



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN GEOLOGÍA

ESTUDIO DE LA PALEOACTIVIDAD HIDROTHERMAL EN EL SURESTE DE
TANDILIA, AREA DE BARKER-VILLA CACIQUE

JUAN CRUZ MARTÍNEZ

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2009

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Geología, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en las investigaciones llevadas a cabo en la Cátedra de Petrología y del INGEOSUR, dependientes del Departamento de Geología y del CONICET, respectivamente, durante el período comprendido entre el 1 de Abril de 2004 y el 25 de Octubre de 2008, bajo la dirección del Dr. Jorge A. Dristas, Profesor Titular de la Cátedra de Petrología, del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Principal de la CIC.

Durante el desarrollo y finalización de la Tesis he contado con el invaluable apoyo y colaboración de varias personas e instituciones a quienes deseo expresar mi más profundo agradecimiento:

En primer lugar a quien fuera mi orientador de posgrado, Dr. Jorge A. Dristas, por su predisposición y por haberme formado en la investigación. Mi agradecimiento al Dr. Daniel A. Gregori y Dra. M. Cristina Frisicale por su atención en la discusión de algunos temas.

Un especial agradecimiento a la Institución en que he estudiado, a los directivos del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur, por la infraestructura brindada. Como instituciones que me otorgaran sendas becas para la realización de una pasantía de investigación, mi reconocimiento a la Universidad Nacional del Sur a través de la Secretaria General de Ciencia y Tecnología (SGCyT) y al *Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD)*. Al *Institut für Mineralogie und Kristallchemie (IMK) Universität Stuttgart*, Alemania, que como institución de acogida ha contribuido enormemente en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. En especial al Prof. Dr. Hans –J. Massonne, Director del IMK y al Dr. Thomas Theye con quienes he realizado mi investigación durante el periodo dicha pasantía.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por el otorgamiento de una Beca Doctoral, renovación y prórroga de extensión del quinto año. Mi agradecimiento a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la Fundación Alexander von Humbolt por el otorgamiento de importantes subsidios que permitieron la continuidad y finalización de las investigaciones.

A mis compañeros de trabajo y colegas becarios, a la Dra. Olga Pieroni del Instituto de Investigaciones en Química Orgánica del Departamento de Química de la UNS por su ayuda con la realización e interpretación de análisis de espectrometría de Infrarrojos. Al Dr. Alfons van den Kerkhof, del *Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen*, por la realización de estudios de catodoluminiscencia. A nuestros técnicos del laboratorio de petrografía Sr. Heraclio Ortiz y Lic. Soledad Melatini.

Y finalmente, gracias a mi esposa y familia por el afecto, ánimo y paciencia incondicional.

25 de octubre de 2008
Departamento de Geología
Universidad Nacional del Sur

RESUMEN

Tandilia, la exposición más austral del Cratón del Río de la Plata, está compuesta por un basamento ígneo-metamórfico de edades, principalmente, Transamazonianas (2200-1800 Ma), y una secuencia sedimentaria discordante, del Precámbrico Tardío a Paleozoico Temprano.

El sector de Barker-Villa Cacique, sureste de Tandilia, resulta un área de interés para el estudio de la alteración de rocas del basamento, Complejo Buenos Aires, y de la secuencia sedimentaria suprayacente, Formación La Tinta. Se realizaron estudios petrográficos, calcográficos, de catodoluminiscencia, de difracción de rayos X, de inclusiones fluidas, de isótopos de C y O, análisis químicos de roca total, análisis de infrarrojos, dataciones radiométricas K-Ar, y análisis con microscopio electrónico y microsonda electrónica.

En toda el área de estudio, se relevaron perfiles verticales ubicados en la zona de discordancia entre el basamento y la secuencia sedimentaria. Se reconocieron texturas de relleno y reemplazo, comunes a ambos lados de esta discordancia, y patrones de zonación mineral de alteración. Del mismo modo, se caracterizó la movilidad de elementos químicos en rocas, con distinta intensidad y tipo de alteración. También fue estudiada la química de minerales de alteración y de minerales de los protolitos.

Entre un primer y segundo nivel de ortocuarcitas se estudiaron pequeños depósitos de goethita, hematita, cuarzo masivo y arcillas de tipo bolsonar. En ellos se reconocieron texturas de reemplazo, relleno y su vinculación a sistemas de fracturación. La disolución de un delgado nivel de dolomías, presente en este nivel estratigráfico, y su silicificación estarían relacionadas a la circulación de fluidos hidrotermales inicialmente ascendentes desde el basamento.

Más arriba en la secuencia sedimentaria se estudiaron con mayor detalle las venillas de cristales de alunita pseudocúbica en rocas piroclásticas-epiclásticas. Allí previamente fueron reconocidos fenómenos de fracturación hidráulica y una paragénesis mineral de alteración argílica avanzada de alta temperatura. Se estableció la participación de núcleos de minerales aluminio fosfato sulfato dentro de la alunita, que fueron seguidos de eventos de disolución y cristalización asociados a la actividad hidrotermal. En el sur del sector, en la cantera de caliza Loma Negra, se estudió la mineralogía y geoquímica de una mega-brecha intrusiva y su roca de caja con claras evidencias de alteración y reemplazo (calcita-ankerita-dolomita). Para el contacto superior de las calizas micríticas con rocas epiclásticas-piroclásticas finas se describen

procesos de reemplazo, sucesivo brechamiento y cementación de fases minerales. Estas últimas incluyen fosfatos, cuarzo, cloritas, carbonatos, K-micas, sulfuros y sulfatos. La intrusión de venillas de areniscas acompaña a la formación de dichas brechas hidráulicas. Las cavidades de disolución en las calizas, rellenas por un material pardo rojizo, son atribuidas a procesos de acidificación de las soluciones circulantes en un ambiente de carst hidrotermal, como episodio final.

Una interpretación integrada de los resultados obtenidos indica que la circulación de fluidos hidrotermales habría sido a través de fracturas, fallas y discontinuidades litológicas. La edad K-Ar obtenida para la alteración serícitica del basamento, que no resulta un hecho aislado para el sector bajo estudio y áreas aledañas, apuntaría a la migración de fluidos calientes desde el basamento durante la Ciclo Orogénico Brasileño.

ABSTRACT

Tandilia, the southernmost part of the Rio de la Plata Craton, is made up of a Precambrian igneous-metamorphic basement mainly with Transamazonian ages (2200-1800 Ma), and an unconformably overlying, Late Precambrian to Early Paleozoic, sedimentary succession.

The Barker-Villa Cacique area, south-eastern Tandilia, results in an area of interest for studying alteration on rocks from the basement, Buenos Aires Complex, and the overlying sedimentary succession, La Tinta Formation. Studies on petrography, chalcography, cathodoluminescence, X-ray diffractometry, fluid inclusion, isotopy of C and O, bulk-rock chemical analyses, infrared analyses, K-Ar dating, and electronic microscope and microprobe analyses were done.

In the entire area of study, there were built up vertical profiles placed in the unconformity zone between the basement and the sedimentary succession. Replacement and refill texture, as common features at both sides of the unconformity, and patterns of mineral alteration zoning were recognised. In the same way, a characterisation of the chemical element mobility in rocks with different intensity and type of alteration was done. The chemistry of alteration minerals and original minerals of protoliths were also studied.

Small deposits of goethite, hematite and clays, placed between the first and second quartz arenite level, were studied. There, replacement and filling textures and its relation to fracturing systems were recognised. Dissolution of a thin dolomite layer, placed in this stratigraphic level, and its silicification would be related to hydrothermal fluid flow, initially ascending from the basement.

Further up in the sedimentary succession, vein-filling pseudo-cubic alunite crystals in pyroclastic-epiclastic rocks were studied. There, hydraulic fracturing phenomena and a mineral assemblage of advanced argillic alteration of high temperature were previously recognised. The participation of aluminium phosphate sulphate minerals as cores into the alunite crystals, followed by events of dissolution and crystallization associated with hydrothermal activity, were established.

In the south of the studied sector, where the Loma Negra quarry is placed, the mineralogy and geochemistry of an intrusive mega-breccia and its country-rock with clear signs of alteration and replacement (calcite-ankerite-dolomite) were studied. To the upper contact of these micritic limestones with the overlying epiclastic-pyroclastic

fine-grained rocks, processes of successive brecciation and cementation of mineral phases were described. The latter includes phosphates, microcrystalline quartz, chlorites, carbonates, K-micas, sulphides and sulphates precipitation. The intrusion of sandstone veinlets is related to breccia formation. Dissolution caves in the limestones, refilled by brown-reddish material, are assigned to acidification processes of the circulating fluids into a hydrothermal karst environment as a final episode.

