



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

*Tesis Doctor en Geología*

**ESTUDIO GENÉTICO DE LA MINERALIZACIÓN DE  
FLUORITA DEL YACIMIENTO PUERTO SAN ANTONIO  
(RÍO NEGRO)**

**Liliana Inés Luna**

**Dirección:**

**Dra. Guida Aliotta**

**Dr. Eduardo Dominguez**

**Bahía Blanca**

**Argentina**

**2012**



## **Prefacio**

Esta Tesis se presenta 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 otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la cátedra de Geología General, dependiente del Departamento de Geología de la UNS, durante el período comprendido entre el 9 de septiembre de 1997 (aceptación del ingreso en la Secretaría Gral. de Posgrado) y el 6 de diciembre de 2011, bajo la dirección de la Dra. Guida Aliotta hasta su deceso y luego del Dr. Eduardo Domínguez, Profesor titular de la cátedra de Geología de Yacimientos, del Departamento de Geología de la Universidad del Sur.

### **Agradecimientos**

A mis directores, la Dra. Guida Aliotta y el Dr. Eduardo Domínguez

Al Departamento de Geología.

Al Dr. John Parnell y a la Queen's University of Belfast (UK)

Al laboratorio de Inclusiones Fluidas del CT2/CDTN- CNEN, Belo Horizonte, Brasil.

A mis compañeros del Laboratorio de Yacimientos.

A mis compañeros de la Cátedra de Geología General

A mis compañeros del Departamento de Geología.

A mi familia

A todos los que me han brindado los medios y me han estimulado para terminar esta tesis.

Gracias

6 de diciembre de 2011

-----  
Liliana Inés Luna

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.**

## RESUMEN

La fluorita es un mineral común en la Argentina y se presenta mayormente en yacimientos existentes en la región central del país y norte de Patagonia; se utiliza en las industrias siderúrgica y química principalmente. El objetivo de esta tesis es determinar la génesis del yacimiento de fluorita Puerto San Antonio, ubicado al NE del Macizo Nordpatagónico, provincia de Río Negro, Argentina. La mineralización se halla alojada en una falla transcurrente de azimut  $59^\circ$  y está constituida por una veta principal y varias subparalelas. La roca de caja de la mineralización está compuesta por tobas, areniscas tobáceas e ignimbritas riolíticas del Complejo Marifil de edad mesojurásica. La depositación, desarrollada a lo largo de seis estadios, estuvo marcada por abruptos cambios en las características de los fluidos con episodios de brechación. La mineralización es de fluorita acompañada por calcita, baritina, calcedonia y cuarzo. Las brechas están formadas por clastos angulosos y redondeados de roca de caja o fluorita de estadios anteriores rodeados por varias capas de fluorita y calcedonia principalmente formando escarpelas. Fluidos altamente sobresaturados con alta tasa de flujo depositaron fluorita fibrosa, mientras que con baja tasa se formaron agregados de partículas coloidales precipitando fluorita porcelana. Frentes inestables de precipitación depositaron fluorita bandeada con concentración de los elementos que producen las anomalías de color en la base de cada capa. Estos mismos cambios se observan en bordes y/o centro de cristales, como así también en el paso de la forma octaédrica a cúbica y en líneas de crecimiento en los cristales. Variaciones rápidas en la temperatura y pH de los fluidos están determinadas por la presencia de fluorita granular con hábitos cúbico, octaédrico y dodecaédrico coexistiendo. Calcita lamelar precipita en el estadio 2, durante la etapa inicial de ebullición, como consecuencia de la rápida pérdida de  $\text{CO}_2$  pero a medida que la misma se sostiene en el tiempo, el efecto que domina es la caída



de la temperatura con respecto de la pérdida de  $\text{CO}_2$ , por lo cual el carbonato es reemplazado por cuarzo y escasa adularia. Luego se forman romboedros de calcita producto de la presencia de complejos con  $\text{SO}_4^{2+}$  en la solución. Un aumento en la alcalinidad del medio produce el alargamiento del pinacoide en calcita del estadio 5. Las estructuras de los minerales del grupo de la sílice reflejan cambios mineralógicos y texturales producto de variaciones en las condiciones de los fluidos. Se observa cuarzo con textura en peine y granular de tamaño variado señalando condiciones relativamente estables durante su depositación. Las texturas de recristalización en el caso de cuarzo con fantasmas de textura plumosa permiten inferir la existencia previa de calcedonia, que en el caso de la textura esferulítica, se habría formado a partir de la recristalización de geles silíceos intersticiales. La misma se presenta además con textura plumosa y “sal y pimienta”. La baritina se precipita en forma de lamelas intercrecidas típicas de precipitación en la interfase entre soluciones oxidadas y reducidas. La geoquímica de la mineralización indica que está vinculada genéticamente con las rocas de caja determinado por la similitud entre la forma de los diagramas de elementos de tierras raras y su contenido mucho menor en la fluorita que en las rocas indica la depositación desde un fluido en las primeras etapas de evolución con poca relación agua / roca. La alcalinidad del medio está determinada por el grado de enriquecimiento de las fluoritas en La y Sr, este último procedente de la alteración de los feldespatos de la roca de caja por los fluidos hidrotermales. La baja cantidad de elementos de tierras raras y la preponderancia de livianas refuerzan su precipitación en un estadio temprano de cristalización. Las fluoritas de Puerto San Antonio tienen anomalías de Eu y Ce cercanas a 1; las de Eu con una distribución diagonal a lo largo de la pendiente +1 indicando cristalización desde fluidos hidrotermales relativamente oxidantes pero con pequeñas anomalías inherentes al mismo. Las relaciones  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  variables y mayores

que 1 inducen a pensar que los fluidos mineralizantes eran fluorurados con una concentración de flúor (F) menor a  $10^{-3}$  M. Los contenidos variables de Sr, Ba, Y, U y  $(La/Yb)_N$  son similares a los de fluoritas asociadas a vetas epitermales de Au-Ag. No se observa una correlación marcada entre el contenido de tierras raras y el color de las fluoritas, vinculándose éste con la heterogeneidad en la composición de los fluidos. El comportamiento geoquímico de la calcita y la baritina es similar al de la fluorita. Se estudiaron inclusiones fluidas (IF) en fluorita, calcita, baritina y cuarzo, las que se caracterizan por presentar un amplio rango en las temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ). En los diferentes estadios, fluorita y cuarzo se depositaron a temperaturas relativamente altas, mientras que la calcita y la baritina lo hicieron a valores más bajos indicando así pulsos de un fluido que se va enfriando paulatinamente. La salinidad de los fluidos es baja a moderada variando las medias entre 2,93 % en peso equivalente a NaCl en calcita, hasta 6,16 % en baritina. La actividad hidrotermal está caracterizada por la presión hidrostática y un nivel somero de emplazamiento, por lo tanto la  $T_h$  será igual o muy cercana a la temperatura de entrapamiento. Las presiones y por lo tanto las profundidades de depositación de los diferentes minerales, varían ampliamente entre un mínimo de 1,5 bares que corresponden a 17 m por debajo de la tabla de agua y 56 bares que corresponden a 571 metros, indicando diversificación en las presiones por descompresión violenta, descenso de la tabla de agua y enfriamiento del fluido. Los fluidos fueron principalmente acuosos, con baja salinidad, complejos, con cationes de  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$ , y gases como  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$  y  $CO_2$  disueltos en muy escasa proporción. El estudio isotópico de los diferentes minerales determinó que la proveniencia del estroncio (Sr) y en consecuencia del calcio en fluoritas de los dos estadios estudiados es diferente. La relación isotópica inicial en el estadio 6 tiene un valor cercano a los de las rocas de la Formación Marifil y en el estadio 2 a los de las

metamorfitas prejurásicas de la Formación Nahuel Niyeu. La fuente del carbono (C) en calcita y del azufre (S) en la baritina fue homogénea con una impronta magmática y el origen del oxígeno (O), en calcita y cuarzo de los diferentes estadios, fue versátil con diferentes proporciones de agua meteórica, correspondiendo a mezcla de aguas profundas y superficiales.

## **ABSTRACT**

Fluorite is a common mineral in Argentina and occurs principally in midwest and northern Patagonia deposits. It is used in steel and chemical industry mainly. This thesis objective is to determine Puerto San Antonio fluorite deposit genesis, northeast of the Northpatagonian Massif, Río Negro Province, Argentina. The mineralization is hosted in a transcurrent fault with 59° azimuth and consists of a main vein and several subparallels. The host rocks are composed of tuffs, tuffaceous sandstones and rhyolitic ignimbrites of the Middle Jurassic age Marifil Complex. The deposition identified by six stages of mineralization, was marked by abrupt changes in physical, chemical and compositional fluid with brecciation episodes. The ore is fluorite one with calcite, barite, chalcedony and quartz. The breccias are formed by angular and rounded clasts of country rock or earlier stages fluorite surrounded by several layers of fluorite and chalcedony forming cockade textures mainly. Highly supersaturated fluids with high flow rate deposited fibrous fluorite, while with a low rate formed colloidal particles precipitating fluorite porcelain. Unstable precipitation fronts deposited banded fluorite with concentration of the elements that produce, at the base of each layer, color anomalies. The same changes are observed in edges and / or crystal centers, as well in the transition from octahedral to cubic habit and crystal growth lines. Rapid variations in temperature and pH of the fluids are determined by the presence of cubic, octahedron and dodecahedron granular fluorite habits coexisting. In stage 3, during the boiling

initial stage, precipitates lamellar calcite as a result of the rapid loss of CO<sub>2</sub> but over the time, the dominating effect is the fall of temperature with respect to loss CO<sub>2</sub>, where the carbonate is replaced by adularia and quartz. The presence of SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> complexes in solution caused precipitation rhombohedral calcite. In the stage 5 calcite an increase in the alkalinity medium produces the pinacoid elongation. The minerals silica group structures reflect mineralogical and textural changes because of variations in the fluid conditions. Comb and granular texture of varying size quartz is observed with relatively stable condition during deposition. Quartz recrystallization textures with feathery texture phantoms allows to infer chalcedony previous existence, that in the case of spherulitic texture, would have formed from interstitial silica gels recrystallization. It also comes with feathery and “salt and pepper” texture. The intergrown lamellae barite is typical of precipitated crystals at the interface between oxidized and reduced solutions. The mineralization geochemistry indicates that it is genetically linked with the country rocks by similarity between rare earth elements diagrams shape and their content, lower in fluorite than in rocks indicates deposition from a fluid in early stages of evolution with low water / rock relation. The medium alkalinity is determined by the degree of enrichment fluorite La and Sr, the latter from the alteration of country rocks feldspars by hydrothermal fluids. The low amount of rare earth elements and the prevalence of light rare earth elements note its precipitation at an early stage of crystallization. Puerto San Antonio fluorites have Eu and Ce anomalies close 1, with Eu diagonal distribution across the slope +1 indicating oxidizing hydrothermal fluids crystallization with small anomalies. The relations (La / Yb)<sub>N</sub> variables and greater than 1 suggest that the mineralizing fluids were fluoride with a fluorine (F) concentration less than 10<sup>-3</sup>. Geochemically the fluorites correspond to those associated with epithermal vein Au-Ag. A strong correlation between the content of rare earths elements

and the color of fluorite are not shown, the latter is related with the heterogeneity in the fluids composition. The calcite and barite geochemical behavior is similar to fluorite one. Fluid inclusions (FI) were studied in fluorite, calcite, barite and quartz, which are characterized by a wide range in homogenization temperatures ( $T_h$ ). In different stages, fluorite and quartz are deposited at relatively high temperatures, while calcite and barite do to lower values indicating a fluid pulse that cools gradually. The fluids salinity is low to moderate varying the average between 2.93% in weight NaCl equivalent in calcite, up to 6.16% in barite. The hydrothermal activity is characterized by hydrostatic pressure and a shallow level of emplacement, therefore  $T_h$  is equal or close to the entrapment temperature. The pressures and therefore the deposition depth of different minerals vary widely from a low of 1.5 bars corresponding to 17 m and 56 bars correspond to 571 meters below the water table, indicating diversification in pressures by violent decompression, lowering the groundwater level and cooling the fluids. Aqueous fluids with low salinity and complexes with cations  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$ , and gases such as  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$  and  $CO_2$  dissolved in very small proportion were observed. The origin of strontium (Sr), and calcium of fluorite in consequence, by the isotopic study of the different minerals resulted that in the two stages studied is different. The initial isotopic ratio in stage 6 has a close value to the Middle Jurassic Marifil Complex rocks and to the metamorphic Pre Jurassic Niyeu Nahuel Complex in the stage 2. The carbon (C) in calcite and sulfur (S) in barite source was homogeneous with a magmatic imprint while the oxygen (O) in calcite and quartz different stages, was versatile with different proportions of meteoric water, corresponding to deep and shallow waters mixing.

## ÍNDICE

### RESUMEN – ABSTRACT

#### CAPÍTULO I GENERALIDADES

1-1	Introducción	3
1-2	Objetivo del trabajo	8
1-3	Antecedentes	9
1-4	Geología Regional	12

#### CAPÍTULO II GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO

2-1	Introducción	18
2-2	Materiales y métodos	23
2-3	Roca de caja	28
2-4	Paragénesis	33
2-5	Mineralogía	37
2-6	Textura de los minerales	41

#### CAPÍTULO III GEOQUÍMICA

3-1	Introducción	52
3-2	Materiales y métodos	55
3-3	Geoquímica de la roca de caja	58
3-4	Geoquímica de la fluorita	67
3-5	Geoquímica de la Calcita	85
3-6	Geoquímica de la Baritina	91

#### CAPÍTULO IV COLOR, DEFORMACIÓN DE LA CELDA CRISTALINA Y SU RELACIÓN CON ELEMENTOS TRAZA EN LA FLUORITA

4-1	Introducción	95
4-2	Resultados	97
4-3	Interpretación	102

#### CAPÍTULO V INCLUSIONES FLUIDAS

5-1	Introducción	103
5-2	Materiales y métodos	105
5-3	Resultados	
	a- Fluorita	107
	b- Calcita	108
	c- Baritina	110
	d- Cuarzo	111

<b>5-4 Microsonda Laser Raman</b>	<b>115</b>
<b>5-5 Discusión</b>	<b>117</b>
<b>5-6 Características de los fluidos hidrotermales</b>	<b>125</b>

## **CAPÍTULO VI ISÓTOPOS**

<b>6-1 Introducción</b>	<b>126</b>
<b>6-2 Materiales y Métodos</b>	<b>127</b>
<b>6-3 Isótopos inestables</b>	<b>128</b>
<b>Fluorita: Isótopos de estroncio (Sr)</b>	<b>129</b>
<b>6-4 Isótopos estables</b>	<b>132</b>
<b>Calcita: Isótopos de C y O</b>	<b>133</b>
<b>Baritina: Isótopos de S y O</b>	<b>138</b>
<b>Cuarzo: Isótopos de O</b>	<b>141</b>
<b>6-5 Discusión</b>	<b>143</b>

<b>CAPÍTULO VII CONCLUSIONES</b>	<b>144</b>
--------------------------------------	------------

<b>LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO</b>	<b>148</b>
--	------------

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1-1 Introducción

El elemento fluor ha jugado un importante rol en el desarrollo industrial del mundo y su uso a gran escala comienza al final del siglo XIX con la producción de acero, donde se añadió al material fundido para aumentar su fluidez y al mismo tiempo eliminar impurezas como el azufre y el fósforo. Hay varios minerales portadores de fluor como criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), sellaita ( $\text{MgF}_2$ ), fluorapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)\text{F}$ ), villiaumita ( $\text{NaF}$ ), pero la fluorita ( $\text{CaF}$ ) con un contenido de 51,3 % de Ca y 48,7 % de F domina el comercio moderno.

