

Métallogénie/Ore deposits

(Géochimie et Géochronologie isotopiques/Isotopic Geochemistry and Geochronology)

Contribution de l'étude des phases fluides et de la géochimie isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ à la genèse des gisements d'émeraude de la Cordillère orientale de la Colombie

Gaston GIULIANI, Simon M. F. SHEPPARD, Alain CHEILLETZ et Camilo RODRIGUEZ

Résumé – L'étude des isotopes stables oxygène et/ou carbone du quartz et des carbonates associés aux émeraudes de cinq gisements de la Colombie révèle un fort enrichissement en ^{18}O des minéraux et des fluides en équilibre avec la minéralisation ($+10 < \delta^{18}\text{O H}_2\text{O} < +18\text{‰}$). La provenance du CO_2 du carbone ($-14 < \delta^{13}\text{C} < -1,7\text{‰}$) par dégradation thermique de la matière organique et de la dissolution de carbonates est probable avec des variations possibles de $\log f_{\text{O}_2}$ de l'ordre de 0.8 unités. Les fluides associés aux émeraudes sont hypersalés ($\approx 38\%$ éq. poids NaCl) et les températures de formation sont estimées à 300°C . Les fluides sont considérés d'origine métamorphique et leurs valeurs élevées en $\delta^{18}\text{O}$ reflètent probablement un contrôle des encaissants qui sont d'origine sédimentaire et de basse température.

Fluid inclusions and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic geochemistry contribution to the genesis of emerald deposits in the oriental Cordillera of Colombia

Abstract – Oxygen and/or carbon isotope studies of quartz and carbonates associated with emerald from five Colombian deposits show a strong enrichment in ^{18}O of the minerals and of the waters in equilibrium with the mineralization ($+10 < \delta^{18}\text{O H}_2\text{O} < +18\text{‰}$). Derivation of the gangue carbonates ($-14 < \delta^{13}\text{C} < -1,7\text{‰}$) by thermal degradation of organic matter and mixing with sedimentary carbonates is most probable with possible variations in $\log f_{\text{O}_2}$ of up to ≈ 0.8 units. The fluids associated with the emeralds are hypersaline ($\approx 38\text{ wt \% eq. NaCl}$) and their temperature of formation is estimated to be about 300°C . The fluids are considered to be of metamorphic origin with their high $\delta^{18}\text{O}$ values being controlled by the low temperature sedimentary origin of the metasediments.

Abridged English Version – The emerald deposits of Colombia occur in two belts [1]: the western contains the Coscuez, Muzo and La Palma-Yacopi mining districts, the eastern contains the Gachalá and Chivor districts. The mineralization is hosted by Lower Cretaceous shales and is located along major NE-SW lineaments [2]. These emerald deposits are

pressure = 1 kb); therefore, the effective trapping temperature of fluid inclusions, determined using the isochore of a 38 wt% eq. NaCl solution, can be estimated at about 300°C.

The quartz and carbonates associated with emerald from the Cincho, Coscuez, Yacopí, Tequendama and Chivor mines show a strong enrichment in ^{18}O . The $\delta^{18}\text{O}$ from the different types of carbonates varies over a range of 2.2‰ for the all of the samples and appears more variable for quartz (4‰). The waters in equilibrium with the mineralization are generally enriched in ^{18}O ($+10 < \delta^{18}\text{O} < +18$) for a temperature of 300°C. The values of $\delta^{13}\text{C}$ from carbonates range between -14 and -1.7 ‰ with notable variations at Chivor where $\delta^{13}\text{C}$ present a difference of 9‰.

Three sources exist for the origin of the mineralizing fluids: 1. connate waters [9]; 2. low-temperature hydrothermal fluids [10] or high-temperature fluids linked to a magmatic system [11]; 3. salt diapirs which intrude the Lower Cretaceous formations [12].