An integrated interpretation of results points to circulation of hydrothermal fluid through fractures, faults and lithological discontinuities. The K-Ar dating of the sericitic alteration of the basement, that is not an isolated fact into the studied and neighbouring areas, indicated the migration of heated fluids from the basement during the Brasiliano Orogenic Cycle.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

1.1	Introducción	11
1.2	Antecedentes bibliográficos	13
1.3	Geología regional de Tandilia y marco geológico local	15
1.4	Metodología de estudio	20
1.4.1	Difractometría de rayos X	21
1.4.2	Petrografía y calcografía	22
1.4.3	Análisis químico de roca total y dataciones K/Ar	22
1.4.4	Análisis de inclusiones fluidas	24
1.4.5	Análisis de infrarrojos	25
1.4.6	Catodoluminiscencia	26
1.4.7	Análisis con microscopio electrónico y microsonda electrónica	27
1.4.8	Tratamiento de datos químicos	29
1.5	Terminología empleada	31

CAPÍTULO II

ALTERACIÓN EN LA DISCORDANCIA: COMPLEJO BUENOS AIRES - Fm LA TINTA

2.1	Introducción	33
2.2	Petrografía de los perfiles de alteración	36
2.2.1.	Este del Cerro Gruta de Oro	36
2.2.2.	Cerro el Sombrerito	37
2.2.3.	Este Cuchilla de las Águilas, La Tolva	38
2.2.4.	Norte de Cerro del Medio	39
2.2.5.	Norte de Cerro Chico	40
2.2.6.	Sur de Cerro Chico	41
2.2.7.	Extremo norte de la sierra de la estancia La Siempre Verde	42
2.2.8.	Destape norte de la Sierra de la Juanita	44
2.2.9.	Cerro al este de la estancia Inca Huasi	45
2.3	Química de minerales e imágenes de electrones retrodifundidos (<i>BSE</i>)	48
2.4	Geoquímica de la alteración en la discordancia	60
2.5	Inclusiones fluidas en la zona de discordancia	68
2.6	Discusión e interpretación de los resultados	69

CAPÍTULO III

ALTERACIÓN ENTRE EL PRIMER Y SEGUNDO MIEMBRO ORTOCUARCÍTICO

3.1	Introducción	75
3.2	Petrografía y difracción de rayos X	77
3.2.1.	Cerro Chico	77
3.2.2.	Zona norte de Cuchilla de las Águilas	78
3.2.3.	Faldeo sureste de Cuchilla de las Águilas	82
3.2.4.	Cerro del Medio	84
3.2.5.	Sierra de la estancia La Siempre Verde	90
3.3	Calcografía y petrología de los depósitos de hierro	98
3.4	Geoquímica de roca total y química de minerales	102
3.5	Análisis de inclusiones fluidas	108
3.6	Discusión e interpretación de los resultados	111

CAPITULO IV

ALTERACIÓN DE ALTA TEMPERATURA EN LA Fm. LAS ÁGUILAS

4.1	Introducción	115
4.2	Mineralogía y petrografía	118
4.2.1	Contacto inferior, brechas silicificadas y cuarzo masivo	119
4.2.2	Depósitos de arcillas rojas y blanquecinas	120
4.2.3	Areniscas cuarcíticas y pelitas intercaladas	124
4.3	Estudio de detalle de alunitas	125
4.3.1	Difracción de rayos X	126
4.3.2	Química de cristales de alunita y minerales AFS	128
4.4	Geoquímica de venillas de alunita y roca de caja	132
4.5	Discusión e interpretación de los resultados	134

CATÍTULO V

ALTERACIÓN DE BAJA TEMPERATURA EN LA CANTERA LOMA NEGRA

5.1	Introducción	138
5.2	Mineralogía y petrografía de las unidades y zonas de alteración	143
5.2.1.	Base de las calizas micríticas	143
5.2.2.	Calizas micríticas negras	144
5.2.3.	Brecha intrusiva en el acceso a la cantera	145

5.2.4.	Discordancia entre las calizas y las pelitas superiores	147
5.2.4. a	Niveles canalizados de areniscas cuarcíticas	147
5.2.4. b	Lentes de cuarzo secundario	150
5.2.4. c	Brechas de caliza	151
5.2.4. d	Unidad pelítica superior	156
5.2.4. e	Mineralización de fosfatos y brechas asociadas	157
5.2.4. f	Cavidades de disolución y brechas de colapso	160
5.3	Geoquímica de roca total	162
5.4	Química de minerales e imágenes de electrones retrodifundidos (<i>BSE</i>)	167
5.4.1.	Grupo cloritas	168
5.4.2.	Grupo fosfatos	173
5.4.3.	Grupo fengitas	176
5.4.4.	Grupo carbonatos	177
5.5	Catodoluminiscencia	179
5.6	Análisis de inclusiones fluidas	181
5.7	Isotopía de carbono y oxígeno	183
5.8	Discusión e interpretación de los resultados	185

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

6.1	Deformación de la cubierta sedimentaria	191
6.2	Edades diagenéticas y de la alteración hidrotermal: Discusión	194
6.4	Conclusiones	199

ANEXO		204
--------------	--	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		214
-----------------------------------	--	-----

CAPITULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

La presente Tesis Doctoral es el resultado de un estudio integrado de la petrología, mineralogía y geoquímica de las rocas de caja y yacimientos minerales del área de Barker - Villa Cacique, región sureste de Tandilla (Fig. 1). En base a trabajos previos realizados en el sector bajo estudio y áreas cercanas (Caillère y Iñiguez Rodríguez, 1979; Di Paola y Marchese, 1974; Dristas y Frisicale, 1983; Frisicale, 1991; Dristas y Frisicale, 1992; Dristas y Frisicale, 1996a; Frisicale y Dristas, 2000), se planteó la hipótesis de la generación de zonas de alteración por la acción de fluidos hidrotermales que circularon y afectaron las rocas del basamento y distintos niveles de la secuencia sedimentaria. Sobre las mismas rocas se postularon procesos combinados sedimentarios, diagenéticos y hasta metamórficos a fin de explicar fenómenos de reemplazo, disolución, precipitación de nuevas fases y zonaciones minerales (Andreis et al., 1992; Zalba et al., 1992; Etcheverry et al., 2006; Zalba et al., 2007). En esta Tesis Doctoral se estudiaron nuevas áreas y se incorporaron nuevos niveles estratigráficos a los afectados por procesos de alteración hidrotermal, reinterpretándose los trabajos mas recientes sobre la temática. También, y a pesar de la aparente simplicidad que la geología de las Sierras de Tandil presentan en cuanto a la definición de niveles estructurales, se han suscitado varias inconsistencias estratigráficas tanto en el basamento como en la secuencia sedimentaria. Si bien la definición de una estratigrafía acabada para el área en cuestión no fue un objetivo inicial, dicha estratigrafía debió ser establecida para comprender los procesos actuantes a partir de las paragénesis minerales de alteración registradas.

En Tandilia se reconocen tres zonas clásicas para el estudio de la secuencia sedimentaria: (1) Olavarría-Sierra Bayas, (2) Balcarce-Mar del Plata, y (3) Barker-Villa Cacique – San Manuel. Un sector de esta última comprendido por las sierras y canteras ubicadas al sur de la ruta provincial 74 que conecta la localidad de Benito Juárez, en el Partido de Benito Juárez, con la ciudad de Tandil es el área bajo estudio (Fig. 1). El acceso a esta área es por dicha ruta provincial hasta el empalme con la ruta provincial nº 80. Desde allí a 15 km en dirección sur se halla la localidad de Barker, y a unos 4 km en la misma dirección la localidad de Villa Cacique, dos localidades de referencia. Los

límites de este sector, de aproximadamente 290 km², van desde poco mas al norte de la sierra de Cuchilla de las Águilas, sierras de la estancia La Siempre Verde y la Sierra de la Juanita, hasta la cantera de Loma Negra al sur. El límite más occidental se ubica a la longitud del borde este del Cerro Gruta de Oro y canteras del oeste de Barker, hasta el borde más oriental de los cerros del este de la Estancia Inca Huasi. El área queda entonces, comprendida en las hojas topográficas Sierras de Tandil 3760-29 y Claráz 3760-35 de escala 1:100 000 e imágenes satelitales Barker y Claráz escala 1:100 000, con la misma denominación.