Actualmente la industria química es el principal consumidor de fluorita, la cual es usada para la elaboración de fluorocarbonos, principalmente para productos refrigerantes y espumas, y en la producción de politetrafluoretileno (teflon) y otros fluoropolímeros. A fines de la década de los ochenta y principios de los noventa la producción alcanzó su pico máximo con 5,56 millones de toneladas/año hasta caer a 3,75 millones de toneladas/año en 1994. El mercado se estabilizó en 4,2-4,5 millones de toneladas/año entre 1997 y 2000, manteniéndose en alrededor de 5 millones de toneladas/año desde el año 2004. Esta rápida disminución en la producción de fluorita provocó la clausura de muchas minas en el mundo. La caída en el consumo se produjo al reemplazarse los fluorocarbonos, especialmente los clorofluorocarbonos (CFC), por compuestos menos agresivos para la capa de ozono como los isobutanos en los propelentes de aerosoles, hidrocarburos en la fabricación de espumas e hidrocarburos y amoníaco en los refrigerantes. Los CFC contenidos en los sprays, refrigerantes, espumas de plásticos y aire acondicionados principalmente, representaban una posible amenaza para la capa de ozono. Al ser liberados en la atmósfera, estos productos químicos, que contienen cloro, ascienden y se descomponen por acción de la luz solar, tras lo cual el cloro reacciona con las moléculas de ozono y las destruye.



China es el primer productor mundial con una producción mayor al 50 %, México con el 14% es el segundo, seguido por España, Mongolia y otros con el porcentaje restante. La estabilización de la demanda, debido al rápido crecimiento de la manufactura de nuevos productos como los fluoropolímeros y fluoroelastómeros, más estables química y termalmente, produjo la oferta de nuevos proyectos y la reapertura de viejas minas. EEUU, Canadá y Japón son los países que consumen mayor cantidad de fluorita aunque los dos primeros cerraron las minas en 1993 y el tercero no cuenta con el recurso, por lo tanto dependen de las importaciones.

Hay sustanciales diferencias en el uso de la fluorita entre los países desarrollados (EEUU, Japón y Europa) y los países en desarrollo. En los primeros el 70% de la fluorita es usada en productos de fluoruro de hidrógeno (HF), mientras en los otros, más del 65 % de la fluorita es usada en la industria del acero.

La fluorita se presenta en una amplia variedad de depósitos y según el tipo de mena los concentrados comerciales contienen impurezas minerales como calcita, dolomita, cuarzo, calcedonia, barita, celestina, sulfuros, fosfatos, y otros. Las texturas y mineralogías determinan el tipo de concentrado que será producido. Los productos de fluorita comercial se dividen en tres grados reflejando el área de consumo. El concentrado *grado ácido* es de grano fino, contiene más de 97 % de  $\text{CaF}_2$ , menos del 1,5 % de sílice, entre 0,03-0,10 % de S (como sulfuros o libre), bajo contenido de calcita, de arsénico, plomo, cadmio y humedad. Se concentra por procesos de flotación y el tamaño de partícula es típicamente malla 100 o menor. Este grado es usado en la producción de fluoruro de hidrógeno (HF). El *grado cerámico* es de grano fino, hay dos productos: el número 1 contiene entre 95 a 96 % de  $\text{CaF}_2$ , menos del 3 % de sílice, menos del 1,2 % de óxidos férricos, bajo contenido de calcita y trazas de sulfatos de Pb y Zn. El número 2 contiene de 85 a 90 % de  $\text{CaF}_2$ . El producto se utiliza para elaborar vidrios resistentes, vidrios opalinos blancos o de colores, esmaltes para

cubrir partes aceradas de refrigeradores y utensillos de cocina, etc. El *grado metalúrgico* debe contener más del 80 % de  $\text{CaF}_2$ , y un mínimo de 60 % efectivo, menos del 0,3 % de sulfuros y menos del 0,5 % de Pb. El porcentaje efectivo se calcula multiplicando el porcentaje de sílice del análisis químico por 2,5 (cantidad de fluorita necesaria para neutralizar la sílice) y restándosele al porcentaje de fluoruro de calcio. Además requiere un tamaño de partícula entre 10 y 75 mm. Este tipo de fluorita es utilizado en la siderurgia del acero como agente fundente para reducir el punto de fusión de la escoria y mejorar su fluidez para la remoción de las impurezas como sílice, azufre, fósforo y carbono en particular. Hay un subgrupo llamado fluorita *grado cemento* que es utilizado como catalizador, limpiador de impurezas y fundente en el proceso de clinkerización bajando la temperatura de fusión, ahorrando energía y mejorando la calidad del producto final.

En Argentina la producción alcanzó su pico máximo en el año 1999 con un valor de 11000 toneladas equivalentes a U\$S 1,304.363 correspondiendo a Córdoba el 98,4 %, a Río Negro el 1,4 % y a San Juan el 0,2 %. No se cuenta con datos actuales.

En cuanto a su génesis la fluorita es un mineral muy común encontrándose en un amplio rango de depósitos minerales y tiene dos fuentes genéticas principales. En ambientes sedimentarios la fluorita está asociada con galena, esfalerita, calcita y baritina. Es común en depósitos alojados en unidades carbonáticas denominados MVT (Mississippi Valley Type). La mineralización tiende a estar en venillas o reemplazando a rocas calcáreas, con control estructural y asociada a antiguos bordes de cuencas sedimentarias.

En ambientes ígneos de rocas alcalinas ricas en volátiles la mineralización fluorítica ha sido ampliamente estudiada. Se asocia con carbonatitas, complejos alcalinos, rocas volcánicas ácidas y greissens. Los procesos hidrotermales y magmáticos que controlan la concentración de la mena en los depósitos de fluorita son el ambiente tectónico, la

geoquímica, la paragénesis mineral, asimilación magmática, contaminación magmática, gradiente geotermal, contenido de volátiles, profundidad y tiempo (Hannah y Stein, 1990).

En cuanto a los procesos que controlan la precipitación de fluorita las investigaciones proponen cuatro hipótesis: 1) simple enfriamiento de fluidos mineralizados; 2) dilución de fluidos mineralizados con agua meteórica; 3) mezcla de dos salmueras de diferente composición; y 4) incremento en el pH de fluidos originalmente ácidos (Richardson y Holland, 1979; Deloule, 1982; Ruiz *et al.*, 1985).

La fluorita es un mineral relativamente común en Argentina y se presenta principalmente en yacimientos existentes en la región central del país y norte de Patagonia. La mayoría de los depósitos son hidrotermales epitermales vetiformes y alcanzan dimensiones significativas tanto en longitud como en potencia de las estructuras mineralizadas. En el centro del país, en la provincia de Córdoba son de edad Precámbrico superior a Paleozoico superior, vetiformes y lenticulares y se alojan en rocas metamórficas e ígneas. Se puede nombrar a las minas Buenaventura, La Blanca y La Nueva (Angeleli, 1980). De la misma edad en San Luis se encuentran las minas La Italo Argentina, La Marquesa y Don Huberto, vetiformes, alojadas en granitos. En la provincia de Catamarca los depósitos son de edad Precámbrico superior, Ordovícico, Carbonífero, forman vetas y mantos, se alojan en rocas metamórficas e ígneas. Los depósitos son Cora, Tiburcio, Dal y Cuzco entre otros (Zappettini, 1999). En San Juan se halla la mina Canopus de edad carbonífera a permotriásica, vetiforme alojada en pelitas, psamitas y riolitas (Dirección de Minería de San Juan, 2006). En Mendoza se hallan principalmente en el área de Agua Escondida al SE de la provincia, son de edad Pérmico superior- Triásico inferior, vetiformes y se alojan en pórfidos y tobas riolíticas. Las minas son El Siren, don Mario y La Susana entre otras (Mallimacci, 1999).

En la región sur se encuentran mineralizaciones en el Macizo Norpatagónico, son vetiformes, y están asociados a la fase póstuma del vulcanismo riolítico de edad jurásica. En la provincia de Río Negro las áreas que contienen depósitos de fluorita se han dividido en tres, conocidas como Sierra Grande, Los Menucos y Valcheta donde hay gran cantidad de minas y manifestaciones. El área de Sierra Grande ocupa 800 km<sup>2</sup> en el extremo sudeste de la provincia y las principales manifestaciones son Delta, Anastacio, María Isabel y Facundo, alojadas en pórfiros cuarcíferos y Las Mellizas en calizas de la Formación Puesto Pires. En la zona de Los Menucos los depósitos se encuentran en un radio de 50 km de la población homónima y comprenden las minas de La Alegría, Don Gregorio, Los Amigos, Doña Felisa y Fluba principalmente. El área de Valcheta se encuentra en el distrito homónimo y los depósitos principales emplazados en granitos, vulcanitas, piroclastitas y/o metamorfitas son: Malena, Chanchín, E. Morgan y Puerto San Antonio. En la provincia de Chubut, al sudeste del macizo se encuentra entre otros el depósito Arroyo Verde donde se explota actualmente la fluorita *Arco Iris* para la construcción de objetos ornamentales. Otras minas son Guanacote, Don Raúl, La Escondida, entre otras (Aliotta, 1999). En el Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz se encuentra la mina Tres Hermanas, alojada en sedimentitas y metamorfitas del Paleozoico inferior (Márquez *et al.*, 1994). La mineralización está asociada al desarrollo del vulcanismo riolítico mesojurásico del Grupo Bahía Laura.

## 1-2 Objetivos

El depósito Puerto San Antonio está ubicado en el Macizo Norpatagónico, al noreste de la Patagonia. Este yacimiento resultó de interés para ser estudiado ya que fue un productor importante en el país, y las características de las rocas y la veta pudieron ser observadas sin dificultades en las diferentes etapas de la explotación hasta su abandono.

La mineralización presenta texturas que no se observan en otros depósitos del área por lo que se consideró que era importante determinar los procesos genéticos que intervinieron en la formación de este depósito. Además, debido a que los macizos Norpatagónico y del Deseado son un importante foco de explotación y exploración de metales preciosos, aunque en el primero la presencia de fluorita es muy abundante, no así el oro y la plata, y en el segundo se han encontrado numerosos yacimientos con oro y/o plata y la fluorita se presenta como escasas manifestaciones, se pretende comparar las características de la fluorita con las de depósitos asociados a mineralizaciones de metales base o preciosos.

Para el análisis de este yacimiento se determinaron los pulsos mineralizantes y la paragénesis en cada pulso. Se analizó la geoquímica de la roca de caja, elementos mayoritarios y trazas, y la geoquímica de fluorita, calcita y baritina, y las relaciones entre distintos elementos. Además se calculó la celda cristalina de la fluorita para determinar el comportamiento de los elementos traza y la relación con el color. Se investigaron inclusiones fluidas en fluorita, calcita, baritina y cuarzo de distintos pulsos para determinar la temperatura, concentración, composición y evolución de los fluidos que precipitaron los minerales. Se estudiaron isótopos de Sr en dos muestras de fluorita de diferentes estadios para determinar la fuente de Sr y por lo tanto del Ca; dentro de los isótopos estables se examinaron C y O en calcita, S y O en baritina y O en cuarzo para establecer la fuente del carbono, azufre y oxígeno con el fin de estipular el tipo de fluidos, magmáticos o meteóricos, que predominaron durante la precipitación de la mineralización.

### 1-3 Antecedentes

Las primeras informaciones acerca de la mineralización fluorítica en el macizo Norpatagónico provienen de Lapidus (1950), Croce (1952, 1956) y Valvano (1953). Menoyo y Brodtkorb (1975) realizaron un estudio económico exhaustivo de varios yacimientos de Río Negro y Chubut.

Las direcciones provinciales de minería de las provincias de Río Negro y Chubut, y de la Nación efectuaron varios informes y reconocimientos expeditivos entre los que podemos citar Padula (1960), Angelelli (1962), Greco (1971), Llambías (1971), Corbella (1974) entre otros.

Estudios geológicos y genéticos fueron realizados por Cuerda (1964) en las minas Argentina, Argentina II y La Paz; por Gelós y Hayase (1969) en la mina Malena de la zona de Valcheta, y por Greco y Vallés (1971) en yacimientos de Sierra Grande.

