserpentinitas, ya que registra serpentinitización de fondo oceánico seguida de un metamorfismo regional durante la colisión alpina y, más tarde, el metamorfismo de contacto debido a la intrusión de la granodiorita de Bergell, lo que provocó la deshidratación de las metaserpentinitas a baja presión y la formación de metaperidotitas con olivino-talco (Trommsdorff *et al.*, 2005). Las serpentinitas de Valmalenco son un excelente referente para comparar modelos termodinámicos con observaciones naturales. Su simplicidad reduce variables como presión y temperatura en la deserpentinización, y la escala y continuidad del macizo minimizan el efecto de las variaciones del protolito en el frente de deshidratación. Además, el extenso conocimiento geológico de la zona refuerza estas ventajas (p.ej. Peretti, 1988; Trommsdorff *et al.*, 2005; Clément *et al.*, 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En función de las asociaciones primarias de silicatos, las muestras estudiadas de Valmalenco pueden agruparse en tres litologías: (i) *serpentinitas* (antigorita [Atg; símbolos minerales según Warr (2021)] + magnetita [Mag] \pm olivino [Ol] \pm diópsido [Di] \pm tremolita [Tr] \pm clorita [Chl] \pm sulfuros), (ii) *serpentinitas parcialmente reaccionadas o transicionales* (Atg + Ol + talco [Tlc] + Mag \pm Chl \pm Tr \pm sulfuros), y (iii) *metaperidotitas de olivino-talco* (Ol + Tlc + Chl + Mag \pm Tr \pm sulfuros). Estas muestras, recogidas a lo largo de un transecto de 1,5 km perpendicular a la intrusión, incluyen la reacción de descomposición de la antigorita a baja presión (Clément *et al.*, 2019). Las asociaciones observadas de óxidos, sulfuros y aleaciones son: (1) pentlandita [Pn; (FeNi)₉S₈] + awaruita [Awr; FeNi₃] + heazlewoodita [Hzl; Ni₃S₂] + Mag; (2) Pn + Hzl + Mag; (3) Pn + Mag; (4) Pn + pirrotita [Pyh] + Mag. En muestras específicas, incluidas entre los olivinos metamórficos, aparece la asociación: (5) Pn + Hzl + millerita [Mlr; NiS] + Mag. Nuestras observaciones coinciden con las de Peretti (1988) sobre el metamorfismo regional y parte del metamorfismo de contacto. Las serpentinitas del metamorfismo regional carecen de pirrotita, presentando Mag \pm Pn \pm Awr \pm Hzl, y cuando contienen Mag, Awr y Pn, indican bajas condiciones de fugacidad de azufre (f_{S_2}) y oxígeno (f_{O_2}), aproximadamente 3-4 unidades logarítmicas por debajo del tampón fayalita-magnetita-cuarzo (FMQ). En las serpentinitas afectadas por el metamorfismo de contacto, la asociación dominante es Mag \pm Pn \pm Pyh, lo que sugiere un aumento en f_{S_2} respecto a las serpentinitas regionales. Sin embargo, esta asociación no implica necesariamente un incremento en f_{O_2} , salvo en las inclusiones (asociación nº5), donde se alcanzan valores de FMQ+1. El contenido de azufre se mantiene aproximadamente constante durante el metamorfismo regional (387 \pm 197 ppm) hasta las