La investigación se llevó a cabo mediante la exploración, relevamiento de perfiles y tomas de muestras de áreas y niveles estratigráficos no explorados con anterioridad, y la revisión de áreas ya conocidas con la finalidad de registrar la existencia e intensidad de la alteración hidrotermal. Para ello se utilizaron varias metodologías y técnicas de estudio que incluyeron la observación e interpretación petrográfica y calcográfica, el análisis por difracción de rayos X (DRX), petrografía de catodoluminiscencia (CL), análisis de inclusiones fluidas (IF), análisis químicos sobre roca total, análisis químicos de minerales (*EPMA*), isotopía de elementos estables, dataciones radiométrica K-Ar y análisis de infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR). Todos estos resultados integrados con el muestreo programado y mapeo de unidades han permitido establecer las condiciones de formación de paragénesis minerales de alteración y en ciertos sectores la sucesión de procesos actuantes.

Dada la primacía del dominio horizontal en el desarrollo de las alteraciones estudiadas, se optó por organizar la temática a ser abordada en la presente Tesis Doctoral de acuerdo a los distintos niveles de alteración estudiados. En la discordancia entre el basamento, conocido como Complejo Buenos Aires, y la secuencia sedimentaria se estudiaron varios perfiles y se establecieron la distribución y asociaciones paragenéticas de minerales de alteración (Capítulo II). Entre un Primer Miembro Ortocuarcítico, de la llamada Formación La Tinta (Marchese y Di Paola 1975b), y el Segundo Miembro Ortocuarcítico de la misma unidad se halla un nivel pelítico – dolomítico de reducidas dimensiones, formas lenticulares y notable expresión topográfica. En este nivel se encuentran pequeños depósitos de hierro estrechamente vinculados a soluciones silíceas y depósitos arcillosos de tipo bolsonares (Capítulo III). En una sección estratigráficamente superior de la secuencia sedimentaria, donde se desarrolla una marcada alternancia de estratos de areniscas cuarcíticas y otros pelíticos por sobre un nivel arcilloso de relevancia económica, se reconoció una clara zonación

en la mineralogía de alteración (Capítulo IV). Hacia el tope de la sucesión sedimentaria, donde se presentan las típicas calizas negras micríticas (Formación Loma Negra) y la unidad pelítica epiclástica suprayacente (Fm Cerro Negro) se identificaron estructuras propicias para la circulación de fluidos, texturas de reemplazo y relleno, y minerales secundarios de origen hidrotermal de temperatura relativamente baja (Capítulo V). Finalmente, se abordarán las conclusiones a las que se llega luego de la discusión de los resultados expuestos en cada capítulo. Este último capítulo (Capítulo VI) incluye la caracterización de las estructuras, desarrolladas principalmente en la cubierta sedimentaria, y las edades diagénéticas y de alteración.

En el trabajo de campo, el relevamiento de perfiles estuvo supeditado a la calidad de los afloramientos. En este sentido, las canteras de arcillas, calcáneos y los antiguos destapes en los depósitos de hierro ofrecen las mejores posibilidades para el estudio de estas rocas. El acceso a dichos afloramientos es a través de caminos vecinales y senderos de mineros. Mientras que los afloramientos naturales generalmente se presentan cubiertos por sedimento moderno y vegetación. La toma de muestras puntuales se planeo de acuerdo a patrones de alteración esperados y visibles en las rocas, como por ejemplo, a partir de cambios en la tonalidad del color, presencia de venillas, silicificación, disolución, reemplazos por óxidos, carbonatos, etc.

1.2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Entre los primeros estudios geológicos realizados hacia fines del siglo XIX se encuentra el de Heuser y Claráz (1863), quienes reconocieron claramente un basamento y una sección sedimentaria a la que llamaron “Serie de La Tinta”. Luego llegaría una contribución estratigráfica de Nágera (1919) y la primera carta geológica (Nágera, 1932). Borello (1966) realizó los primeros aportes a la estratigrafía de las sierras haciendo hincapié en la paleontología, y definiendo así a la Formación La Tinta. Un compendio de los primeros trabajos geológicos para las Sierras de Tandil se ha presentado en el Relatorio de la Geología de la Provincia de Buenos Aires (Teruggi y Kilmurray, 1975). En el ámbito regional de todas las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires, Iñiguez et al. (1989) producen un aporte que cambiaría la concepción estratigráfica al resumir la evolución de la cuenca Precámbrica-Paleozoica inferior con la sucesión de hasta cinco secuencias depositacionales. Con anterioridad, Leveratto y Marchese (1983) tras varias campañas de relevamiento geológico en el área

de Barker establecieron un esquema estratigráfico caracterizado por una única secuencia sedimentaria, la Formación La Tinta, con sus variaciones faciales.

En cuanto a la primera mención de alteración hidrotermal en el basamento de las sierras, se debe hacer mención a Schiller (1934) quien reconociera como tal a un yacimiento de caolín ubicado a unos 20 km al ESE de la localidad de Balcarce en el SE de la Sierra del Volcán en la denominada cantera Maria Eugenia. Posteriormente, Di Paola y Marchese (1974) asignaron la alteración presente en un yacimiento de caolín en Cerro Segundo, Sierras de Bachicha, a procesos meteóricos, “sin descartar cierta participación magmática”. Angelelli (1975), indicó que tal depósito es producto de alteración “in situ” de rocas del basamento, “por soluciones ascendentes”. En los “domos pelíticos” de las canteras de arcillas del sector oeste de Barker se ha encontrado pirofilita, la cual generalmente está asociada con cuarzo, producto ambas de movilización hidrotermal (Di Paola y Marchese, 1974). En un sector cercano al área de estudio, 50 kilómetros al oeste, en la región de San Manuel, Zalba et al. (1982) señalan el hallazgo de abundante pirofilita formada *in situ* producto de procesos hidrotermales que afectaron las rocas del basamento local. Para esa misma área, Dristas y Frisicale (1984) hacen extensiva la alteración hidrotermal presente en el basamento hacia la cubierta sedimentaria determinando variaciones mineralógicas verticales. Previamente en un trabajo sobre la química de cristales de alunita hallados en la secuencia sedimentaria de las canteras del oeste de Barker, Dristas y Frisicale (1983) definieron la orientación de una rama de investigación dedicada al hidrotermalismo en las Sierras de Tandil. Es así que en este tema Frisicale (1991) explica las paragénesis arcillosas de varias localidades cercanas a Barker, como resultado de alteración hidrotermal. En Sierras Bayas, Poiré et al., (2005) reconoce pirofilita hidrotermal tanto en la facies cuarzo arcósica como en la pelítica de la Formación Villa Mónica equivalente del Primer Miembro Ortocuarcítico del área de Barker. Mientras que en la cercanía de la Sierra de los Barrientos, López et al. (2005) también hacen mención de venillas de cuarzo secundario, concordante y discordante en pelitas rojizas de la Formación Cerro Largo, originadas por un sistema epitermal con un importante aporte de aguas meteóricas.

1.3 GEOLOGÍA REGIONAL DE TANDILIA Y MARCO GEOLÓGICO LOCAL

Las Sierras de Tandil ó Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires tienen un desarrollo longitudinal de aproximadamente 350 km en sentido noroeste-sudeste desde las Sierras de Quillalauquén, poco más al norte de la ciudad de Olavarría, hasta la ciudad de Mar del Plata en la costa atlántica (Fig. 1). Estas sierras y cerros aislados se caracterizan por sus geoformas de mesetas, cuando están formados por sedimentitas Neoproterozoicas-Eopaleozoicas tempranas, ó redondeados, a veces con orientaciones este-oeste, cuando se componen de rocas del basamento ígneo-metamórfico Precámbrico. Las sierras tienen una altura máxima que ronda los 500 msnm., y el ancho máximo del sistema es de unos 60 km a la latitud de la ciudad de Tandil.

El basamento de Tandilia, Complejo Buenos Aires (Marchese y Di Paola, 1975a) comprende las exposiciones más australes del Cratón del Río de la Plata, y más extensa de las rocas precámbricas en Argentina. Además de las rocas tipo granitos gnéísicos y migmatitas, se compone de esquistos, mármoles, rocas ígneas máficas y ultramáficas que indican una evolución cortical compleja que incluyó subducción y colisión continental (Pankhurst et al. 2003, Delpino y Dristas, 2007).

En este basamento que sufrió una compleja historia ígnea y metamórfica no se han determinado edades significativamente más antiguas que ~2 Ga (Pankhurst et al., 2003). Un trabajo relevante sobre edades U-Pb SHRIMP en circones de rocas metamórficas y granitoides del basamento es el de Cingolani et al., 2002. Dichos autores determinaron, entre otras, una edad de 2197 M.a. para una granulita ortopiroxénica y hornbléndica, y una edad de 2234 M.a. para una tonalita ubicada en el Cerro El Calvario. De manera que el evento tectónico principal habría sucedido durante el Ciclo Transamazoniano (Cingolani y Dalla Salda, 2000). Edades más jóvenes cercanas a los 1600 M.a han sido obtenidas en diques toleíticos emplazados en el basamento (Texeira et al, 2002).