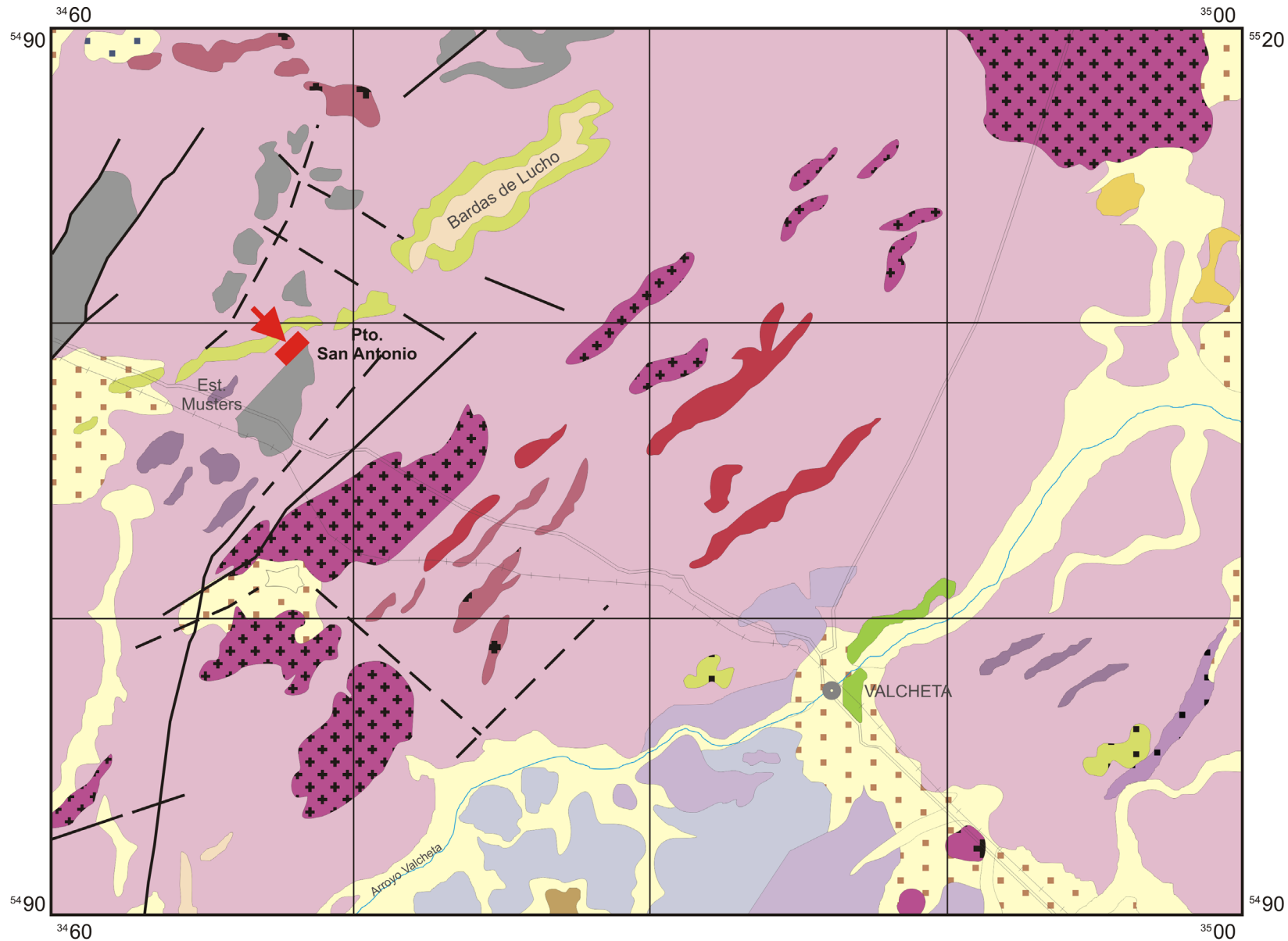
Yacimientos en la zona de Los Menucos fueron estudiados por Manera (1972) y Hayase y Manera (1973) donde determinaron las condiciones de formación de la mineralización en las minas La Alegría y Boccaridio, utilizando las temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas en fluorita.

Malvicini y Llambías (1974) estudiaron mineralización de manganeso en el distrito El Moro, donde en algunos de los yacimientos los minerales de Mn están asociados con fluorita. Angelelli *et al.* (1976) describieron la geología de varios yacimientos de fluorita de Río Negro y Chubut. Aliotta (1983) realizó el estudio geológico y genético de varios yacimientos del Macizo Nordpatagónico entre ellos Puerto San Antonio concluyendo que las mineralizaciones se emplazaron a profundidades menores a 1 Km, a partir de fluidos neutros a débilmente alcalinos, a temperaturas entre 90 y 230° C bajo condiciones oxidantes. Los primeros informes acerca de las características de la mineralización fluorítica de la mina Puerto San Antonio fueron llevados a cabo por Greco (1971) y Abruzky (1976). Aliotta

(1986) estudió, en diferentes yacimientos de Río Negro y Chubut, la correlación entre el color, hábito y parámetros reticulares y la composición química de la fluorita. La geoquímica de la fluorita de Puerto San Antonio fue comparada con la de otros yacimientos del Macizo Nordpatagónico por Aliotta y Luna (1996).

Un análisis estructural del sector oriental del Macizo Nordpatagónico relacionado con la metalogénesis de la mineralización fluorítica fue realizado por Ciciarelli (1990).

La reinterpretación estratigráfica de la mina El Verde fue realizada por Dalponte *et al.* (2008) en el Distrito minero fluorítico de Sierra Grande, provincia de Río Negro, estableciendo que la mineralización está alojada en rocas volcánicas de la Fm. Marifil (Jurásico) en vez de rocas del Grupo Chubut (Cretácico) como había sido clasificada por Franchi y Sepúlveda (1983), Aliotta (1985) y Franchi *et al.* (2001). Yacimientos fluoríticos tardíos en la zona de Los Menucos, asociados espacialmente a manifestaciones y prospectos de Au y Ag, fueron estudiados por Ducart (2007).



**Referencias**

	Depósitos coluviales y de cubierta de pedimentos - Holoceno
	Depósitos aluviales de bajos y lagunas temporarias - Holoceno
	Fm. Laguna Indio Muerto - Holoceno
	Rodados Patagónicos - Pleistoceno
	Fm. Gran Bajo del Gualicho - Oligoceno - Mioceno
	Fm. Somun Cura - Eoceno Superior - Oligoceno - Mioceno
	Fm. Arroyo Barbudo - Mb. El Fuerte - Paleoceno - Eoceno
	Fm. Arroyo Barbudo - Mb. Aguada Cecilio - Paleoceno - Eoceno
	Grupo Neuquén - Cretácico Superior
	Complejo Volcánico Marifil - Pófidos riolíticos y graníticos - Jurásico Inferior a Medio
	Complejo Volcánico Marifil - Ignimbritas y tobas riolíticas - Jurásico Inferior a Medio
	Complejo Volcánico Marifil - Ignimbritas dacíticas - Jurásico Inferior a Medio
	Fm. Puesto Pirís - Triásico Superior - Jurásico Inferior
	Complejo Plutónico Volcánico Treneta - Triásico Superior - Jurásico Inferior
	Complejo Plutónico Navarrete - Carbónico - Pérmico
	Fm. Sierra Grande - Silúrico Superior
	Fm. Punta Sierra - Ordovícico Superior
	Fm. Nahuel Niyeu - Proterozoico Superior
	Falla Visible
	Falla Inferida



Proyección Gauss-Krüger

Fuente: Carta Geologica VALCHETA - 4166-I

Figura 1. Mapa de ubicación del yacimiento con indicación de las unidades aflorantes



## 1-4 Geología regional

El yacimiento Puerto San Antonio (Figura 1) se halla ubicado en el sector nororiental de la provincia geológica Macizo Norpatagónico o de Somún Curá, reconocido desde el año 1931 por Windhausen, y denominada así por Stipanovic y Methol en 1972.

El macizo Norpatagónico (Stipanovic y Methol, 1980) comprende el sector extracordillerano de las provincias de Río Negro y Chubut y se extiende desde los ríos Limay y Negro al norte hasta el curso inferior del río Chubut al sur, desde las serranías de la Cordillera Patagónica al oeste hasta el Océano Atlántico al este.

Las unidades identificadas en el área del yacimiento se señalan a continuación. Las rocas más antiguas que constituyen el basamento metamórfico al noreste de Valcheta fueron integradas por Nuñez *et al.* (1975) en una sola unidad que denominaron Grupo Valcheta. Actualmente se designa a la unidad ígneo-metamórfica de mediano a alto grado con el nombre de Complejo Yaminué y a las metamorfitas de grado bajo a muy bajo con el nombre de Formación Nahuel Niyeu (Caminos, 1983).

El Complejo Yaminué se presenta como una gran área de afloramiento 30 Km al oeste de la ciudad de Valcheta, consiste principalmente en una sucesión de gneises, esquistos y leucogranitos foliados disponiéndose en forma paralela y alternante dándole un carácter estratiforme. En el área cercana a Valcheta; los afloramientos están representados por granodioritas porfiroides. Los últimos datos de edad obtenidos dan una isocrona Rb/Sr de  $680 \pm 27$  Ma (Caminos *et al.*, 1994), en estas granodioritas. Sobre el Complejo Yaminué, mediante un contacto tectónico, se ubica el basamento de bajo grado representado por la Formación Nahuel Niyeu. Aflora en el área al oeste de Valcheta. Se trata de una secuencia sedimentaria potente, plegada y metamorfozada a bajo o muy bajo grado, compuesta por grauvacas, limolitas y lutitas pizarreñas. En cercanías del yacimiento Puerto San Antonio aflora como filitas de grano fino, color gris verdoso claro con brillo satinado. La edad isotópica Rb/Sr

obtenida es de  $600 \pm 25$  Ma (Linares *et al.*, 1990). Al Grupo se le asigna una edad Proterozoico superior.

La Formación Punta Sierra aflora al norte y noroeste de Valcheta, integrada por varios cuerpos granitoideos pequeños alojados en el basamento de bajo grado. Son intrusiones alargadas con rumbo noreste. Las rocas fueron datadas por Weber (1983b) dando una edad K/Ar de  $443 \pm 20$  Ma, correspondiente al Ordovícico superior.

La Formación Sierra Grande está representada por sedimentitas marinas fosilíferas. Fueron nominadas por primera vez por Harrington (1962) y descritas por Weber (1984) y Cortés *et al.* (1984). En el área próxima a la Estación Musters, al noroeste de Valcheta, afloran sedimentitas silíceas, en su mayor parte cuarcitas compactas, de color gris claro, formando amplias lomadas. En base a la presencia de invertebrados fósiles se le determinó una edad Silúrico Superior-Devónico Inferior (Zanettini, 1981)

El Complejo Plutónico Navarrete y Complejo Plutónico-Volcánico Treneta corresponden a granitoides que afloran al oeste de la ciudad de Valcheta conformando cuerpos alargados de dirección NE-SO.

El primero está compuesto por varios stocks e intrusiones menores de composición tonalítica-granodiorítica. Presentan contactos netos, discordantes, la forma de los afloramientos sugiere que la intrusión estuvo controlada por planos estructurales de rumbo norte-sur y noreste-sudoeste. Los plutones tienen estructura maciza con una ligera foliación cataclástica y en algunos afloramientos se observan fajas de milonitización de orientación norte-sur. En la zona se presentan algunas intrusiones emplazadas en el basamento de bajo grado entre las cuales se halla el stock San Martín con una superficie aflorante de 52 Km<sup>2</sup>. De acuerdo con sus rasgos geoquímicos el complejo muestra una evolución claramente calcoalcalina con pasaje a composición meta a peraluminosa y un porcentaje de sílice entre 60,58 y 71,33 %. Las edades obtenidas para este complejo son variables. Algunas dataciones

Rb/Sr en el Plutón Navarrete han dado edades de  $332 \pm 15$  Ma (Caminos y Parica, 1985). Se le adjudica una edad pretriásica, basada además en las relaciones de campo.

El Complejo Plutónico-Volcánico Treneta está formado por ignimbritas y tobas riolíticas, ignimbritas dacíticas, andesitas, leucogranitos y granitos biotíticos, pórfidos graníticos y riolíticos. Está compuesto por rocas principalmente efusivas (Caminos, 1983). En las cercanías del yacimiento Puerto San Antonio tienen amplia distribución las ignimbritas dacíticas y riolíticas. El hallazgo de flora de *Dicroidium* en los alrededores de Los Menucos permitió ubicar esta secuencia en el Triásico y distinguirla de las volcanitas de igual composición (Complejo Volcánico Marifil) que afloran desde el área de Valcheta hacia el E y cuya antigüedad puede considerarse jurásica (Caminos, 1983). Los datos de isocronas de diferentes autores son contradictorios, Caminos (1999) de acuerdo con las evidencias estratigráficas y paleontológicas, asigna una edad mayormente triásica a las volcanitas Treneta. Los niveles inferiores podrían ser pérmicos y el Granito Flores con los cuerpos riolíticos asociados podrían tener una antigüedad post-triásica y posiblemente Jurásico temprano de acuerdo a las relaciones de intrusividad con las volcanitas Treneta y a la edad Rb/Sr de  $188 \pm 3$  Ma obtenida Llabrás *et al.* (1993).

La Formación Puesto Pires está representada en el área de Valcheta por afloramientos que se limitan a una franja ubicada a unos 10-15 Km al E de la misma. Allí se observan areniscas gruesas y conglomerados oscuros con clastos de riolitas y granitoides en una matriz arenosa. Esta formación descansa en discordancia angular sobre el basamento metamórfico de bajo grado y es cubierta en discordancia por las volcanitas eo-mesojurásicas. Considerando estas relaciones y la presencia de rodados de granitoides pérmicos, Nuñez *et al.*, (1975) ubican esta secuencia en el Triásico aunque también podría ser Eojurásica basándose en una datación K/Ar de  $189 \pm 5$  Ma, de Cortés (1981) quien le atribuye una edad neotriásica- eoliásica.

En el sector oriental del macizo aflora la Formación Marifil (Malvicini y Llambías, 1974), posteriormente llamada Complejo Volcánico Marifil (Cortés, 1981). En el área de estudio asoma al sudeste de los terrenos cortados por el Arroyo Valcheta y Pajalta, extendiéndose hacia el sud y sudeste con afloramientos más amplios. Son vulcanitas mayormente silíceas constituidas por ignimbritas y lavas dacíticas, riódacíticas y riolíticas, tobas, pórfidos riolíticos y riódacíticos. Esta asociación forma un plateau ignimbrítico con leucoriolitas predominantemente ácidas que representan los términos más diferenciados de un sistema saturado en volátiles. Localmente se observan tobas y areniscas tobáceas de reducida extensión horizontal. En el área del depósito está representada por tobas, areniscas tobáceas, ignimbritas, riódacitas y andesitas, conformando la roca de caja del mismo. El hallazgo de fósiles vegetales en una arenisca tobácea al oeste de Aguada Cecilio, permitió referir las rocas de ese sector al Jurásico inferior a medio. Nuñez (1975) menciona una edad K/Ar de  $175 \pm 10$  Ma para una dacita de Valcheta; al sudeste de dicha localidad se hallaron edades de 160 a 192 Ma (Nuñez *et al.*, 1975). Pankhurst *et al.* (2000) le atribuyen una edad eo a mesojurásica (178– 188 Ma).

El Grupo Neuquén aflora en cercanías de la ciudad de Valcheta, está representado por depósitos continentales compuestos por areniscas, conglomerados, limolitas, arcilitas, areniscas tobáceas y tobas. Presentan colores rojizos y en la parte superior restos de dinosaurios. Su edad fue determinada por correlaciones con los estratos superiores e inferiores como Cretácico Superior.