Fluid inclusions within emerald belong to the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{CO}_2-\text{N}_2$ system as in salt diapirs [13]. In Colombia, these brines would result from the possible leaching of evaporite levels known in the Lower Cretaceous series ([5], [6]).

The calculated $\delta^{18}\text{O}\text{H}_2\text{O}$ for the different deposits have values of metamorphic waters or basinal formation waters. In contrast, the $\delta^{18}\text{O}\text{H}_2\text{O}$ are higher than the values measured in such waters ($T < 150^\circ\text{C}$) [14]; these higher values values imply that the $\delta^{18}\text{O}$ is controlled by the low-temperature sedimentary origin of the metasediments. Under these conditions, the fluids are considered to be of metamorphic origin.

The variations in $\delta^{13}\text{C}$ (from -14 to -2 ‰) implies that either two or more sources of carbon were involved, such as limestones and organic matter [15], or that only one source impoverished in ^{13}C was involved as organic matter which interacted within environments of varying f_{O_2} .

INTRODUCTION. — Les gisements d'émeraude de la Colombie se situent à 100 km au N-NE de Bogotá. Ils définissent deux ceintures minéralisées [1] : à l'ouest, la ceinture de la région Vasquez-Yacopi (districts miniers de Coscuez, Muzo et la Palma-Yacopi), à l'est, la ceinture de la région Guavio-Guatèque (districts miniers de Gachalá et Chivor). Les minéralisations sont contenues dans les shales noirs du Crétacé inférieur et s'alignent sur une distance de 40 km sur des linéaments d'extension régionale orientés NE-SW [2]. Les minéralisations à émeraude sont épigénétiques et reliées à un phénomène d'infiltration hydrothermal [3].

LA MINÉRALISATION. — L'émeraude s'observe dans des veines et veinules, disposées en échelon, des poches et des brèches. La gangue est constituée de carbonates. On observe deux types de calcite : une première génération de calcite fibreuse (Ca_1) qui est suivie par la précipitation massive de calcite rhomboédrique (Ca_2). La dolomite blanche se trouve très souvent en association avec la Ca_2 et elle varie en quantité suivant les gisements.