Las Sierras de Tandilia se caracterizan por una estructura de bloques limitados por fallas de rumbo NE-SO y NO-SE, controlados por lineamientos regionales con esas orientaciones, además otra orientación dominante E-O. La secuencia sedimentaria se halla basculada entre 3° y 12° al sur-suroeste, lo que genera frentes norte-noreste escarpados, aunque suele mostrar inclinaciones mayores debidas a un fuerte plegamiento en sectores localizados. El plegamiento regional es muy abierto como el que se observa en Sierras Bayas. Massabie y Nestiero (2005), indican que el

plegamiento en Sierras Bayas está desarrollado en dos sistemas que se interfieren F_1 y F_2 , la principal estructura que controla la disposición de las distintas unidades sedimentarias. El fallamiento de alto ángulo, de menor expresión geomorfológica-estructural, con evidencias de desplazamientos de rumbo dominantes, se considera de edad posterior al plegamiento y no modifica la estructuración dúctil de las unidades sedimentarias. Durante la deformación dúctil de la cubierta sedimentaria, el Complejo Buenos Aires fue reactivado tectónicamente en sus anisotropías penetrativas principalmente en zonas de cizalla de rumbo noreste-noroeste las cuales ejercieron control sobre la disposición del plegamiento de la cubierta sedimentaria (Massabie y Nestiero, 2005).

En el basamento se han reconocido largas y amplias zonas de cizalla, principalmente corriendo por las Sierras de Azul al noroeste, y por las de Tandil al sudeste. La orientación general de estas zonas de cizalla es este-oeste con algunas ramificaciones oeste a noroeste. Las rocas a ellas asociadas comprenden milonitas, protomilonitas y cataclasitas hacia los laterales y tabiques de menor deformación dentro de zonas de cizalla. Todas estas deformaciones son previas a la sedimentación de la cuenca Precámbrica.

En el marco geológico local la estratigrafía de Barker-Villa Cacique es ampliamente correlacionable con la presente en Sierras Bayas-Olavarría. El Complejo Buenos Aires se compone fundamentalmente de migmatitas, que de acuerdo a la composición y proporción del melanosoma clasifican como tonalíticas micáceas, graníticas o granodioríticas. Estas rocas afloran hacia el norte como pequeños asomos de geformas redondeadas del basamento que más hacia el norte se yergue en la Sierra Alta de Vela y Sierras de Tandil, propiamente dichas, con una geología más compleja. Tanto las migmatitas como los escasos cuerpos graníticos, como el aflorante en el norte de la Sierra de la Juanita, tienen evidencias de mayor o menor grado de deformación. Hacia el norte, al este del camino que une la localidad de Barker con la Azucena, inmediatamente al norte del casco de la estancia San Miguel, en la cantera homónima, Quartino y Villar Fabre (1967) reconocieron calizas metamórficas, intruídas por una roca granítica con generación de rocas híbridas de asimilación y un skarn por metamorfismo de contacto.

SISTEMA DE TANDILIA

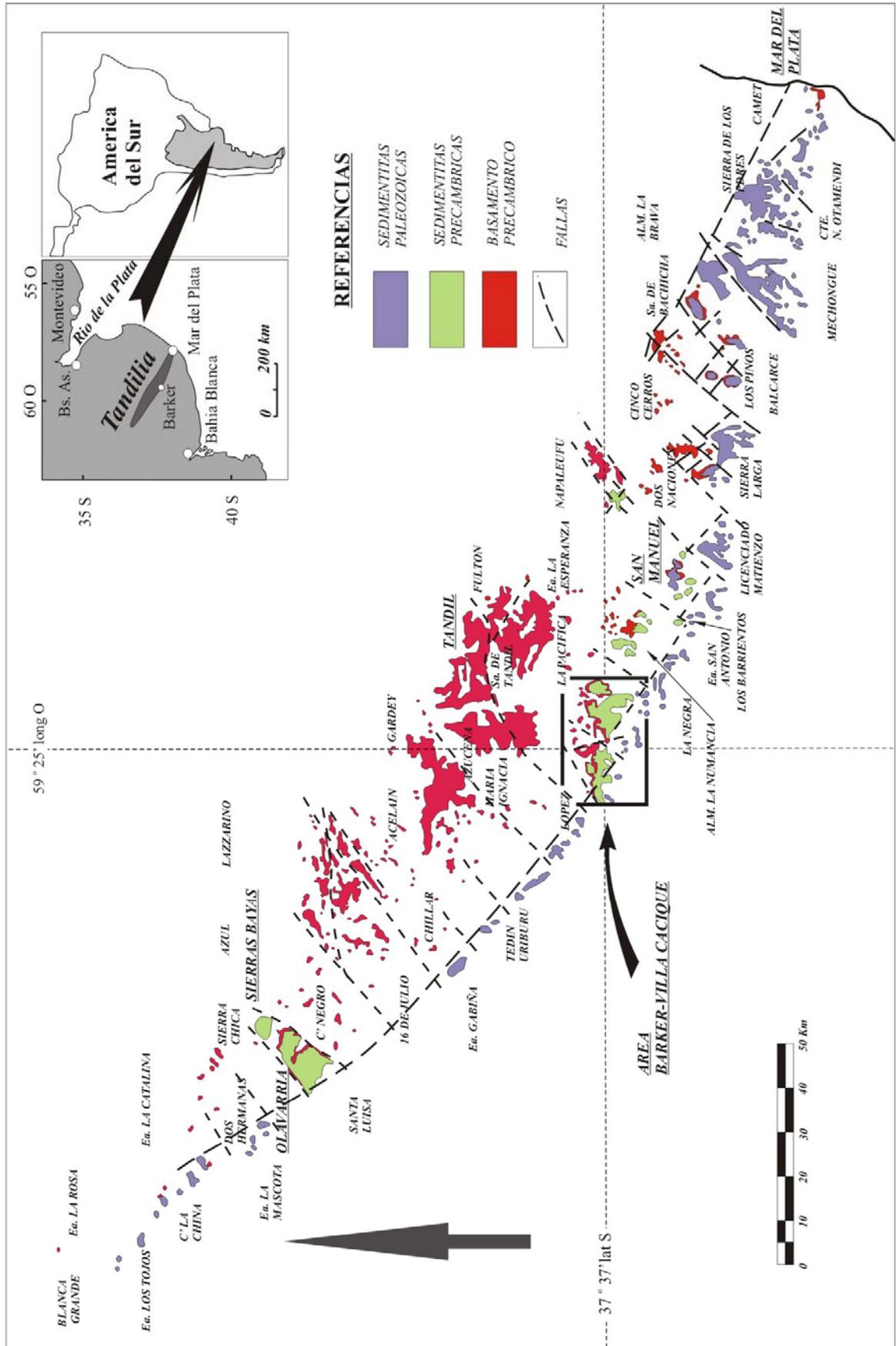


Figura 1. Tomada y modificada de Iniguez et al. (1987)

En cuanto a la cubierta sedimentaria esta está conformada por una amplia variedad de rocas sedimentarias silicoclásticas, con mayor o menor aporte de material piroclástico (Dristas y Friscale, 1987), y carbonáticas. Los espesores para los niveles dolomíticos y arcillosos de la base de la secuencia sedimentaria del área Barker-Villa Cacique son mucho más reducidos que aquellos potentes niveles de Olavarría-Sierras Bayas, aunque sus unidades son claramente equivalentes.

Para el área bajo estudio se han establecido varias columnas estratigráficas que han ido evolucionando básicamente por aportes sedimentológicos, mineralógicos y paleontológicos. No obstante, se han generado ciertas incongruencias estratigráficas, especialmente en cuanto a la posición de una unidad, Fm. Las Águilas (Zalba, 1978); que dada su mineralogía y litología solo tiene representación en el área bajo estudio. Una síntesis sobre la estratigrafía de la cubierta sedimentaria de Tandilia se presenta en Poiré y Spalletti (2005). Otro inconveniente estratigráfico es la creación de la Formación La Juanita (Iñiguez et al., 1989). Esta unidad es claramente idéntica a la Fm. Villa Mónica (ó al Primer Miembro Ortocuarcítico de la Fm. La Tinta) de la cual se la diferenció. La primera fue definida para al área de la Sierra de la Juanita, mientras que la segunda, fue establecida para el área de Cuchilla de las Águilas apenas distante 8 km al este de la anterior. De manera que, para evitar confusiones y no ahondar en el tema estratigráfico el autor ha optado por utilizar la nomenclatura estratigráfica de Leveratto y Marchesse (1983) y de Poiré y Spalletti (2005) que son, a su criterio, las más adecuadas.