La Formación Arroyo Barbudo se divide en dos partes, una inferior Miembro Aguada Cecilio que aflora en lomadas al N y O del depósito y una superior Miembro El Fuerte representado por un pequeño afloramiento al E de Valcheta. Estas son las sedimentitas paleógenas más antiguas del área. El miembro inferior está formado por areniscas yesíferas, areniscas arcillosas y pelitas arcillosas y el superior por areniscas líticas con yeso y coquinas

rojas. La escasa megafauna que presenta permitió asignarle una edad daniana (Reichler y Camacho, 1991; Reichler, 1995).

La Formación Somuncurá aflora en el borde septentrional de la meseta; está compuesta mayormente por un manto de basaltos olivínicos que, por lo común, descansa sobre los depósitos neocretácicos del Grupo Neuquén. Fueron denominados por Ardolino (1981) y asignados al Paleógeno-Neógeno por Stipanovic y Methol (1972).

En los alrededores del Bajo del Gualicho, al NE de la ciudad de Valcheta, aflora la Formación Gran Bajo del Gualicho. Está compuesta por sedimentitas marinas que corresponden a secuencias sedimentarias que en la Patagonia recibieron distintos nombres como Formación Patagónica o Patagónense. En esta zona fueron descritos por Weber (1983) como Formación Patagonia-Entre Ríos (Enterrriense), y Nuñez (1975) describió como Formación Patagonia afloramientos próximos a la ciudad de Valcheta. De acuerdo con las relaciones estratigráficas y las evidencias paleontológicas se estima que el conjunto de sedimentos contenidos en esta formación representan un lapso ubicado en el Eoceno tardío, Oligoceno y Mioceno (Caminos, 1999) y Reichler (2010) acota la edad de la Formación Gran Bajo del Gualicho al lapso Mioceno Temprano alto-Mioceno Tardío en base al estudio de las asociaciones faunísticas de moluscos.

Los *Rodados Patagónicos* son depósitos que constituyen una cubierta delgada de gravas, arenas y conglomerados depositados sobre superficies de erosión constituidas por sedimentos terciarios, cretácicos o rocas más antiguas. En esta zona fueron denominados Formación Talcahuala por Holmberg y Methol (1974). Fueron incorporados por Caminos (1983) al conjunto sedimentario conocido como Rodados Patagónicos. Estos depósitos constituyen la cubierta sedimentaria compuesta por materiales provenientes de volcanitas triásicas, sedimentitas cretácicas y basaltos terciarios. De acuerdo a las evidencias estratigráficas se les asigna una edad Plioceno superior- Pleistoceno temprano.

La Formación Laguna Indio Muerto, formada por aglomerados y conglomerados, cuyos clastos provienen de la erosión de los Rodados Patagónicos y unidades infrayacentes representa el Holoceno.

Los depósitos actuales corresponden a depósitos litorales, depósitos salinos, depósitos aluviales, depósitos de remoción en masa y depósitos coluviales.

Tectónicamente el Macizo Norpatagónico es la unidad de mayor desarrollo areal en la provincia de Río Negro y es el producto de la superposición de las orogenias famatiniana, gondwánica, patagónica y ándica (Ramos y Cortés, 1984). Se divide en tres áreas: occidental, central y oriental. En el Triásico medio a tardío-Jurásico medio se inicia el mayor proceso tectónico con la anatexis de la corteza relacionada con un incremento del flujo de calor durante la extensión cortical en los estadios tempranos de la ruptura de Gondawana, en la etapa de prerift se produce un régimen de esfuerzos extensionales con adelgazamiento de la corteza y fusión de su base (Cicciarelli, 1990; Pankhurst and Rapela, 1995; Ramos, 1999). Los materiales fundidos ascienden a superficie con un mecanismo de extrusión de tipo fisural (Malvicini y Llambías, 1974; Demichelis *et al.*, 1994) o como proponen otros autores como Cicciarelli (1990) y Aragón *et al.* (1996) mediante la existencia de calderas de distinto tamaño. Los mismos conforman las rocas del Complejo Volcánico Marifil a cuya etapa póstuma se asocia la importante mineralización de fluorita en el Macizo Nordpatagónico (Ramos, 1983).

## **CAPÍTULO II**

### **GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO.**

#### **2-1 Introducción**

El yacimiento estudiado se encuentra ubicado en el borde noreste del Macizo Norpatagónico (Figura 1) y sus coordenadas geográficas son 40°34'41''S-66°21'27''O. Se encuentra en la legua A, lote 450, sección 2, departamento de Valcheta, provincia de Río Negro y dista 24,5 Km. de la localidad de Valcheta. Se accede al yacimiento por la ruta provincial N° 23, se debe viajar hacia el oeste de Valcheta hasta hallar un camino vecinal que comunica con la Estancia Loma Partida donde, a unos 4 km de la tranquera, se halla el depósito.

Fue explotado, entre los años 1972 y 1992, en una primera etapa por Minera Río Negro y en una segunda por Echave e Hijos. El total mineral extraído asciende a 22.500 toneladas a razón de unas 1.100 t/mes con una ley media de 70,96 % de  $\text{CaF}_2$ . El 20 % del mineral lo destinaron a siderurgia y el 80 % fue a una planta de concentración instalada en San Antonio Oeste para la obtención de fluorita grado ácido. La explotación se realizó a cielo abierto por el método de plano inclinado por bloques.

El depósito consiste de una veta principal y otras subparalelas que rellenan una zona de falla de azimut N 59° (Figura 2). La falla es de desplazamiento de rumbo con desprendimiento de bloques evidenciado por la presencia de estrías sobre la pared noroeste (Figura 3). Se ha observado la continuación del depósito hacia el sur por alrededor de 5 Km con pequeñas manifestaciones fluoríticas. El plano de falla está sumamente flexurado con muchas bifurcaciones menores generando espacios que se juntan y separan permanentemente y que son ocupados por dos vetas principales sub paralelas con numerosas bifurcaciones que en sus intersecciones generan clavos mineralizados de mayor potencia. Las vetas son subverticales inclinando hacia el sudeste con valores que varían entre 70 y 88°. Tienen una

corrida discontinua de 1000 metros con una potencia muy variable con ensanchamientos y constricciones presentando dos bolsadas centrales de mayor potencia; la potencia media es de aproximadamente 3,30 m. Sus espesores varían entre 0,80 y 6,40 m con los hastiales indefinidos donde el yacente muestra una delimitación entre huésped y hospedante mientras que la otra caja presenta múltiples fracturas subparalelas. A los 6 m de profundidad la veta se angosta hasta desaparecer con una silicificación intensa en la roca de caja.

Las vetas se hallan ubicadas en un área con una topografía llana cubierta con una capa de relleno moderno (Figura 4). Fue descubierta porque en superficie se observaba un reguero o “float” de rodados de fluorita siguiendo la estructura y en las zonas muy silicificadas se observaba bien definida la estructura mineral.



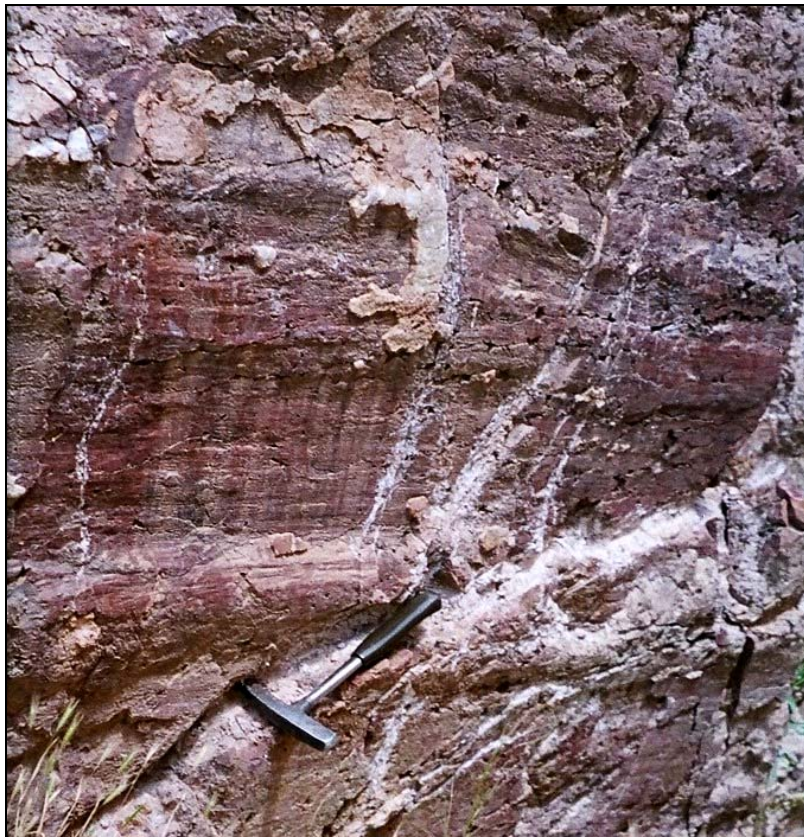
**Figura 2:** Imagen de la falla que aloja la mineralización con desprendimiento de bloques.

La roca de caja se halla intensamente fracturada. La pared sudeste está constituida por una arenisca tobácea en la parte superior y hacia abajo por una toba con lentes conglomerádicos; la pared norte está constituida por una toba de ceniza homogénea (Figura



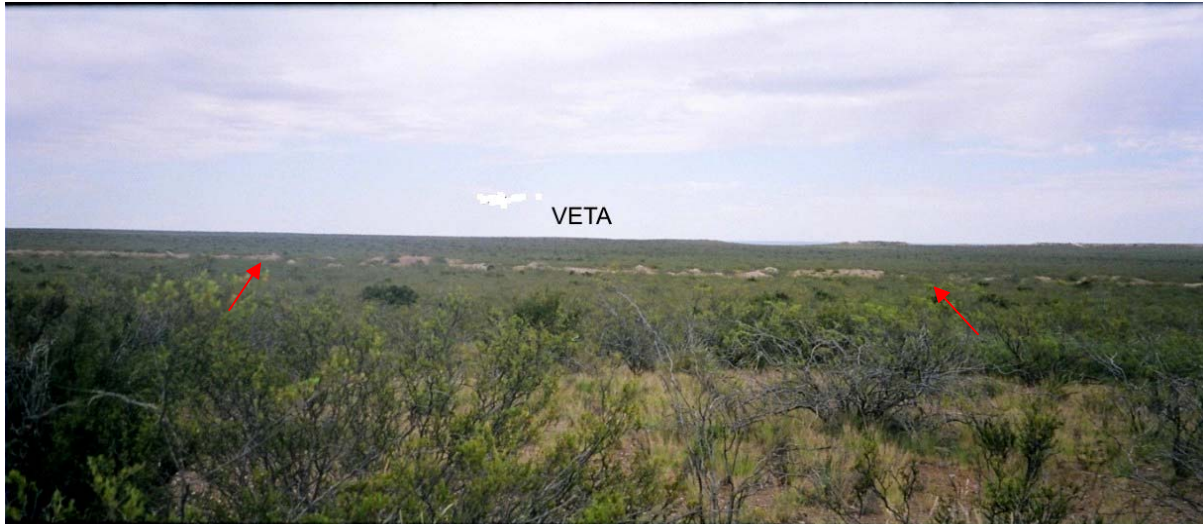
5), casi en el extremo este se observa en la parte superior de la pared sudeste un afloramiento de forma triangular de una roca ignimbrítica en contacto por falla con la toba. Todas las rocas presentan un intenso proceso de alteración hidrotermal cuarzo-sericítica y con presencia en menor grado de caolinita y están surcadas por venillas de fluorita granular violeta clara a oscura. En la parte superficial se observa un halo de alteración supergénica, posterior a la formación del depósito, constituido por arcillas, carbonatos y yeso.

En suaves lomadas alrededor de la veta se reconocen pequeños afloramientos rocosos distribuidos saltuariamente en un radio de 2,5 Km. En una lomada al NO de la veta afloran riolitas muy silicificadas y areniscas tobáceas cuyos contactos no se observan. En una lomada al SE se presenta un afloramiento de una roca de color gris verdoso de tipo andesítico en contacto con toba de grano fino lajosa.



**Figura 3:** Estrías sobre la pared N indicando el último movimiento de la falla.

Este conjunto forma parte del Complejo Volcánico Marifil (Cortés, 1981) o Formación Marifil de edad meso jurásica (Malvicini y Llambías, 1993).



**Figura 4:** Vista de la corrida de la veta desde el sudeste.



**Figura 5:** Vista de la roca de caja hacia el sudoeste.

La mineralización es de fluorita con caballos de roca de caja, y la fluorita que se presenta en mayor porcentaje es de hábito fibroso, bandeada, con colores que van desde el ámbar hasta verde pálido mate; puede ser dura cuando está intercrecida con calcedonia hasta

muy friable cuando se presenta pura. También hay venillas discontinuas de fluorita cristalina color violáceo suave a intenso y brillo vítreo; sus potencias no exceden los 0,05 m y son menos frecuentes en profundidad. Son comunes los rodados y bochones de fluorita masiza tipo porcelana con tintes rosados y de alta ley llegando al 89 % y 70, 96 % promedio en  $\text{CaF}_2$ , respectivamente.

La ganga está constituida por sílice (cuarzo, calcedonia y ópalo), calcita y baritina principalmente.

Un detalle de la forma de presentarse la mineralización se muestra en el mapa de la veta (Figura 6).

## 2-2 Materiales y métodos

### Tareas de campo

Se realizaron distintas campañas a la zona del yacimiento Puerto San Antonio en diferentes etapas de la explotación en las cuales se tomaron muestras y se realizó un relevamiento detallado del lugar. En las primeras campañas se tomaron muestras a lo largo de la veta, en forma transversal y en distintos niveles, tanto de la mineralización, como de las rocas de caja y del área cercana a la veta. En las restantes campañas se completó el muestreo siguiendo el mismo criterio.

En el mapa de la veta (Figura 6) se presentan los puntos de muestreo y a continuación se detallan las características de la mineralización en cada punto.