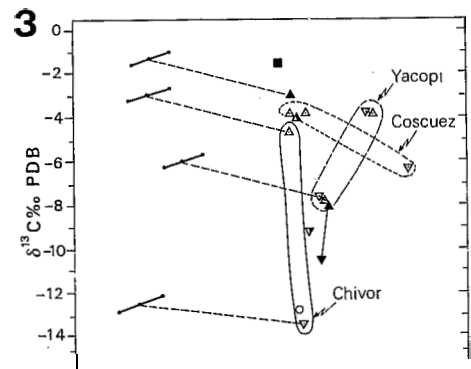
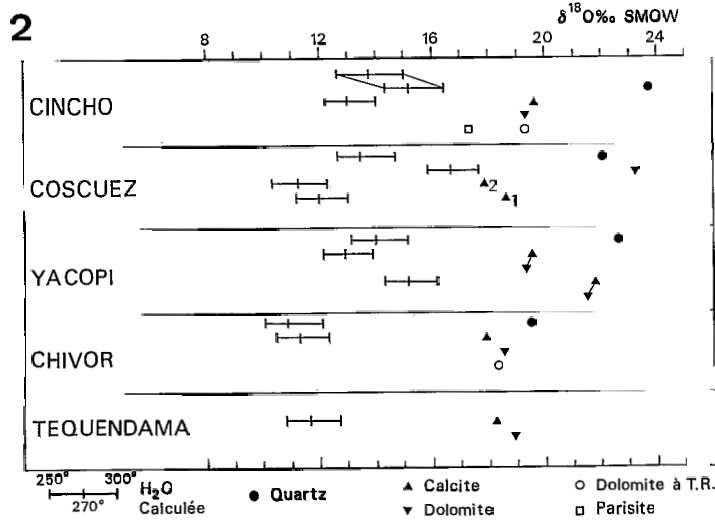
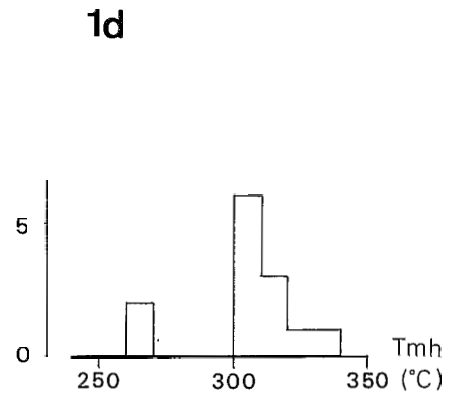
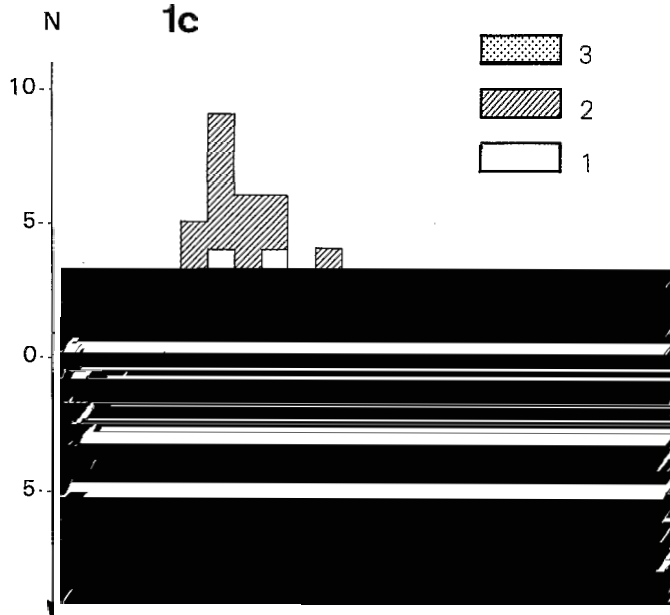
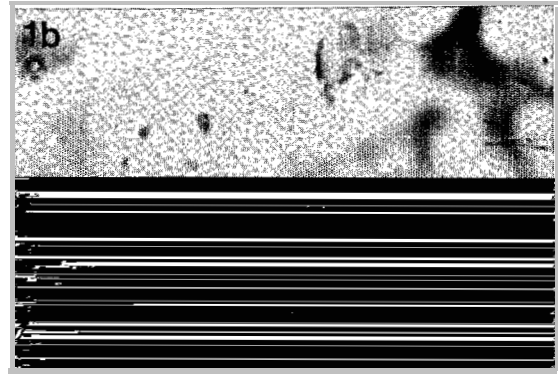
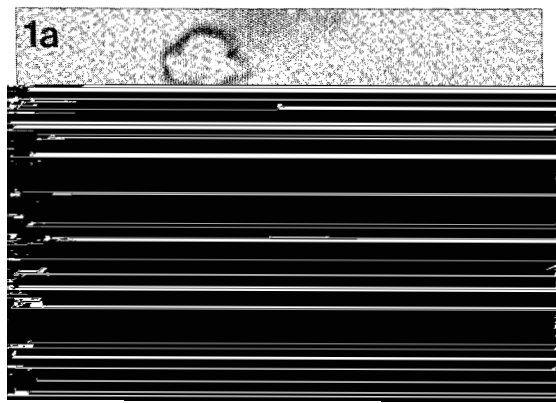
L'émeraude est rencontrée dans la majorité des cas dans des géodes formées par la Ca_2 . Dans le district de Muzo, elle cristallise en association avec des carbonates riches en terres rares qui appartiennent au groupe de la dolomite et la parisite $[(\text{Ce}, \text{La})_2 \text{Ca}(\text{CO}_3)_3 \text{F}_2]$.