En todo el sector de Barker-Villa Cacique el basamento cristalino está cubierto por el Primer Miembro Ortocuarcítico de la Formación La Tinta (Fm. Villa Mónica). Esta unidad se compone de cuarcitas fuertemente cementadas con cuarzo sintaxial (ortocuarcitas) que alcanza un espesor variable de 10 a 15 metros. En la base de la unidad comúnmente se reconoce un delgado nivel de areniscas impuras, a veces sabulítica, con granos de cuarzo epiclástico y una matriz arcillosa de naturaleza mineralógica variable. Hacia arriba la madurez mineralógica de las rocas sedimentarias se incrementa rápidamente con la aparición de las ortocuarcitas típicas de la unidad. Los estratos ortocuarcíticos, de hasta 1,5 metros de potencia, exhiben estructuras sedimentarias diagonales asintóticas a la base, laminares paralelas y de tipo hueso de arenque. El ambiente de sedimentación de toda la secuencia sedimentaria corresponde a una plataforma marina costanera.

El techo de esta unidad presenta un notable cambio de facies, hacia un nivel pelítico dolomítico férrico claramente reconocido por un resalto en la geomorfología local. Este nivel tiene formas lenticulares o bolsonares, y está asociado a manifestaciones de silicificación y precipitación de óxidos e hidróxido de hierro. La dolomía estromatolítica, propia de este nivel, tiene escasa potencia y representación areal, con signos de disolución y fuerte silicificación.

En concordancia se halla el Segundo Miembro Ortocuarcítico que presenta características idénticas al anterior. Estas areniscas son de colores blanquecinos a grisáceos, de grano fino a mediano, bien seleccionadas, puras y con un alto grado de cementación por cuarzo sintaxial diagenético. Con frecuencia a la base de esta unidad se hallan areniscas cuarcíticas deleznable, con contenidos de sericita/illita en la matriz.

El pasaje a la unidad superior no es claro. La base de la denominada Fm. Las Águilas (Zalba, 1978) se compone de bancos de brechas que superan los 5 metros de potencia y lentes de cuarzo secundario, también denominado chert por otros autores. Estos niveles altamente silicificados constituyen la base de explotación de las canteras de arcilla. El nivel explotado por preferencia corresponde a un horizonte de color rojizo en su parte inferior y blanquecino en su superior, también de formas lenticulares o bolsonares. La mineralogía de este horizonte incluye pirofilita, sericita, caolinita, cuarzo y en menor proporción alunita y diasporo.

Hacia arriba se intercalan delgados estratos de areniscas cuarcíticas con niveles arcillosos, que también son objeto de explotación, de manera que hacia el techo los niveles pelíticos desaparecen y los bancos arenosos se hacen mas potentes y mineralógicamente mas puros (ortocuarcitas). La potencia de toda esta unidad alcanza los 20 metros en los sectores de las canteras del oeste de Barker y muchas veces se ven truncados, especialmente en los afloramientos extendidos hacia el noreste.

Todas estas unidades mencionadas hasta aquí afloran en el sector norte del área de estudio. Hacia el sur-suroeste se suceden afloramientos naturales de escasa relevancia de modo que la continuidad estratigráfica no es visible. Sin embargo, el buzamiento regional, la disposición de los afloramientos y la falta de rechazo en las fallas reconocidas en el lugar sugieren que la Fm. Loma Negra ó Miembro calcáreo de la Fm. La Tinta es la unidad que sobreyace a la Fm. Las Águilas. Esta conclusión está en concordancia con lo propuesto por Leveratto y Marchese (1983) y por Poiré y Spalletti (2005).

Los afloramientos de la caliza en cuestión están expuestos en los frentes de explotación de la cantera de Loma Negra en Villa Cacique y en la antigua cantera de El Infierno al NE de la anterior, a la cual se accede por un camino vecinal que desde Barker se comunica, en dirección este con la Sierra del Piojo.

Las rocas más inferiores aflorantes en la cantera Loma Negra corresponden a un nivel pelítico laminar de coloración morada y a niveles de pelitas calcáreas (composicionalmente margas). El pasaje hacia las calizas micríticas negras de la Fm. Loma Negra es transicional. Las calizas se exponen en bancos de 10 a 20 cm de potencia, continuos, internamente laminados.

El espesor de esta unidad alcanza un máximo de ~ 25 metros en los nuevos frentes de explotación. El tope de la unidad está coronado por una roca pelítica a limolítica con laminación fina de tonos verde-grisáceos, Fm. Cerro Negro, cuyo afloramiento fuera mencionado por primera vez en este ámbito gracias a las labores de explotación en dicha cantera como pelitas gris-oliva (Zalba, 1981).

1.4 METODOLOGÍA DE ESTUDIO

La metodología de trabajo incluye tanto la aplicación de técnicas y métodos de análisis como la toma de muestras. En el campo se tomaron muestras de sectores de interés previamente establecidos y ubicados geográficamente con GPS. Esto fue especialmente útil al momento de volver para revisar localidades que resultaron de interés luego de estudios preliminares. El levantamiento de perfiles estuvo supeditado a la continuidad de los afloramientos y a alteración manifiesta. Para ello se establecieron puntos de interés mediante aerofotografías de escala aproximada 1: 20.000, cartas topográficas 1: 100.000 e imágenes satelitales (Barker y La Negra escala 1:100.000).

Posteriormente, las muestras colectadas fueron tratadas para la confección de secciones delgadas, calcográficas y/o para ser irradiadas con rayos X. Estas metodologías de estudio fueron aplicadas de manera rutinaria para luego, de acuerdo a los resultados obtenidos, continuar con otras metodologías de estudio más avanzadas.

1.4.1 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La difracción de rayos X de material pulverizado comprendió una metodología de fácil y rápido acceso para la identificación de fases minerales finas, como son las arcillas y sus politipos, difícilmente identificables por petrografía convencional.

El método de difracción de polvo de muestras se basa en que el material finamente molido ($< 2\mu\text{m}$) ofrece una mayor cantidad de planos cristalinos en todas direcciones, sobre los cuales los rayos X se pueden difractar. Cuando el haz de rayos incide sobre la muestra se producen haces difractados en todos aquellos planos que cumplan con la ley de Bragg. El espectro de difracción de rayos X producido por la muestra es registrado por un goniómetro de difracción, con un cintilómetro, que se mueve a una velocidad angular la cual es el doble de la velocidad angular de la muestra (2θ). Cada material analizado posee un espectro característico de ángulos de 2θ , que puede ser traducido en distancias entre diferentes reflexiones de planos atómicos e intensidades. De este modo, no solo fue posible determinar polimorfos de minerales laminares sino también la abundancia relativa y semicuantitativa de las distintas fases minerales analizadas.

La preparación de las muestras para la ser irradiadas comprende la molienda de la muestras a fracciones $< 2\mu\text{m}$ con un mortero de ágata y su ensamble por presión en portamuestras de vidrio, para muestras no orientadas. El aparato utilizado fue un difractómetro Rigaku modelo Geigerflex Max III-C con anticátodo de cobre computarizado al programa MDI DataScan 4, y cuyas condiciones de irradiación de rutina fueron de 35 kv, 15 nA, 3 a $65^\circ 2\theta$ y un paso de $2^\circ 2\theta/\text{min}$. La identificación de las fases minerales de acuerdo a los difractogramas se realizó *a priori* con el programa informático MDI JADE 7 para luego ajustar la búsqueda mediante manuales de *Mineral powder diffraction file, Data Book and Search Manual* (Bayliss et al., 1986).