**Punto 1:** Veta muy silicificada, potencia de 0,30 m, subvertical, con fluorita dispersa de color violeta y amarilla.

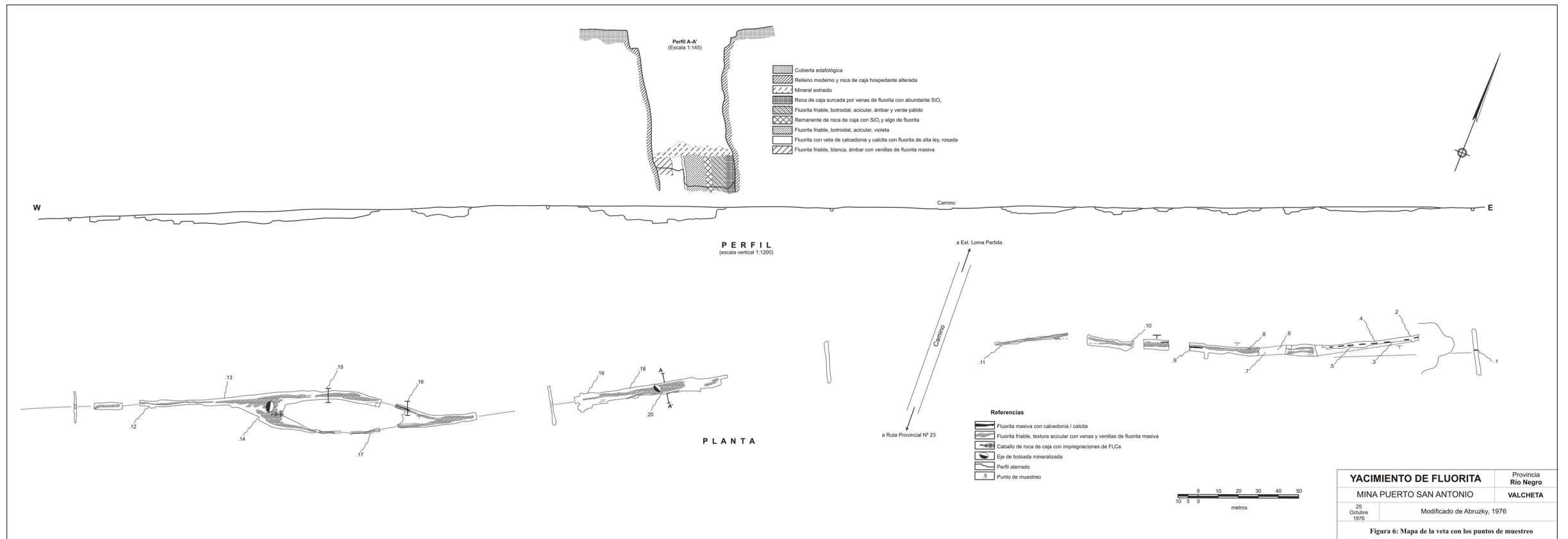
**Punto2:** Veta N105° azimut, potencia 0,30 m, 4 m al norte se hace N60° azimut. Fluorita bandeada con texturas coloformes, de colores verdes y violáceos.

**Punto 3:** Veta central. Material friable con núcleos muy duros de fluorita de color violeta, verde y blanco, calcita, cuarzo y calcedonia.

**Punto 4:** Caja sobre la pared norte con venillas finas de fluorita, sobre esta pared se halla una falla con fluorita pulverizada.

**Punto 5:** Pared sur del destape, caja alterada de color verde, hacia el oeste presenta venillas laterales de fluorita violeta transversales a la veta principal.

**Punto 6:** Veta de fluorita pulverulenta color azul violeta y calcita lamelar silicificada. En el centro presenta una zona de color negro que continua 80 cm al sur sobre el mismo frente, 80 cm al norte la veta está compuesta por fluorita y cuarzo con texturas convolutas y





**Figura 6:** Mapa de la veta con los puntos de muestreo (Modificado de Abruzy, 1976).

coloformes, además se encuentra veta constituida por brecha de roca de caja y fluorita cementada por fluorita.

**Punto 7:** Veta con fluorita fibrosa coliforme de color verde, amarillo y violeta en bandas finas, y granular clara. Presenta *vugs* rellenos de cuarzo en cristales grandes.

**Punto 8:** Potencia de 0,80 m, banda de fluorita desmenuzable color verde claro con escarapelas de roca y bandas de fluorita silicificada formando bochones, separadas por un material color verde.

**Punto 9:** Espejo de falla en la pared norte con estrías verticales con brecha de caja cementada por fluorita.

**Punto 10:** Veta de fluorita bandeada violeta y blanca con calcita granular en el centro.

**Punto 11:** Caja color rojizo verdoso muy tectonizada con finas fisuras paralelas al rumbo, presenta venillas de fluorita violeta y verde.

**Punto 12:** Veta de brecha de roca de caja verde cementada por fluorita, calcedonia y cuarzo.

**Punto 13:** Roca de caja muy silicificada con venillas de cuarzo.

**Punto 14:** Veta de fluorita verde bandeada con calcedonia en el centro calcita de grano fino y hacia los bordes calcedonia y cuarzo, todo el conjunto fracturado y relleno con calcedonia y clorita.

**Punto 15:** Roca de caja fina de color rojizo y veta de fluorita en parte pulverulenta fracturada y rellena por calcita de color pardo, presenta estructuras muy complejas convolutas, coloformes y brechas.

**Punto 16:** Brecha de falla de 3 m de ancho con fragmentos de fluorita amarilla y verde de hasta 20-30 cm englobados en calcita, la roca de caja teñida con óxidos de hierro.

**Punto 17:** Espejo de falla N68° azimuth e inclinación de 80° al sur.

**Punto 18:** Sobre falla de rumbo casi paralelo a la veta e inclinación de 75° al sudeste, se depositó fluorita color blanco crema y violeta con huecos irregulares rellenos con fluorita verde granular o vacíos.

**Punto 19:** Venilla de fluorita fibrosa verde deleznable muy silicificada sobre la pared norte.

**Punto 20:** Veta sobre la pared sudeste.

**Punto 21:** Contacto entre toba de grano fino con lajosidad de dirección paralela a la veta y una roca color gris oscura subaflorantes.

**Punto 22:** Subafloramiento de una roca riolítica.

### **Tareas de laboratorio**

Los estudios de laboratorio fueron realizados utilizándose los equipos y las técnicas que se describen. Las muestras de mano se estudiaron con Lupa binocular Leica (objetivos 0,63x, 2x, 4x, 6x y oculares de 10x) que incluye un brazo largo para el estudio de muestras voluminosas y una platina que permite el análisis textural de cortes petrográficos. Los estudios mineralógicos incluyeron las técnicas petrográficas de rutina y de análisis por grano suelto (técnicas de inmersión). Se realizaron cortes petrográficos convencionales y bipulidos que permitieron el estudio simultáneo de minerales transparentes, opacos y la descripción de inclusiones fluidas. También se realizaron cortes calcográficos convencionales. Se utilizó un microscopio petrográfico-calcográfico Leica DMLP (objetivos 5x, 10x, 20x, 50x, 100x y ocular 10x). Los estudios de grano suelto se realizaron según la metodología descrita por González Bonorino (1954). Se utilizaron líquidos con diferentes índices de refracción, ya sea puros como el nitrobenzono ( $n= 1.553$ ) o como mezclas de líquidos miscibles de índices de refracción variados para cubrir la gama de los diversos minerales a identificar. Las sustancias empleadas para elaborar líquidos con distintos índices fueron: kerosene, nitrobenzono,

bromonaftaleno y vaselina. Los líquidos se mezclaron en distintas proporciones utilizando la fórmula de Rogers y Kerr (1942).

$$\eta_1 + \eta_2 = \eta_x$$

$$v_1 + v_2 = V$$

$\eta_1$  = índice de refracción del líquido 1

$\eta_2$  = " " " " " 2

V = volumen del líquido total.

$v_1$  = volumen del líquido 1 que se debe utilizar para conseguir el índice y la cantidad total deseada.

$v_2$  = volumen de la sustancia 2 que se debe utilizar para conseguir la mezcla deseada.

Para el control de los índices se utilizó un refractómetro Abbe 2WAJ que precisa el índice de refracción entre 1,300 y 1,700 nD.

Las fotografías de microscopía se realizaron utilizando un equipo fotográfico LEICA-DC 150 con cámara digital Canon Power Shot S70.

Para confirmar identificaciones mineralógicas y determinar la celda unidad de las fluoritas se realizaron difractogramas de rayos X. Se utilizó un equipo Rigaku Denki, Geiger Flex modelo III C, radiación de Cu ( $K\alpha_{Cu} = 1.5418$ ), a 35 Kv y 12 mA, monocromador de grafito utilizando diferentes velocidades de barrido. Para calcular la celda cristalina se utilizó el programa Appleman and Evans x-ray Editor con el fin de relacionar la perfección de la celda cristalina con el color de la fluorita y su relación con la geoquímica de los elementos traza en el mineral.



## 2-3 Roca de caja

### Introducción

La mineralización se emplaza en rocas de la Formación Marifil (Malvicini y Llambías, 1974) o Complejo Volcánico Marifil (Cortés, 1981) de edad eo y mesojurásicas (Pankhurst *et al.*, 2000). Son rocas de alto sílice, muy abundantes al noreste, sud y sudeste del macizo Nordpatagónico conformadas por facies lávicas y volcaniclásticas.

Representan un magmatismo caracterizado por erupciones explosivas donde las rocas se extruyeron a través de fracturas extensionales con lineamientos ENE-OSO y ONO-ESE. Este magmatismo tuvo su génesis en profundidad y se produjo en un contexto extensivo de rifting puro y/o ambiente extensivo de retroarco-intraplaca relacionado a subducción en el borde occidental de Gondwana (Rapela y Pankhurst, 1993)

En el depósito Puerto San Antonio el Complejo está representado por facies volcaniclásticas de caída (toba, arenisca tobácea), volcaniclásticas de flujo (ignimbrita) y facies efusivas lávicas (riolita y traquiandesita).

### Descripción de las rocas

#### -Facies volcaniclásticas de caída

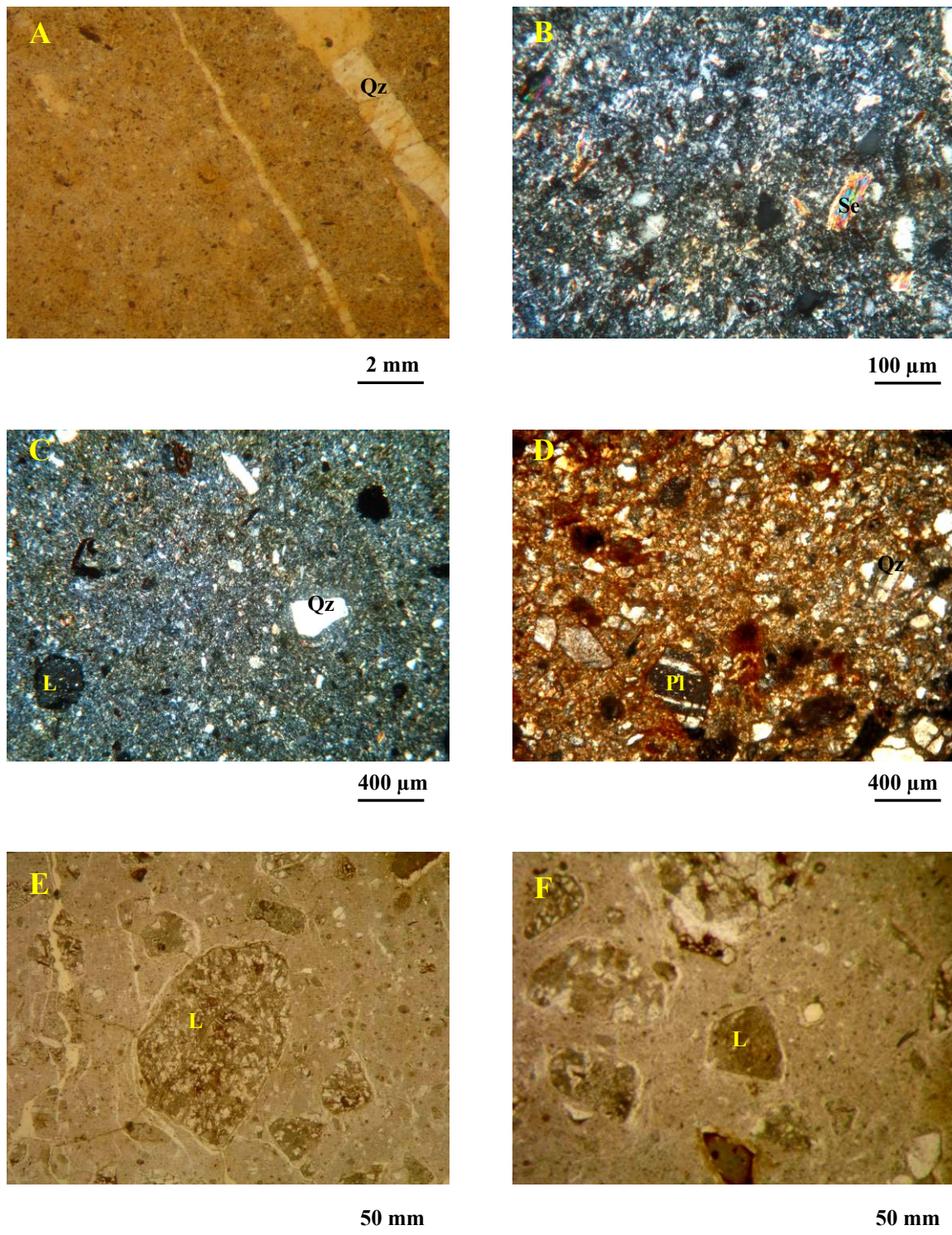
**Toba:** Es la más abundante. Esta roca piroclástica constituye la pared norte y en las brechas sus clastos son cementados por la mineralización. Tiene color grisáceo, rojizo o verdoso. Masiza y compacta, con un ligero bandeamiento, a veces presenta lajamiento observado en el contacto con la traquiandesita con el mismo rumbo de la veta. Los clastos están constituidos por cristaloclastos de sanidina sericitizada, cuarzo con bordes corroídos, biotita y escasos de apatito y plagioclasa; los litoclastos son de vulcanitas y se presentan redondeados. La matriz es vítrea con fantasmas de trizas, está alterada a esmectita y presenta analcima. Está desvitrificada a cuarzo y fedespato con esferulitas de feldespato. Como alteración se observa biotita secundaria y además la roca está fluoritizada, oxidada y silicificada. Los fenocristales

de feldespato y los litoclastos están sericitizados. La roca se clasifica como **toba riolítica** (Figura 7 a y b).

**Arenisca tobácea:** Roca volcanoclástica que se presenta en la parte superior de la pared sudeste hacia el oeste de la veta, formando lentes granodecrecientes en alternancia con toba de grano fino. Color rojizo y verdoso con aspecto bandeado. Clasto soporte. Los clastos son angulosos y redondeados, compuestos principalmente por vulcanitas y vidrio; se han observado algunos restos de árboles petrificados color negro de aproximadamente 5 cm. Los cristaloclastos son angulosos y redondeados formados por cuarzo, feldespatos sericitizados y biotita. La matrix está constituida principalmente por trizas desvitrificadas a esmectita, feldespatos sericitizados y biotita. La alteración está representada principalmente por oxidación y silicificación, en espacios vacíos se depositaron analcima, fluorita, yeso y calcita. La roca se clasifica como arenisca tobácea de composición riolítica. (Figura 7 c y d).