serpentinitas transicionales (355 ± 185 ppm). Sin embargo, en las metaperidotitas de olivino-talco, la mayoría de las muestras contienen en promedio un mayor contenido en azufre, además de ser altamente variable (643 ± 603 ppm), con valores que pueden alcanzar los 1800 ppm, superando ampliamente a los valores máximos de las serpentinitas regionales, lo que podría indicar la entrada de azufre al sistema y, por tanto, condiciones de deserpentinización extrínseca (Fig. 1) (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Esta conclusión se ve reforzada por las predicciones de los modelos termodinámicos intrínsecos de las asociaciones minerales de sulfuros y el contenido en azufre, realizadas usando el software *Perple_X* (vs. 7.1.6) usando la base de datos termodinámicos de Holland & Powell (2011) y la de fases minerales en el sistema Fe-Ni-S adaptada a *Perple_X* de Evans *et al.* (2017). Los resultados de los modelos predicen la total ausencia de sulfuros y azufre en las rocas tras la deshidratación de la antigorita, así como una secuencia de asociaciones de sulfuros que contrasta claramente con las observaciones naturales. Asimismo, los modelos termodinámicos estiman que la fO_2 a lo largo de la aureola de metamorfismo de contacto en Valmalenco deberían oscilar entre FMQ+3,5 y FMQ+4 muy lejos de los valores calculados en base a las asociaciones minerales de sulfuros, que alcanzan valores menores de FMQ+1.

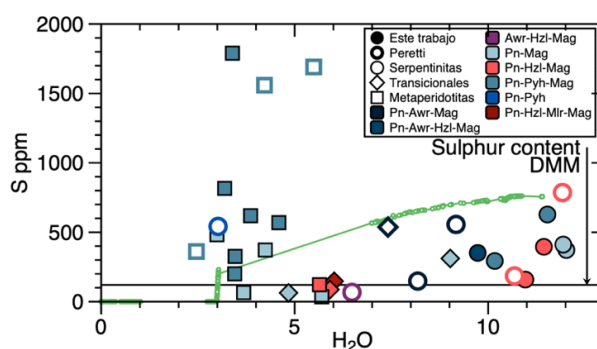


Fig. 1. Diagrama de contenido en agua (% H₂O) vs azufre (S ppm), cada asociación mineral de sulfuros es representada con un color específico. La línea de puntos verdes se corresponde con el contenido de azufre predicho por el modelo.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos en Valmalenco revelan importantes discrepancias entre las predicciones de los modelos termodinámicos intrínsecos y las observaciones naturales. Mientras que los modelos intrínsecos anticipan la ausencia de sulfuros y un alto potencial oxidante durante la deshidratación de la antigorita, las muestras naturales muestran, por el contrario, asociaciones de sulfuros que incluyen pirrotita y un mayor contenido de azufre, lo que indica la posible intervención de fluidos externos durante el proceso de deserpentinización.

AGRADECIMIENTOS Y REFERENCIAS

Este trabajo ha sido posible gracias al contrato doctoral FPU22/04874 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, y los proyectos PROYEXCEL_00757 financiado por la Junta de Andalucía y FEDER y el proyecto ERC-Oz (HE/ERC-COG/0227) del European Research Council.

Clément, M., Padrón-Navarta, J. A., & Tommasi, A. (2019). Interplay between Fluid Extraction Mechanisms and Antigorite Dehydration Reactions (Val Malenco, Italian Alps). *Journal of Petrology*, 60(10), 1935–1962.

Evans, K. A. (2012). The redox budget of subduction zones. *Earth-Science Reviews*, 113(1), 11–32.

Evans, K. A., Reddy, S. M., Tomkins, A. G., Crossley, R. J., & Frost, B. R. (2017). Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos*, 278–281, 26–42.

Holland, T. J. B., & Powell, R. (2011). An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(3), 333–383.

Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Menzel, M. D., Gómez-Pugnaire, M. T., & Garrido, C. J. (2023). Mantle wedge oxidation from deserpentinization modulated by sediment-derived fluids. *Nat. Geoscience*, 16, 3.

Peretti, A. (1988). *Occurrence and stabilities of opaque minerals in the Malenco serpentinite (Sondrio, Northern Italy)* (p. 182 Bl.) [Doctoral thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zurich ETH].

Trommsdorff, V., Montrasio, A., Hermann, J., Müntener, O., Spillmann, P., & Giere, R. (2005). The geological map of Valmalenco. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen* (Vol. 85, Issue 1, pp. 1–13). Stäubli.

Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291–320.