Para la identificación de fases minerales que sufren expansión de planos atómicos como las esmectitas o minerales interestratificados (clorita-montmorillonita, caolinita-esmectita, etc.) se procedió, luego de la difracción de rutina, al glicolado de dichas muestras. El glicolado consistió en el mantenimiento de los agregados orientados en una atmósfera saturada en etilenglicol, a 50°C durante 4 horas para luego ser irradiados nuevamente. En tales casos se observó un desplazamiento de los picos correspondientes a las reflexiones ($00l$) de 15 \AA para el grupo de las montmorillonitas a 17 \AA . En otros casos, en que fue necesario una mayor exactitud en la determinación de los picos de

difracción y consecuentemente distancia entre planos atómicos, se utilizó un estándar interno, se redujo la velocidad de barrido a 1° y $0,5^\circ$ $2\theta/\text{min}$ y se establecieron rangos de 2θ menores. En otros casos en que las fases minerales laminares a identificar se hallaban en baja proporción, se realizó una separación por suspensión en agua destilada. Luego del secado del material sobrenadante dispuesto en portamuestras en un horno a temperaturas menores a 50°C se obtuvieron muestras con planos (001) orientados. Otro inconveniente presente en el uso de esta metodología fue la identificación de caolinita en presencia de clorita dado el solapamiento de algunas reflexiones (001). La mayoría de las cloritas presentan una marcada reflexión del plano (001) a 14 \AA y del (003) a $4,7 \text{ \AA}$, los cuales no se encuentran en los minerales de caolinita, pero en variedades de clorita ricas en hierro, las reflexiones (001) y (003) son generalmente débiles ó ausentes (Martínez Manent y Ballbe Llonch, 1985). La resolución de la reflexión (002) de caolinita y (004) de clorita, alrededor de $3,5 \text{ \AA}$ debe ajustarse, mediante un barrido lento de la difracción (Bradley, 1954).

1.4.2 PETROGRAFÍA Y CALCOGRAFÍA

La petrografía con luz transmitida constituye una herramienta básica de estudio, especialmente útil en la identificación de minerales, hábitos, texturas y fábricas de rocas. Durante el estudio realizado se reconocieron variadas texturas de precipitación, disolución, microbrechamiento y reemplazo. Esta técnica muchas veces fue complementada con el uso de lupa binocular que establece una escala de observación intermedia entre las muestras de mano y el aumento ofrecido por el microscopio. De la misma manera la petrografía con luz reflejada, calcografía, permitió el estudio de fases opacas al microscopio. Esta fue especialmente útil al momento de estudiar los depósitos de hierro del oeste de Barker y las fases de sulfuros en la Cantera Loma Negra.

Para el empleo de esta metodología de estudio se confeccionaron más de 350 secciones delgadas de rocas y 6 muestras para calcografía.

1.4.3 ANÁLISIS QUÍMICO DE ROCA TOTAL Y DATACIONES K/Ar

Un aspecto importante en la toma de muestras para realizar análisis químicos es el objetivo final del análisis. Por ello las muestras colectadas se eligieron de acuerdo a variaciones en la intensidad de alteración en grado visible en el campo. Siempre y

cuando fue posible se muestrearon también la rocas frescas a fin de establecer cuales fueron los cambios químicos producidos durante la alteración hidrotermal respecto del material parental. En las zonas de basamento migmatítico fresco ó con menor alteración sobreimpuesta se presenta la dificultad del bandeamiento composicional propio de la roca. Esto no sucede en las zonas de máxima alteración donde la identidad de la roca se ha perdido por completo y la movilización de elementos ha sido mayor. En estas zonas el problema de la toma de muestras queda salvado por la homogeneización de la mineralogía resultante.

Se realizaron 52 análisis químicos sobre roca total en *Activation Laboratories Ltd.*, Canadá y en el *Institut für Mineralogie und Kristallchemie* de la Universidad de Stuttgart, Alemania. En el primero de los laboratorios se utilizó espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) sobre material fundido para elementos mayores y espectrometría de masas de Plasma Acoplado por Inducción (*Inductively coupled plasma emission mass spectrometry* - ICP-MS) para elementos traza y Tierras Raras. En el segundo laboratorio se utilizó espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) sobre pastillas de fundido para elementos mayores y material prensado en pastillas para elementos trazas.

Las muestras analizadas por espectrometría de FRX (20) en el *Institut für Mineralogie und Kristallchemie* fueron procesadas por el autor. Para ello se pulverizó cada muestra, en una cantidad no menor a 12 gr, con un mortero de ágata hasta un tamaño menor a 2 μm . Luego de ser secadas en un horno a aproximadamente 50 °C durante 24 horas, se determinó el contenido de H₂O (+) y CO₂ con un *Multiphase Carbon determinator Leco RC 412* con rampas de temperatura desde 25 °C a 1100 °C. Luego para el análisis de elementos mayores se utilizó un espectrómetro de fluorescencia Philips PW 2400 sobre las pastillas de fundido de 2 gr. de muestras mezcladas con tetraborato de litio. Para los elementos menores se utilizaron pastillas prensadas junto con un aglutinante neutro.

La selección de muestras para datación K/Ar se realizó de acuerdo al grado de alteración (máximo) y mineralogía presente (sericita predominante). Para ello fue de suma utilidad el análisis petrográfico, en el reconocimiento de texturas de reemplazo, y la difracción de rayos X. Las muestras seleccionadas fueron sometidas a molienda y separado de cuarzo en *Activation Laboratories Ltd*, Canadá. La concentración de K fue determinada por espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (*Induced*

Coupled Plasma - ICP) y en el análisis de Ar se utilizó un procedimiento de dilución isotópica con espectrometría de masa en gas noble por duplicado.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica basada en la excitación de una muestra por rayos X (protones). Un haz de rayos X primario produce la emisión de rayos X secundarios (fluorescencia) por el salto de nivel de energía de electrones. Cada radiación emitida tiene una longitud de onda características del elemento del cual proviene. La intensidad de los rayos X secundarios es proporcional a la concentración del elemento y se determina por comparación con estándares de calibración, mediante un espectrómetro. Tiene la desventaja de no determinar elementos más livianos que Na ($A=11$) y determinar concentraciones mínimas en el rango de 2 a 5 ppm en función del elemento analizado.

En la determinación de elementos traza (concentraciones $< 0,1\% = 1000$ ppm) se utiliza ICP e ICP-MS. Esta técnica está basada en la puesta en solución de una muestra mediante el uso de ácido puros, mezcla de ácidos ó fundentes y el pasaje de ésta a través de un plasma neutro (Ar ionizado) a temperaturas entre $6.000 - 10.000$ °K. En tal situación la muestra se transforma en aerosol en milisegundos, sus moléculas se disocian y sus átomos son ionizados y excitados. La medición de las líneas espectrales (espectrometría) puede ser de emisión atómica (ICP) ó de masas (ICP-MS).

1.4.4 ANÁLISIS DE INCLUSIONES FLUIDAS

Las muestras destinadas al análisis de inclusiones fluidas corresponden a rocas con venillas ó precipitados de cuarzo secundario y/o calcita. Para ello se confeccionaron secciones bi-pulidas a fin de obtener varias esquirlas de una misma muestras.

Esta metodología está basada en la contracción diferencial que sufre el mineral hospedante y el fluido incluido durante el enfriamiento desde la temperatura de entrapamiento hasta su observación. Debido a ese enfriamiento y contracción nuevas fases aparecen. La vuelta a las condiciones de temperatura de entrapamiento de una porción de líquido por un cristal hospedante, sin considerar los efectos de la presión original, es la base de la geotermometría de inclusiones fluidas. La temperatura real de entrapamiento de la fase fluida se obtiene al realizar una corrección por presión sobre la temperatura de homogeneización (T_h). Mientras que la presión puede ser luego determinada por métodos indirectos. También es posible la determinación de la salinidad de las soluciones entrapadas por estimación a partir de etapas de

congelamiento con nitrógeno líquido y la temperatura mínima de descongelamiento de la fase sólida (T_{mi}), previamente generada.

Con anterioridad a las etapas de calentamiento y de enfriamiento es sumamente importante la realización de una petrografía clara. Esto consta de la determinación del tipo de inclusiones a analizar, las distintas fases minerales involucradas y el establecimiento de los eventos que afectaron a la roca. Las inclusiones fluidas (IF) pueden ser clasificadas de acuerdo a su relación con el mineral hospedante en: (1) primarias, cuando estas fueron atrapadas durante el crecimiento y formación del cristal, tienen una distribución aleatoria en el cristal hospedante; (2) secundarias cuando fueron atrapadas en una etapa posterior a la formación del cristal hospedante por generación de fracturas y sellado de dichas fracturas, por lo cual se hallan alineadas; ó (3) pseudo-secundarias que tienen una disposición alineada debido al relleno de fracturas durante el crecimiento del cristal hospedante (Roedder, 1984).

En las determinaciones microtermométricas se utilizó una platina de calentamiento-enfriamiento Linkam MDS 600 informatizada al programa Linksys 2.23, con un rango de temperatura de -180 a $+600$ °C. Al final de las determinaciones de congelamiento se corrigieron los valores por deriva del instrumento, con la observación de la fusión de hielo formado a partir de agua destilada.