#### **-Facies volcanoclásticas de flujo**

**Ignimbrita:** Se encuentra en clastos de brecha dentro de la mineralización en la veta y en la pared sudeste como un pequeño afloramiento de forma triangular, de aproximadamente 2 m de ancho, al oeste de la veta, limitado por fallas. Es de color rojizo fuerte y presenta pseufluïdalidad y soldadura. Los clastos son líticos de vulcanitas (lávicas y volcanoclásticas) con opacos oxidados y de rocas metamórficas. Los cristaloclastos son angulosos, constituidos por cuarzo con extinción ondulante, feldespatos, láminas de biotita flexuradas por el flujo y apatitos. La matrix está compuesta principalmente por vidrio desvitrificado a cuarzo y feldespato, con evidencias de pseudofluïdalidad y en parte perlítica. La alteración consiste en fluoritización y silicificación principalmente. La biotita de los clastos y matrix se encuentra cloritizada y los feldespatos están sericitizados. Se clasifica como **Ignimbrita riolítica** (Figura 7 d y e).



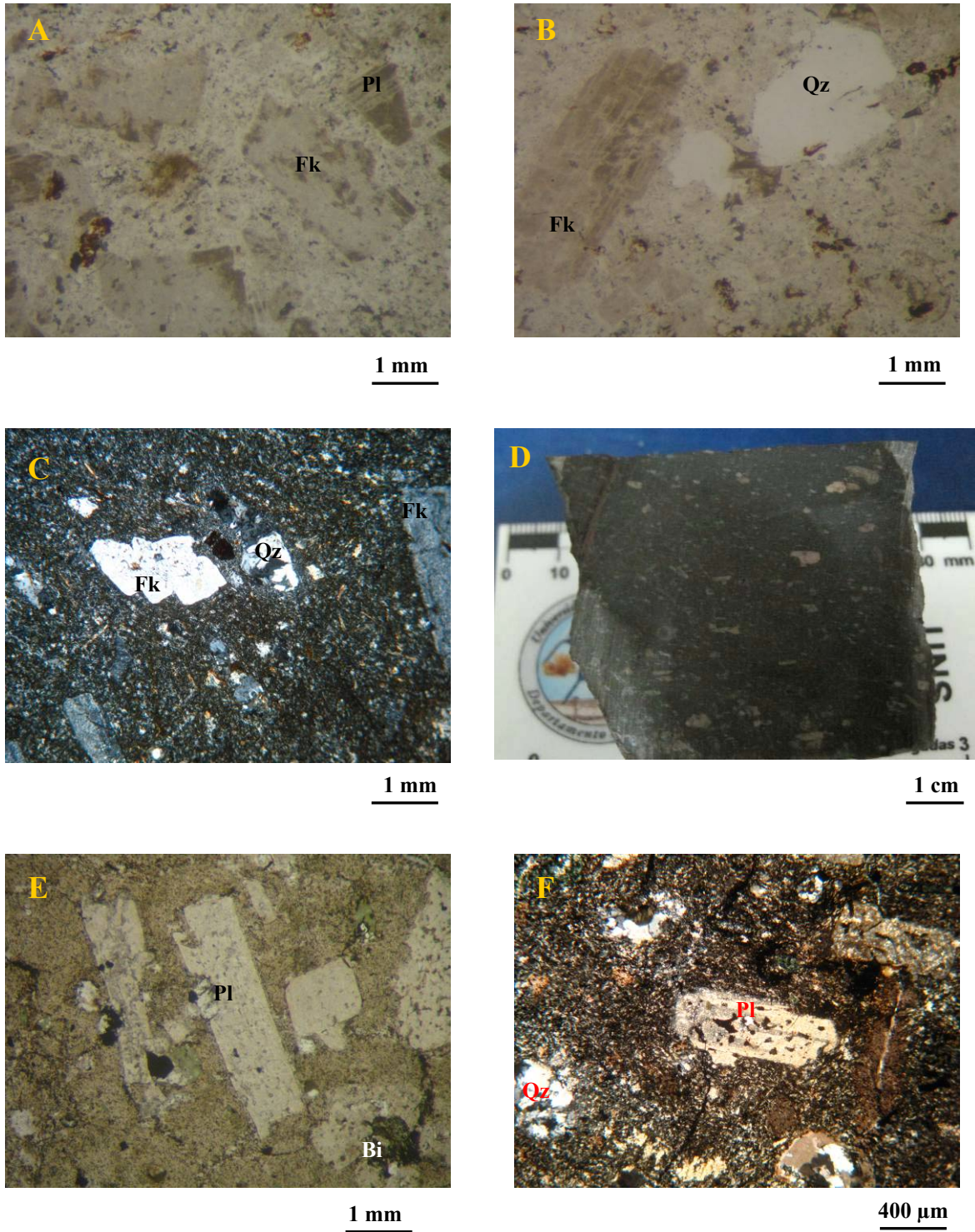
**Figura 7:** A-Toba riolítica cortada por venilla de cuarzo. B- Detalle de la anterior. C y D- Arenisca tobácea con cristaloclastos angulosos y litoclastos redondeados. E y F- Ignimbrita riolítica, fotografía de Lupa. L- litoclasto. Pl- plagioclasa. Qz- cuarzo. Se- sericita

**-Facies efusivas lávicas**

**Riolita:** Subaflora en una lomada 200m al noroeste de la veta. No se pudieron observar los contactos. Es de color rojizo oscuro y presenta textura porfídica con pasta afanítica. Tiene fenocristales de plagioclasa, feldespato potásico con bordes corroídos, cuarzo formando nidos, y un anfíbol de color verde. La pasta presenta una textura micropoiquilitica con tablillas de sanidina y plagioclasa y nidos de cuarzo y calcita. Además presenta biotita, magnetita y apatito. La alteración se manifiesta en los feldespatos por la presencia de sericita y en el potásico además por calcita. La biotita está cloritizada y toma un color verdoso. (Figuras 8 a, b y c).

**Traquiandesita:** Se observa un subafloramiento en contacto con toba en una lomada a aproximadamente 200 m al sudoeste de la veta. Es de color gris verdoso y tiene textura porfídica con pasta afanítica traquítica, en parte glomeroporfírica. Los fenocristales son de plagioclasa muy alterados, sanidina con bordes corroídos, biotitas alteradas, esferulitas de feldespato potásico y cuarzo, agrupamientos de cuarzo, zircón y magnetita. Abundantes opacos. La pasta está formada por plagioclasas, mosaicos de cuarzo y feldespato, vidrio desvitrificado, biotita y apatito. La alteración afecta a los fenocristales de feldespato que presentan sericita en los clivajes y fracturas y en el centro calcedonia de grano fino y caolinita; las biotitas están cloritizadas (pennina) y a veces sericitizadas; también hay biotita secundaria a su vez alterada a caolinita. Se observa calcita en las plagioclasas y en venillas a veces con epidoto, y cuarzo y calcedonia en nódulos y venillas. Se observaron lentes de cuarzo recristalizado, posiblemente xenolitos de rocas metamórficas. (Figuras 8 c, d y e).





**Figura 8:** A y B- Fotografías de lupa de riolita. C- Microfotografía de detalle de riolita. D- Muestra de mano de traquiandesita. E- Fotografía de lupa de traquiandesita. F- Microfotografía de detalle de traquiandesita. Fk- Feldspato potásico. Pl-Plagioclasa. Bi- Biotita. Qz- Cuarzo

## **2-4 Paragénesis**

### **Introducción**

Se denomina paragénesis a la secuencia de depositación de diversos minerales asociados en tiempo y espacio, y está condicionada por la variación en las condiciones fisicoquímicas de los fluidos. Se llama estadio al conjunto de minerales depositado entre eventos tectónicos que provocan la reapertura de la veta. En el yacimiento Puerto San Antonio, las relaciones de corte entre distintas generaciones de fluorita, permitieron reconocer 6 estadios de depositación ocurridos durante al menos seis reaperturas de la veta principal con intensidades variables. Dada la complejidad de la mineralización que se repite muchas veces, de variadas formas, en todos los estadios, se prefiere describir la paragénesis antes que la mineralización y las texturas.

### **Estadio 1**

La mineralización comienza con venillas finas de hasta 2 cm de fluorita granular fina, color lila muy claro hasta violeta con presencia de ceolita (analcima) y venillas de cuarzo y calcedonia. Luego fluorita granular a columnar corta con colores que van desde verde oscuro, luego violeta oscuro hasta púrpura claro. Entre las fibras se encuentra calcedonia de grano muy fino. Están fracturadas y entre las fracturas presentan costras de material muy fino de color blanco amarillento formado por calcedonia, fluorita y en menor cantidad calcita, cuarzo, yeso y baritina. Además se observaron óxidos e hidróxidos de Fe y escasa pirita.

### **Estadio 2**

Está formado por una brecha de clastos de fluorita del estadio anterior cementada por fluorita porcelana color violeta claro y granular violeta oscuro con cristales aciculares de baritina dispersa, cuarzo granular, calcedonia, anhidrita, epidota, clorita, jarosita y óxidos de Fe. También se observa abundante calcita que se inicia lamelar de grano fino y micrita color

rojizo con óxidos de Fe, luego lamelar gruesa reemplazada parcialmente por calcedonia principalmente y a veces por fluorita y cuarzo, finalmente se deposita una banda muy fina de opacos oxidados sobre la que precipita calcita romboédrica con cristales de tamaños de hasta 8 mm y fluorita columnar color ámbar. La fluorita granular cúbica de color verde está fracturada y cementada por calcedonia. Junto con la calcita lamelar fina se observan algunos cristales tabulares de baritina incolora, límpida con bordes corroídos y psilomelano como un polvo muy fino entre los clivajes de la calcita.

### **Estadio 3**

Se constituye por fluorita fibrosa, muy compacta, bandeada en colores claros: amarillentos, caramelo, violáceos y verdosos. Forma nódulos y cocardas englobados en calcita de grano fino. Es la más importante volumétricamente y bastante pura. Además tenemos baritina en espacios abiertos como lamelas de hasta 1 cm entrecruzadas con texturas en peine o diente de perro que presentan inclusiones sólidas de fluorita granular violeta claro; entre las lamelas encontramos fluorita cúbica color verde claro y cuarzo, luego se observa calcedonia que reemplaza a las lamelas de baritina.

### **Estadio 4**

Fluorita granular bandeada de color anaranjado a ahumado, violeta claro y termina con fluorita porcelana violeta claro.

### **Estadio 5**

Fluorita fibrosa muy desmenuzable, bandeada, con colores claros desde incolora hasta amarillentos y verdosos. En vetas y formando abundantes nódulos y cocardas englobados en calcedonia, además presenta clastos sueltos corroídos. En los huecos se encuentra calcita escalenoédrica color amarillento, a veces con un bandeo en tonos verdosos y rosados.

**Estadio 6**

Fluorita granular cúbica a dodecaédrica con colores desde lila claro a violeta oscuro posiblemente recristalizada, abundante calcedonia junto con cuarzo de grano fino a grueso y escasa adularia.



## SECUENCIA PARAGENÉTICA

<i>Estadio</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<b>Fluorita</b>	.....	.....	.....	.....	.....	.....
<b>Cuarzo</b>	.....	.....	.....	.....	.....	.....
<b>Calcedonia / Ópalo</b>	.....	.....	.....	-- .....	.....	.....
<b>Baritina</b>	....	...	.....			
<b>Calcita</b>	....	.....	.....	.....	.....	
<b>Anhidrita</b>		....	....			
<b>Epidoto</b>		...				
<b>Hematita</b>	.....	...		... ..		..
<b>Sericita</b>		....	.....	.....		....
<b>Caolinita</b>	....	....	.....	.....	...	...
<b>Montmorillonita</b>	.....	....	...	...	....	...
<b>Clorita</b>		.....			.....	
<b>Natrolita</b>		...				
<b>Jarosita</b>	.....	...	.....			
<b>Analcima</b>		... .				. . . .
<b>Adularia</b>	. . .					. . . .
<b>Psilomelano</b>		. . . . .				
<b>Pirita</b>	. . .	.. . . .				. . .

## 2-5 Mineralogía

La mineralización de relleno de la fractura está integrada por los siguientes minerales:

**Fluorita:** Se presenta en variadas texturas, hábitos y colores y por relaciones de corte en las muestras estudiadas se reconocieron seis generaciones. Los números corresponden a los estadios en orden de edad decreciente. En el estadio 1 se presenta granular a columnar corta, bandeada verde oscuro, violeta oscuro y púrpura claro. En el estadio 2 es pulverulenta muy fina, de color verde claro, se halla mezclada con otros minerales cementando fragmentos de brecha del estadio anterior constituidos por fluorita. En el estadio 3 se observa fibrosa, muy compacta, bandeada en colores pálidos: ámbar, caramelo, lila y verde o amarillo ámbar solamente y presenta calcedonia entre las fibras. En el estadio 4 se presenta tipo granular bandeada, color naranja ahumada y violeta claro, y porcelana color violeta claro, de grano muy fino. En el estadio 5 la fluorita es fibrosa, columnar larga, muy deleznable, colores claros verdosos y alilados. Es la más abundante. Forma parte de abundantes nódulos y cocardas englobados en calcedonia. El estadio 6 está representado por fluorita granular cúbica y dodecaédrica incolora, lila claro hasta violeta oscuro, a veces se observan octaedros. Los cristales presentan zonación, podría ser recristalizada ya que se observaron fantasmas de cristales con zonación discontinua.

**Cuarzo:** Se encuentra en todos los estadios con texturas granulares de tamaño variable y en peine rellenando huecos.

**Calcedonia:** Se encuentra en todos los estadios formando bandas con diversos colores y texturas. Comienza calcedonia en fibras finas, luego “sal y pimienta” y fibras de mayor tamaño.

**Ópalo:** Presente en todos los estadios formando bandas de diferentes colores, a veces forma estalactitas muy pequeñas junto con ceolitas de color celeste pálido. Se encuentra con

fluorita en la variedad porcelana, entre las fibras en fluorita fibrosa dura y como una película separando los granos de fluorita granular violeta.