ÉTUDE MICROTHERMOMÉTRIQUE. — L'étude des phases fluides a été effectuée sur des cristaux d'émeraude de la mine de Coscuez. Les inclusions fluides primaires étudiées

présentent systématiquement un cube de halite (*fig. 1 a*); elles correspondent aux inclusions saturées en NaCl décrites par [4]. Elles contiennent un cristal de halite (10-15 vol. %), une solution aqueuse (75 vol. %), une bulle de vapeur (10-15 vol. %) et une phase à CO₂ liquide (*fig. 1 b*) qui peut occuper 5 % du volume total de la cavité. Généralement, ces inclusions sont multiphasées et l'étude au microscope électronique à balayage a identifié la sylvite, des sels composites (Ca, Fe, Cl), des carbonates (*fig. 1 a*) et des oxydes-hydroxydes de fer [5]. La taille de ces inclusions fluides est importante, de plusieurs dizaines de micromètres à 200 µm.

Le refroidissement des inclusions a montré que les fluides occlus possèdent des températures d'eutectique comprises entre -60 et -50°C et des températures de fusion de glace comprises entre -33 et -17°C. Ces paramètres nous indiquent la présence de Na⁺ dans la solution mais aussi d'autres ions comme Ca²⁺. Les températures de fusion du CO₂ qui s'étalent entre -57,9 et -56,6°C matérialisent la présence soit de CO₂ pur, soit d'un mélange à CO₂-N₂, l'azote étant le seul élément identifié à la microsonde Raman [5].

Le chauffage des inclusions fluides provoque de nombreuses décrépitations et fuites dans les cavités. Ces dernières sont souvent difficiles à mettre en évidence et peuvent être révélées soit directement par l'observation de l'augmentation de volume de la phase vapeur durant la montée en température, soit indirectement par l'obtention de Th variables sur les mêmes inclusions ou anormalement élevées (Th > 450°C, [4], [6]) pour le contexte géologique. Généralement, les inclusions de petites dimensions ne sont pas systématiquement affectées par ces phénomènes et les mesures réalisées dans cette étude ont été expurgées des données relatives aux phénomènes parasites explicités ci-dessus. Les températures de décrépitation sont comprises entre 150 et 350°C (*fig. 1 c*) et les Th s'effectuent en phase liquide avec une bonne distribution dans l'intervalle 200-250°C (*fig. 1 c*). Les températures de disparition du cube de sel (Ts) se regroupent entre 260 et 340°C avec un mode bien marqué à 305°C (*fig. 1 d*). D'après Ts, on peut déterminer la salinité du fluide à 38 % équivalent poids NaCl. D'autre part, l'âge du gisement [7] nous permet d'estimer une épaisseur maximale de recouvrement lors de sa formation d'environ 4.200 m (pression lithostatique de 1 kb) et à partir d'un diagramme PVT d'une solution



LÉGENDES DES FIGURES

Fig. 1. — (a) Inclusion fluide multiphasée montrant un cube de halite (h), une solution aqueuse (l), une bulle de vapeur (v) et trois cristaux de calcite (ca) qui ont été identifiés à la microsonde Raman. (b) Inclusions primaires montrant la phase à CO₂ liquide (L.) (c) Histogramme des températures d'homogénéisation et de décrépitation. 1 : homogénéisation totale, 2 : fuite de l'inclusion avant homogénéisation, 3 : décrépitation avant homogénéisation. (d) histogramme des températures de fusion de la halite.

Fig. 1. — (a) multiphase-fluid inclusion showing a cube of halite (h), a brine (l), a vapour phase (v) and three crystals of calcite (ca) determined by Raman analysis. (b) Primary fluid inclusions showing a CO₂ liquid phase (L). (c) Homogenization and decrepitation temperature histograms. 1: complete homogenization 2:

organique, accompagnée de variations relativement importantes de la f_{O_2} . Pour l'assemblage calcite-magnétite-pyrite à l'équilibre, paragenèse rencontrée en inclusion solide dans l'émeraude, on estime qu'une variation de 12‰ $\delta^{13}C$ correspond à une variation en $\log f_{O_2}$ d'environ 0,8 unités [16]. Cependant, une telle variation de la f_{O_2} n'affecte apparemment pas la composition fluide qui reste chimiquement homogène dans tous les gisements malgré la variation des $\delta^{13}C$ mesurés. Ainsi, il semblerait que le carbone de la matière organique ait joué un rôle important comme source du carbone dans le dépôt des carbonates hydrothermaux. Cette hypothèse semble confortée par la composition de certaines inclusions fluides rencontrées dans les émeraudes du gisement d'Achiote (district de Chivor) [6] e.g. des hydrocarbures liquides fluorescents aux UV et du méthane, et dans le gisement de La Vega San Juan (district de Gachalá) [5] e.g. par la précipitation dans les cavités d'inclusions fluides de matière organique qui a révélé au Raman un spectre d'un composé organique peu organisé (kérogène).

Ces données isotopiques montrent d'une part, un fort enrichissement ^{18}O des minéraux hydrothermaux et également des eaux en équilibre avec la minéralisation, et d'autre part pour la source du carbone, des mélanges à partir d'apports de formations carbonatées et de matière organique. Elles mettent aussi en évidence la contribution possible d'eaux de formations ou plutôt d'eaux métamorphiques de roches sédimentaires.

Contribution C.R.P.G. n° 922.

Les auteurs tiennent à remercier la Société Mineralco de Bogotá pour leur avoir permis l'accès aux différentes mines étudiées et P. Coget pour l'aide analytique.

Note remise le 2 septembre 1991, acceptée après révision le 12 décembre 1991.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. O. FORERO, *Publ. Ingeominas*, 11, 1987, p. 557-605.
- [2] NATIONS-UNIES, Rapport inédit, Bogotá, 1975, 71 p.
- [3] G. GIULIANI, C. T. RODRIGUEZ et F. RUEDA, *Mineralium Deposita*, 1990, p. 105-111.
- [4] E. ROEDDER, *Econ. Geol.*, 58, 1963, p. 163-211.
- [5] G. GIULIANI, A. CHEILLETZ, J. DUBESSY et C. T. RODRIGUEZ, *Proceedings Congrès I.A.G.O.D.*, Ottawa, 1990, accepté pour publication.
- [6] A. KOZLOWSKI, P. METZ et H. A. E. JARAMILLO, *N. Jb. Miner. Abh.*, 159, 1988, p. 23-49.
- [7] A. CHEILLETZ, G. FERAUD, G. GIULIANI et C. T. RODRIGUEZ, *Proceedings Congrès S.G.A.*, Nancy, 1991, p. 373-376.
- [8] I. FRIEDMAN et J. R. O'NEIL, dans *Data of Geochemistry*, U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 440-KK, 110 p.
- [9] L. F. MEDINA, *II Congresso colombiano de Minas*, Manizalès, 1970, 16 p.
- [10] A. A. BEUS et D. A. MINEEV, Rapport inédit *Ingeominas*, 1972, p. 1-50.
- [11] V. OPPENHEIM, *Econ. Geol.*, 43, 1948, p. 31-48.
- [12] D. MC LAUGHLIN et M. ARCE, *Bol. Geol. Ingeominas*, 19, 1971, p. 1-102.
- [13] N. GUILHAUMOU, P. DHAMELINCOURT, J. C. TOURAY et J. TOURET, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1981, p. 657-673.
- [14] S. M. F. SHEPPARD, dans *Thermal phenomena in sedimentary basins*, Durand, 1, 1984, p. 301-317.
- [15] H. P. SCHWARCZ, dans *Handbook of Geochemistry*, K. H. WEDEPOHL éd., p. 6-B 1-16.
- [16] R. O. RYE et H. OHMOTO, *Econ. Geol.*, 69, 1974, p. 826-842.
- [17] Y. BOTTINGA et M. JAVOY, *Earth Planet. Sci. Letters*, 20, 1973, p. 250-265.