1.4.5 ANÁLISIS DE INFRAROJOS

Los análisis de infrarrojos fueron de utilidad al momento de definir la presencia de ciertos enlaces moleculares o atómicos (grupos funcionales) en minerales arcillosos, alunitas y minerales aluminio fosfato-sulfato (AFS). Esta técnica se basa en la medición de las frecuencias de vibración de los enlaces entre átomos. Los átomos agrupados, formando moléculas no permanecen quietos, sino que están vibrando constantemente. Según este sencillo modelo mecánico de la molécula, ésta puede absorber energía para rotar o para vibrar, es decir, para cambiar su estado energético rotacional o vibracional. Estas vibraciones periódicas de un átomo con respecto a otro, causan un cambio simultáneo en las distancias interatómicas.

Las frecuencias de las vibraciones caen dentro del rango de los 10^{13} a los 10^{14} ciclos por segundo, que está en el mismo orden de magnitud de las frecuencias de radiaciones infrarrojas del espectro electromagnético. Las vibraciones que están acompañadas por un cambio en el momento dipolar dan lugar a la absorción de

radiaciones en la región de infrarroja. Algunos modos de vibración pueden ocurrir para un grupo atómico particular, cada uno a una frecuencia característica y normalmente independiente de los otros modos.

Si las moléculas de una sustancia cuyas vibraciones están acompañadas por un cambio en el momento dipolar son irradiadas por una sucesión de bandas monocromáticas de infrarrojos, aquellas frecuencias irradiadas que corresponden a las frecuencias de vibración intramolecular pueden ser absorbidas totalmente o en parte. Si el porcentaje de radiación absorbida, intensidad, por una sustancia se diagrama junto con la longitud de onda incidente, el gráfico resultante puede interpretarse en términos de las vibraciones intramoleculares. El gráfico, por otra parte, será característico del material y podrá ser usado en su interpretación. Además podrá proveer datos sobre la estructura y características de enlaces dentro de la molécula. Sin embargo, los detectores de infrarrojo no tienen la selectividad espectral necesaria para distinguir las diferentes bandas de absorción, ya que suelen integrar toda la señal recibida en un amplio rango de frecuencias. Existen dos maneras de abordar este problema: la técnica dispersiva y la técnica por transformada de Fourier.

Los espectros infrarrojos para muestras de alunitas, sericita, pirofilita y minerales AFS fueron obtenidos con un espectrofotómetro por transformada de Fourier, FT-IR Nicolet Nexus modelo 470. El rango de barrido se ubicó entre 4000 y los 400 cm^{-1} (infrarrojo medio) con un número de escanes de 64 y un límite de detección en condiciones de rutina de $\sim 0,1\%$. El modo de registro utilizado fue de una dispersión sólido en sólido con una concentración de 2 mg de sustancia en 200 mg de KBr en seco. El método de registro corresponde al de reflectancia difusa. Se utilizó un avatar, provisto de microreceptor de muestra. Un interferómetro colecta el interferograma de la señal de la muestra por medición de todas las frecuencias de infrarrojo simultáneamente. El espectrómetro de FT-IR adquiere y digitaliza los interferogramas, ejecuta las funciones de transformada de Fourier y produce los espectros de intensidad de absorción versus longitud de onda.

1.4.6 CATODOLUMINISCENCIA

La catodoluminiscencia (CL) resulta de la excitación con electrones y la emisión de luminiscencia por parte del material irradiado un tiempo después de la caída de la fuente de excitación. Esto resulta del salto cuántico de los átomos ó moléculas excitadas. Otros

efectos además de catodoluminiscencia son electrones secundarios, electrones retrodifundidos y electrones Auger. La intensidad de la luminiscencia es una función de la densidad de corriente en el espécimen y del voltaje (potencial de aceleración) del haz de electrones aplicado. Sin embargo, la intensidad de luminiscencia y la intensidad del haz de electrones emitidos no son lineales. En ciertos minerales al alcanzar un umbral de saturación la intensidad de emisión no aumenta, y pasado este umbral en una fase de inhibición esta intensidad disminuye.

Para el estudio de catodoluminiscencia se utilizó un microscopio HC3-LM-Simon-Neuser sobre varios tipos genéticos de carbonatos, fluorapatito, baritina y cuarzo secundario. El tiempo de exposición para la obtención de fotografías para una película de 400 ASA fue de 3 – 5 minutos.

La gran ventaja de la catoluminiscencia es la posibilidad de observar a una escala petrográfica ciertas texturas como bandas de crecimiento, fracturas, imperfecciones cristalinas, etc., no visibles con luz transmitida.

1.4.7 ANÁLISIS CON MICROSCOPIO ELECTRÓNICO Y MICROSONDA ELECTRÓNICA

El uso del microscopio electrónico y de una microsonda electrónica fue de utilidad no solo para la determinación de fases minerales no identificadas por otros métodos ó en el establecimiento de fórmulas químico-estructurales, sino también para reconocer la existencia de zonaciones minerales y ocurrencia de ciertos elementos químicos en determinados minerales. Tales son los casos de los minerales aluminio fosfato-sulfato (AFS), el contenido de Ti en micas metamórficas y secundarias, ó la presencia de elementos de las Tierras Raras Livianas (ETRL) en minerales accesorios.

Para ello se confeccionaron 40 secciones delgadas para microsonda, las cuales fueron analizadas en su mayoría en el *Institut für Mineralogie und Kristallchemie* de la Universidad de Stuttgart, Alemania. Los análisis químicos de minerales se realizaron con una microsonda electrónica Cameca SX 100 equipada con cinco espectrómetros de onda dispersivos, cuyos cristales corresponden a LLIF, TAP (2), PET, LPET. La calibración y alineamiento del equipo para diferentes estándares fueron realizados adecuadamente de acuerdo con los minerales a analizar, mientras que las correcciones ZAF se realizaron de manera automática. Para evitar interferencias en la determinación de valores cercanos al background se utilizó el programa “virtual WDS” (Reed & Buckley, 1998). La corriente de excitación varió entre 7 y 15 nA con un valor de rutina

de 10 nA, el voltaje de aceleración fue de 15 Kv, y el diámetro del rayo de electrones varió entre 2 μm , especialmente para silicatos y fosfatos, hasta 15 μm , para carbonatos. Estas condiciones de trabajo se establecieron como las apropiadas para evitar el daño de las muestras con la subsiguiente volatilización indeseable de elementos. El programado para análisis automático fue descartado debido al pequeño tamaño de los cristales en la mayoría de las muestras, evitando así problemas de precisión espacial. De manera que cada análisis fue hecho punto a punto, manualmente. Las áreas objetivo fueron seleccionadas durante la observación petrográfica ordinaria. Mientras que los análisis cualitativos (espectrometría de Energía Dispersiva - *EDS*), fueron de suma utilidad para una primera aproximación en la rápida identificación de fases minerales, previa a los análisis cuantitativos de óxidos en valor porcentual con espectrometría de onda dispersiva (*WDS*). Los materiales estándares usados incluyen cristales naturales y sintéticos feldespato potásico (Si, Al, K), rodonita (Mn), Fe_2O_3 (Fe), baritina (Ba, La), rutilo (Ti), albita (Na), Cr_3O_2 (Cr), diopsido (Ca, Si, Mg), calcita (Ca), fluorita (F), EuPO_4 (Eu), CePO_4 (Ce), NaCl (Cl), Th-G (Th), selenita (Sr), apatito (P, Ca) y U-G (U).

La obtención de imágenes de electrones retrodifundidos (*Backscattered images*-BSE), fue de suma utilidad en la localización de los puntos analizados y en la visualización de texturas no visible con microscopio petroográfico ordinario. Además se realizaron mapas de composición que permitieron visualizar la distribución de ciertos elementos captables con los espectrómetros.

Otros análisis de tipo cualitativos (*EDS*) e imágenes de electrones retrodifundidos fueron realizados con un microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM de los laboratorios del INTI en Buenos Aires.

Los principios del análisis con microsonda electrónica son similares a los de espectrometría de fluorescencia de rayos X, solo que se utiliza un haz de electrones en lugar de rayos X. Las radiaciones secundarias (rayos X), generadas por la excitación y salto de niveles de energía de los electrones que orbitan en los átomos del material analizado, son analizadas de acuerdo a sus longitudes de onda, el área de pico registrado relativo a un estándar y sus intensidades. Estas últimas son convertidas en concentraciones luego de hacer las correcciones de matriz apropiadas. Se pueden realizar análisis multielementales con un rango de determinación de concentraciones desde un 100% a 0,01% en óxidos.