**Calcita:** Se halla en los primeros cinco estadios siendo muy abundante en el 2 y 4, en los dos primeros es granular de grano fino y pulverulenta. En el estadio 2 se inicia con una fina capa de aspecto pulverulento, sigue lamelar blanca de grano fino, sigue pardo rojiza de grano fino a muy fino intercalada con bandas de calcedonia ferruginosa, luego lamelar blanca de grano grueso de hasta 8 cm de largo y finalmente grandes romboedros de color blanco amarillento, mayores a 2 cm. En el estadio 5 se presenta rellenando huecos con hábito escalenoédrico y color ámbar o bandeada ámbar, rosa y verde. La calcita es más abundante hacia los extremos a lo largo del depósito.

**Baritina:** Se presenta como cristales aciculares y tabulares, individuales, de tamaño hasta 8 mm de largo y hasta 4 mm de ancho, diseminados en una pasta fina de fluorita color violeta, calcedonia y cuarzo en el estadio 2. En la etapa siguiente como relleno de fractura sobre una superficie plana en forma de drusa. Los cristales tabulares o lamelares de color rosado, se hallan agrupados en hojas divergentes, con un tamaño entre 0,6 y 5 mm apoyados sobre una banda de opal-CT y fluorita. Las lamelas se entrecruzan formando textura *en enrejado* también llamada *en cresta*. Entre ellas se deposita fluorita granular de hábito cúbico, color ámbar a incolora. La depositación termina con cuarzo prismático límpido, con textura en peine, y/o espacios abiertos. En algunas muestras los cristales están fracturados y reemplazados, total o parcialmente, por sílice en cualquiera de sus formas y fluorita dodecaédrica de color lila, a partir de los bordes y/o clivaje. A veces están rodeados por bandas de calcedonia. También presentan texturas de disolución en sus caras.

**Epidoto:** Es escaso, se observa en el estadio 2, en la fluorita porcelana con baritina y anhidrita. Los cristales son euhedrales, con tamaño de pocos micrómetros, diseminados.

**Anhidrita:** Se encuentra con fluorita porcelana en el estadio 2 y junto con calcita, cuarzo y arcillas relleno huecos en los últimos estadios, de grano muy fino; su presencia fue confirmada por rayos X.

**Arcillas:** Se observó sericita, por rayos X se determinaron los polimorfos  $2M_1$  en el estadio 1,  $2M_1$  y  $1M$  en el estadio 2 y  $1M$  en el estadio 4, en otros estadios no pudieron ser determinados. También se determinaron montmorillonita y caolinita por difracción de rayos X en todos los estadios. La clorita se observó como agregados de grano muy fino en el estadio 2 con fluorita porcelana y hacia el final del estadio 5 luego de la depositación de fluorita. Es de color verde, pleocroica, con  $n_w = 1,62$ , birrefringencia alta y elongación positiva, correspondería a ripidolita (contenidos medios de Fe y Si). Al comienzo del estadio 6 se observa clorita con  $n_w = 1,58$ , posiblemente diabantita (más pobre en Fe y más rica en Si).

**Ceolitas:** Se hallaron natrolita y analcima en las bandas con opal-CT y calcedonia; para confirmar su presencia se usaron rayos X.

**Hematita:** Es abundante en el estadio 4, aparece como un material rojizo pulverulento asociada a calcita y calcedonia.

**Psilomelano:** Se determinó por rayos X; se observa como un material pulverulento muy fino, junto con calcita entre los clivajes y formando bandas entre la calcita romboédrica y lamelar.

**Adularia:** Se presenta en forma de cristales euhedrales de pocos micrones en el estadio 1 y 6 asociada a minerales de sílice y fluorita lila-violeta granular. Se confirmó su presencia por difracción de rayos X.

**Yeso:** Aparece en los primeros estadios de manera escasa acompañando a la baritina con textura fibrosa y granular muy fino en algunas bandas que rodean a los clastos de las brechas.

**Minerales opacos:** Se ha observado la presencia muy escasa de pirita y calcopirita mayormente asociadas a calcita.

## 2-6 Texturas

Las texturas de menas y gangas informan respecto al origen e historia de los depósitos minerales. Las texturas varían de acuerdo a si su constituyente mineral se formó por depositación en un espacio abierto a partir de una solución acuosa o silicatada o por reemplazo de minerales preexistentes. Las vetas de mina Puerto San Antonio presentan texturas de relleno bandeadas, crustificadas, con abundantes nódulos, se encuentran brechas de roca de caja y fluorita cementadas por generaciones sucesivas formando cocardas o escarapelas (Figuras 9 a, b, c y d).

### Fluorita

Se hallaron los siguientes tipos de texturas.

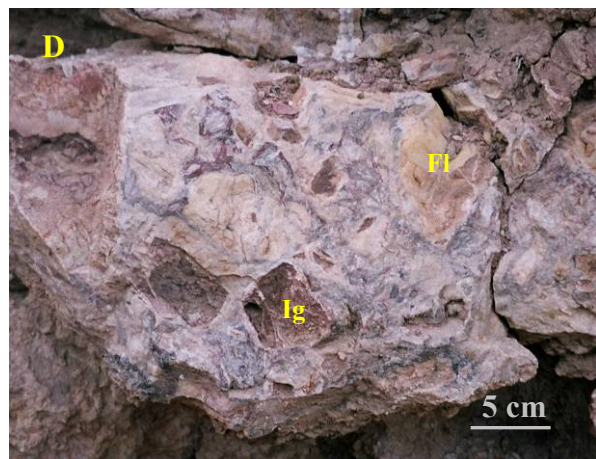
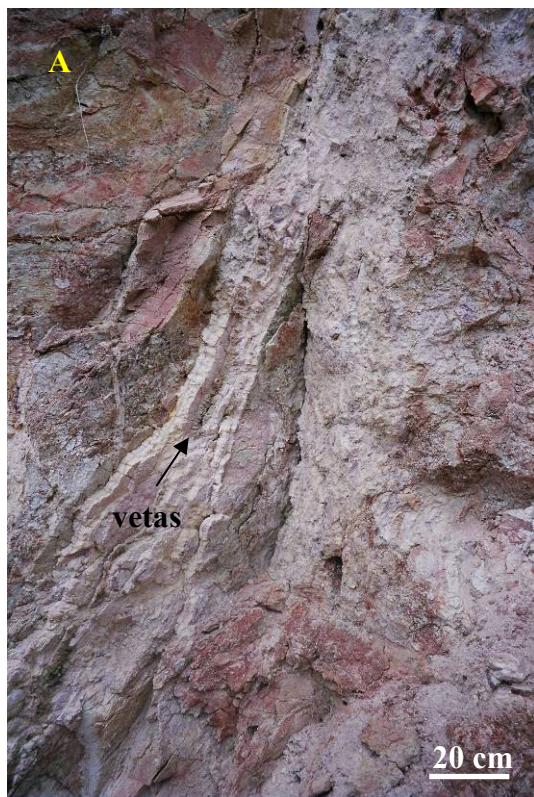
Brechas: la fluorita se halla en las brechas con clastos angulosos o redondeados (erosionados por fluidos en espacios abiertos). Forma escarapelas o nódulos de tamaño muy variado cuyo centro puede ser roca de caja, fluorita del estadio anterior o agregados de fluorita, ópalo, sericita, óxido de manganeso y calcedonia rodeados de varias bandas de fluorita y calcedonia principalmente.

Fluorita fibrosa: La más abundante, color verde pálido, muy deleznable

Fluorita columnar corta: con bandas de colores que van desde ámbar hasta lila. Dura, con ópalo entre las fibras.

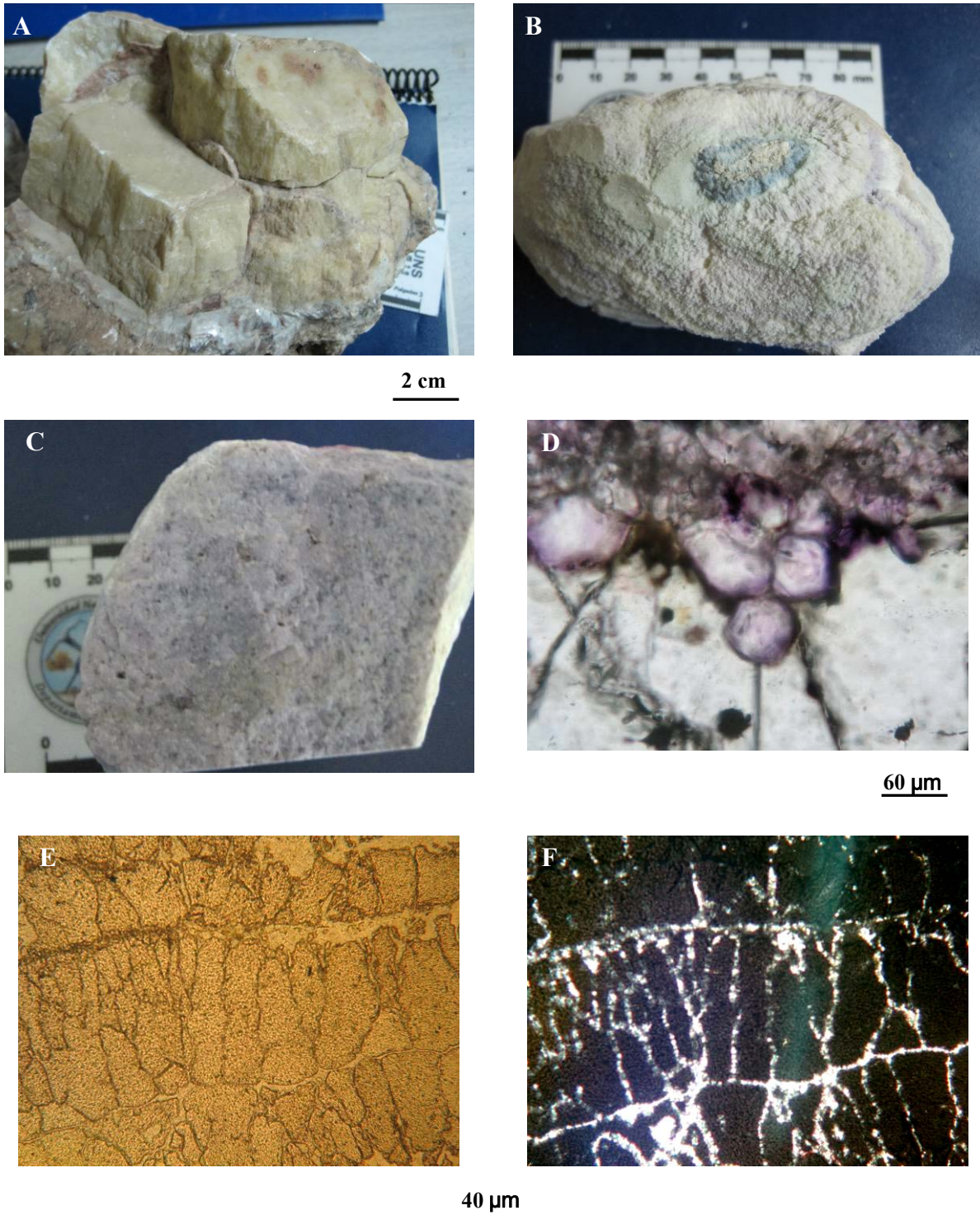
Fluorita granular: con hábito cúbico, octaédrico y dodecaédrico en los diferentes estadios con colores desde incolora, lila hasta violeta oscuro y zonados con núcleos violeta oscuro. También se observaron cristales fantasmas de fluorita en fluorita de hábito cúbico producidos por recristalización. En el estadio 2 se presenta granular cúbica, color verde claro entre las lamelas de baritina.

Fluorita porcelana: de grano muy fino color blanco a violeta claro, se trata de fluorita depositada junto con ópalo a partir de soluciones coloidales. (Figuras 10 a, b, c, d, e y f)



**Figura 9:** A y B- Vetas de fluorita fibrosa que se bifurcan hacia la parte inferior. C- Brecha de fluorita violeta con clastos subredondeados y angulosos sin selección cementados por cuarzo y fluorita. D- Brecha con clastos angulosos de ignimbrita y fluorita fibrosa amarilla silicificada. Fl- fluorita. Ig- ignimbrita





**Figura 10:** A-Fluorita fibrosa dura color ámbar del estadio 2. B-Clasto de fluorita deleznable del estadio 5. C-Fluorita porcelana con cuarzo del estadio 3. D- Microfotografía de fluorita granular color violeta con bordes de color más intenso. E-Microfotografía de fluorita fibrosa dura cementada con cuarzo y calcedonia. F- idem anterior con nicoles cruzados.



### **Calcita**

Lamelar: Presenta lamelas paralelas de tamaño grueso parcial o totalmente reemplazadas por cuarzo. A veces las lamelas se encuentran flexuradas.

Micrítica: Muy fina, de color rosado, se presenta en todos los estadios, suele estar asociada a pirita oxidada y óxidos de manganeso.

Romboédrica: los cristales tienen un tamaño de hasta 10 cm, presentan una película muy delgada de óxidos de hierro pardos sobre la superficie. Sobre un cristal primario grande, el crecimiento paró o se hizo más lento y una delgada película de óxidos de hierro se formó sobre las caras del cristal y otra vez se empieza a formar calcita.

Escalenoédrica: Se presenta en el estadio 5, rellenando huecos, granular, de tamaño variable, es principalmente color amarillo ámbar con un bandeado rojizo a verdoso en continuidad óptica, ocupa parcial o totalmente el espacio.