1.4.8 TRATAMIENTO DE DATOS QUÍMICOS

Se obtuvieron datos químicos sobre roca total, como se mencionara previamente, y datos microquímicos de minerales. En el manejo de esta información para la realización de gráficos y diagramas se procedió de diferente manera. En el tratamiento de análisis sobre roca total se consideró un análisis válido aquel cuya suma total de óxidos de elementos mayores no supere el 102 %. En los análisis realizado en Act. Labs. Ltd. el H₂O (+) fue calculada por diferencia, mientras que el contenido de CO₂ fue determinado para ciertas muestras. En cambio, para las muestras analizadas en el IMK por espectrometría de FRX toda el H₂O y CO₂ fueron determinados como se mencionara previamente.

Los datos de química realizados sobre roca total fueron procesados para realizar diagramas de correlación de elementos y relaciones de óxidos entre dos muestras, patrones de distribución de elementos de las Tierras Raras (ETR) referidas a condrito y muestra patrón, y gráficos de variaciones química como el método de la isócona y otros referidos a rocas frescas ó con menor intensidad de alteración.

Los diagramas de correlación resultan de graficar dos variables (elementos, óxidos ó relación entre estos) de varias muestras de manera que se establece el comportamiento similar, opuesto ó no relación entre ambas para distintas zonas de alteración. Se puede establecer un valor a la correlación linear (coeficiente de correlación). Tiene la ventaja que al agrupar varias muestras se pueden observar tendencias para ser interpretadas. Por otro lado los diagramas de patrón de distribución de ETR permiten definir si se produjeron cambios de estos elementos al comparar varias muestras referidas a una muestra patrón, generalmente referidas a condrito.

El método de la isócona consiste en la confección de gráficos con las concentraciones de óxidos y elementos químicos (componentes) de una roca fresca versus otra roca con distinta intensidad de alteración. Los componentes más inmóviles tienden a alinearse en una recta, llamada isócona, que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es la relación fundamental de masas equivalentes antes y después de la alteración. La movilidad de los componentes restantes puede ser analizada a partir de la isócona surgida de un par de elementos relativamente inmóviles de comportamiento geoquímico disímil. Este tipo de gráfico permite determinar ganancias y pérdidas relativas de elementos químicos, cambios de volumen y masa producidos durante metasomatismo según la metodología de Gresens (1967), modificada por Grant (1986).

Otro tipo de gráfico aplicado para la determinación de ganancias y pérdidas de determinados óxidos (movilidad) se basa en un cálculo sencillo que resulta de dividir el porcentaje de cada constituyente en la roca fresca por el porcentaje del mismo en la alterada, y multiplicando el cociente por 100. El diagrama obtenido puede ser interpretado como el porcentaje de roca alterada que es necesario para contener la misma cantidad de determinado óxido que 100 gramos de la roca no alterada. Un detalle a destacar es que este tipo de gráfico no considera a ningún óxido constante.

Los datos de microsonda, obtenidos en óxidos por cientos, fueron considerados validos cuando la suma total queda comprendida entre 97,5 y 102 %.

Las fórmulas estructurales para cada mineral fueron calculadas por medio de un programa de computación específico de uso libre, *CalcMin*, y hojas de cálculo Excel apropiadamente construidas. Este programa indicado, que es una aplicación de Excel, permite el dialogo directo entre la información obtenida de la microsonda Cameca SX 100 y el procesado de la información. Para cloritas y micas blancas las fórmulas químico-estructurales se calcularon en base a 28 y 22 oxígenos, respectivamente. Todo el contenido de Si fue asignado a la posición tetraédrica y el número cationes en esta posición tetraédrica fue llevado 8 con Al, asignando el restante Al a la posición de la hoja octaédrica. Por otro lado, Ca, Na y K fueron asignados a la posición de intercapa. Al calcular la fórmula estructural de las micas (clorita, mica blanca, biotita, etc.) el contenido de hierro fue considerado en su totalidad como $Fe^{2+}=Fe_{tot}$ dado que no es posible determinar Fe^{3+} por medio de este tipo de análisis.

Para un mejor reconocimiento de los diferentes tipos de cloritas, micas blancas, fosfatos y carbonatos, se diseñaron diagramas químicos de dispersión de dos variables y triangulares de tres. Para el tratamiento de las cloritas, el diagrama más apropiado relaciona Si (apfu) vs. $Fe_{tot}/(Fe_{tot}+Mg)$ y el de clasificación de $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ versus Si (apfu). En este último solo se utilizó Fe total como Fe^{2+} , dato obtenido por microsonda. Para micas blancas los diagramas que incluyen la relación de *cationes octaédricos totales* vs. Si (apfu), y $K + Na$ (apfu) vs. Si (apfu) fueron utilizados. Previo al tratamiento químico con estos gráficos los datos fueron filtrados de la manera siguiente: para cloritas cuyos análisis presentaban valores de $Na_2O + K_2O + CaO > 0,5\%$ y para micas blancas con valores de $Mn + TiO_2 + Cl > 0,5\%$ se realizaron consideraciones particulares de acuerdo a cada situación de medición (contaminación con otras fases minerales, interestratificados, errores analíticos).

Para el cálculo de la fórmula química-estructural de fosfatos se consideraron 26 oxígenos. Luego de la corrección de F se graficaron en diagramas divariados que relacionan $F + OH + Cl$ (apfu) vs. P (apfu). Esto se realizó en muestras de niveles y agregados fosfáticos de la cantera Loma Negra de Villa Cacique.

1.5 TERMINOLOGÍA EMPLEADA

El término arcilla en descripción de campo y muestra de mano hace referencia al tamaño de grano de partícula ($< 4 \mu\text{m}$) que puede incluir además de los minerales que estructuralmente son arcillas, otro tipo de minerales. En descripciones petrográficas y sobre difractogramas el término arcillas hace referencia al grupo de minerales cuya estructura cristalina responde al ordenamiento de capas tetraédricas y octaédricas.

En la definición de la química de la micas blancas se utilizará el término fengita como relativo a la solución sólida de miembros extremos moscovita ($\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) y aluminoceladonita - celadonita - ferro-aluminoceladonita - ferroceladonita) según Deer et al. (2003). En descripciones petrográficas es más apropiado el uso del término sericita, ya que este hace referencia a una mica de grano fino, sea moscovita, illita ó paragonita, la cual comúnmente resulta de la alteración de feldspatos. Con la ayuda de difracción de rayos X se identificó y diferenció sericita (moscovita-illita) y sus polimorfos de pirofilita. Solo con tratamiento de la química mineral se hará referencia a fengita, paragonita o pirofilita.

En la secuencia sedimentaria aparecen areniscas que contienen mayormente cuarzo como mineral detrítico, y una gran proporción de ellas están constituidas casi exclusivamente por este mineral. El término ortocuarzita es aquí utilizado como sinónimo de arenisca cuarcítica, la cual queda definida como una arenisca en la cual la fracción detrítica es cuarzo en un 95% o más. En general éstas están cementadas por cuarzo depositado en continuidad óptica y cristalográfica con el cuarzo detrítico (Pettijohn et al, 1973). El significado geológico de este tipo de rocas está en su petrografía supermadura y su derivación cratónica. Las areniscas cuarcíticas frecuentemente exhiben el mejor redondeamiento, soporte, mayor concentración en cuarzo y la más restringida suite de minerales pesados de todas las areniscas. En tal sentido la mayoría de los investigadores concluyen en que tales areniscas no serían derivadas directamente de la meteorización de rocas graníticas, sino que derivarían de areniscas preexistentes.

El denominado chert por otros autores, es aquí considerado cuarzo secundario en base a la disposición de estas manifestaciones silíceas como reemplazo del basamento alterado, como cuerpos lentiformes, como reemplazo de formas preexistentes. Este cuarzo secundario frecuentemente exhibe una textura microcristalina.

En la descripción de paragénesis minerales abreviadas se utilizan la terminología de Kretz (1983). En ciertos casos el uso de microsonda y tratamiento de datos de análisis químicos de minerales permitió definir sustituciones catiónicas entre fengita y paragonita lo cual se indicará Phg-Pg. Por otro parte se identificaron pirofilitas con un contenido relativamente importante de Na y K, la cual se indicará como Prl (Na-K). Lackschewitz et al (2004) determinó un pirofilita natural en un sistema hidrotermal submarino con un máximo de 0,30 cationes por fórmula unidad de Na y hasta 0,5 de alcalinos. Dichos autores consideran que estos valores son comparables a pirofilitas bien caracterizadas por Newman & Brown (1987). Cuando las fases minerales se encuentran separadas solo se indicará de manera abreviada Phg + Pg ó Prl + Pg.