(Figuras 11 a, b, c y d)

### **Minerales del grupo de la sílice**

Son abundantes en todos los estadios

#### **Cuarzo**

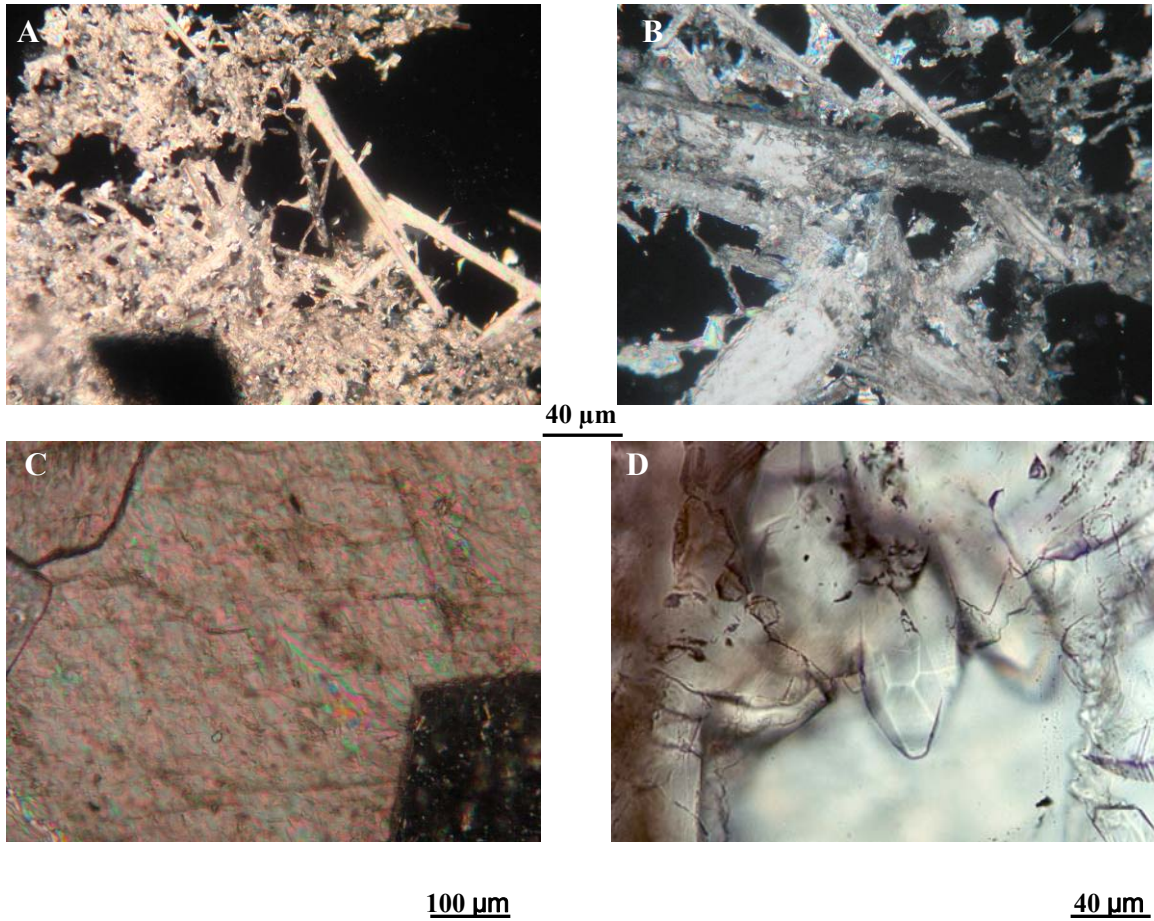
Primarias: textura granular de tamaño muy variable y en peine o “comb” sobre las paredes de los huecos.

Recristalización: microplumosa con fantasmas de calcedonia.

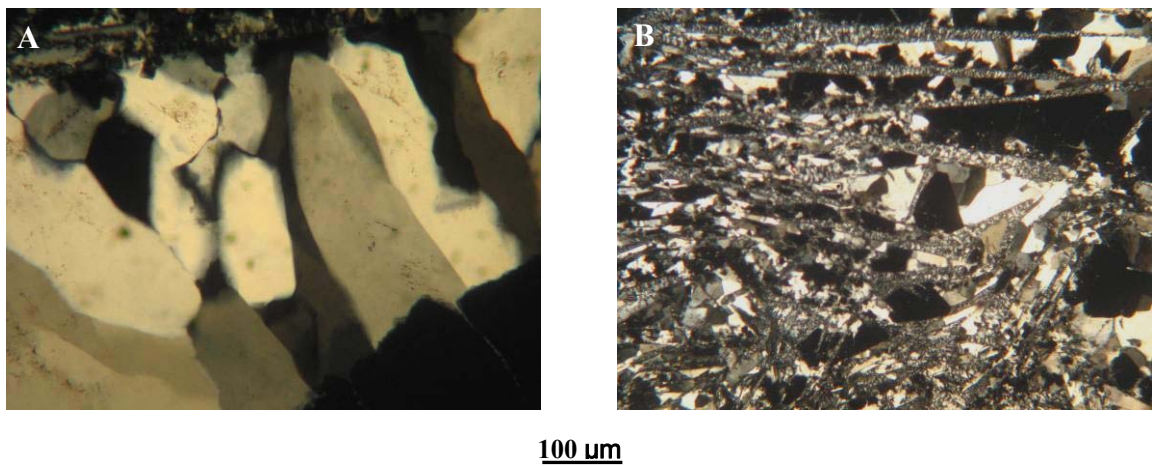
De reemplazo: “bladed” por reemplazo de calcita lamelar y granular por reemplazo de fluorita.

Algunos cristales de cuarzo se encuentran intercreciendo con calcita, otros están tensionados con extinción ondulosa o recristalizados.

(Figuras 12 a y b)



**Figura 11:** A y B- Microfotografías de lamelas de calcita con fluorita, con nicoles cruzados. C: Microfotografía de calcita romboédrica con nicoles cruzados. D- Microfotografía de calcita del estadio 5 relleno un hueco.



**Figura 12:** A- Microfotografía de cuarzo con textura en peine, con nicoles cruzados. B- Microfotografía de cuarzo, calcedonia y fluorita reemplazando lamelas de calcita, con nicoles cruzados.

### **Calcedonia**

Se presenta bandeada de diferentes colores con transparencia irregular, masiva, sacaroidal (sal y pimienta) y luego plumosa. Cuando recristaliza de ópalo se observan esferas fantasmas (Ghost). (Figuras 13 a, b, c, d, e y f)

### **Ópalo**

Bandeado de color muy variable en todos los estadios. Entre las fibras de la fluorita fibrosa o entre los cristales de fluorita violeta dándole un aspecto de “granada”. Formando estalactitas microscópicas color celeste pálido en espacios abiertos.

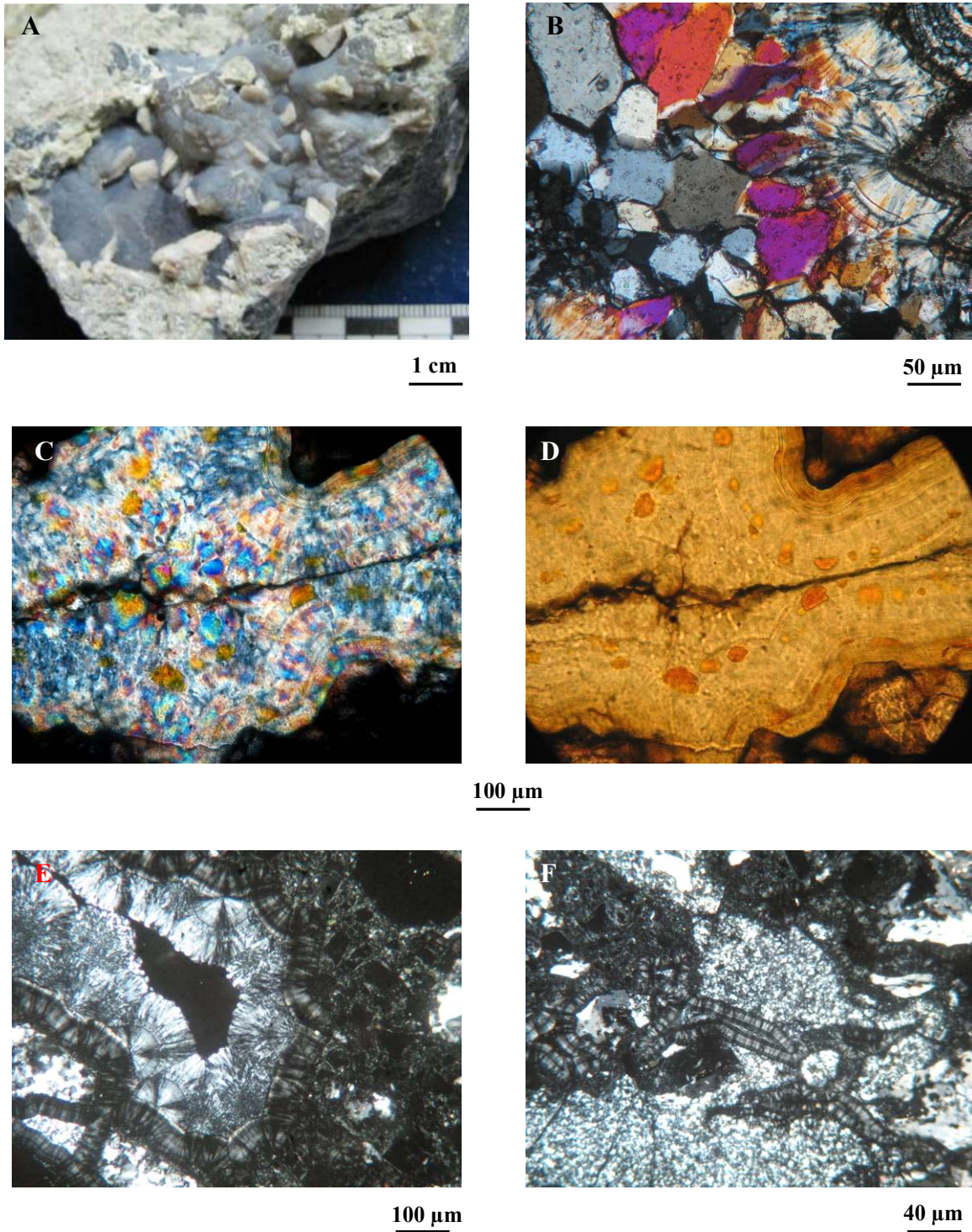
### **Baritina**

Aciculares y tabulares: Los cristales de baritina se depositan en distintas formas. Se presentan como cristales aciculares y tabulares, individuales, de tamaño entre 8 mm de largo y 4 mm de ancho, diseminados en una pasta muy fina de fluorita color violeta, calcedonia y cuarzo.

Lamelar: Se presentan como relleno de fractura sobre una superficie plana en forma de drusa. Los cristales lamelares de color rosado, se hallan agrupados en hojas divergentes, con un tamaño entre 0,6 mm y 5 mm apoyados sobre una banda de opal-CT y fluorita. Las lamelas se entrecruzan formando textura *en enrejado*. Entre ellas se deposita fluorita granular de hábito cúbico, color ámbar a incolora. La depositación termina con cuarzo prismático límpido, con textura en peine, y/o espacios abiertos. En algunas muestras los cristales están fracturados y reemplazados, total o parcialmente, por sílice en cualquiera de sus formas y fluorita dodecaédrica de color lila, a partir de los bordes y/o clivaje. A veces están rodeados por bandas de calcedonia. También presentan texturas de disolución en sus caras e inclusiones sólidas de fluorita.

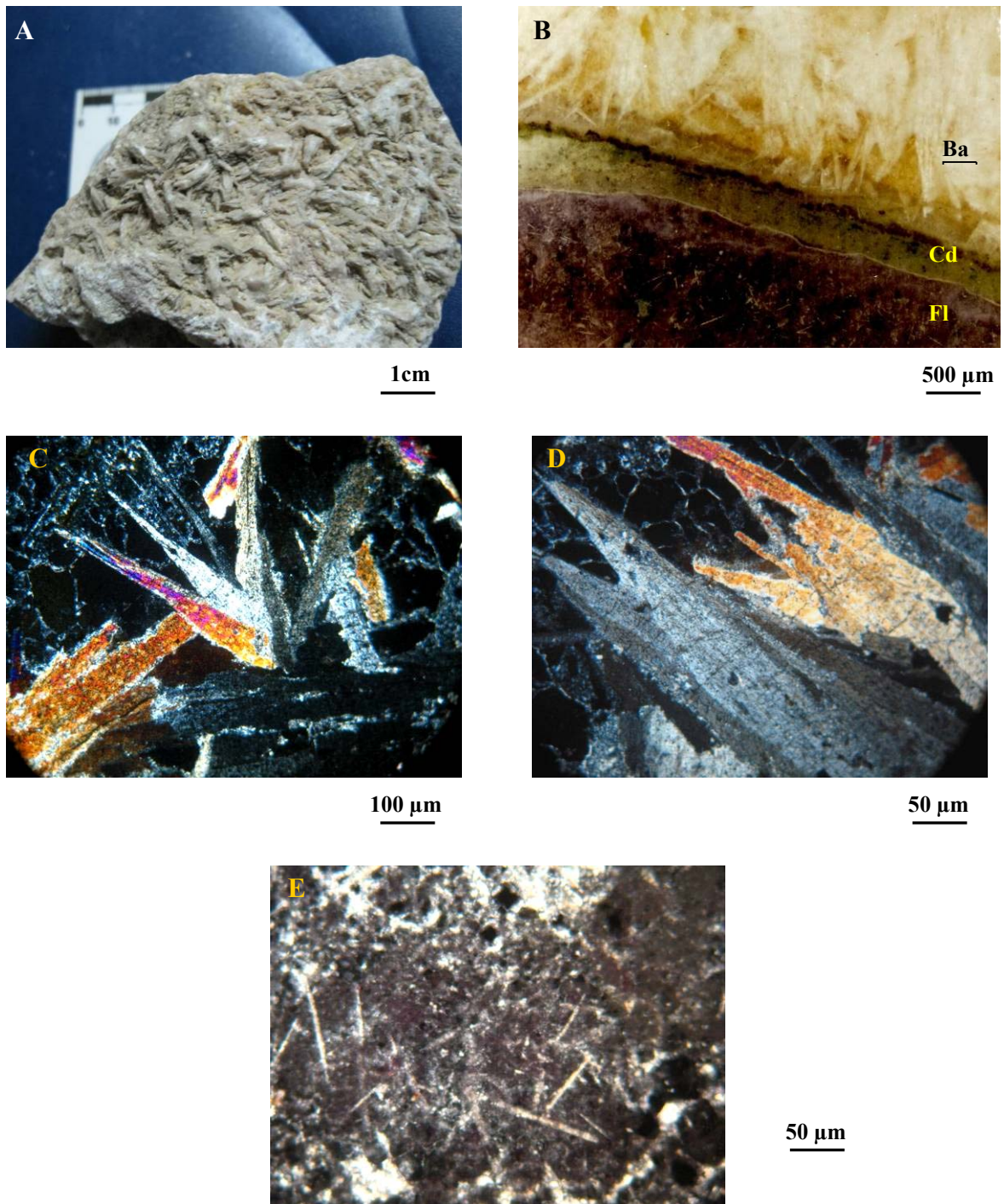
(Figuras 14 a, b, c, d y e)





**Figura 13:** A- Muestra de mano de calcedonia mamelonar color azul. B- Microfotografía de calcedonia plumosa bandeada y terminando en cuarzo con herencia calcedónica. C y D- Microfotografía de bandas de calcedonia y ópalo, sin y con nicoles cruzados. E y F- Microfotografías de bandas de calcedonia fibrosa, plumosa y tipo *sal y pimienta*.





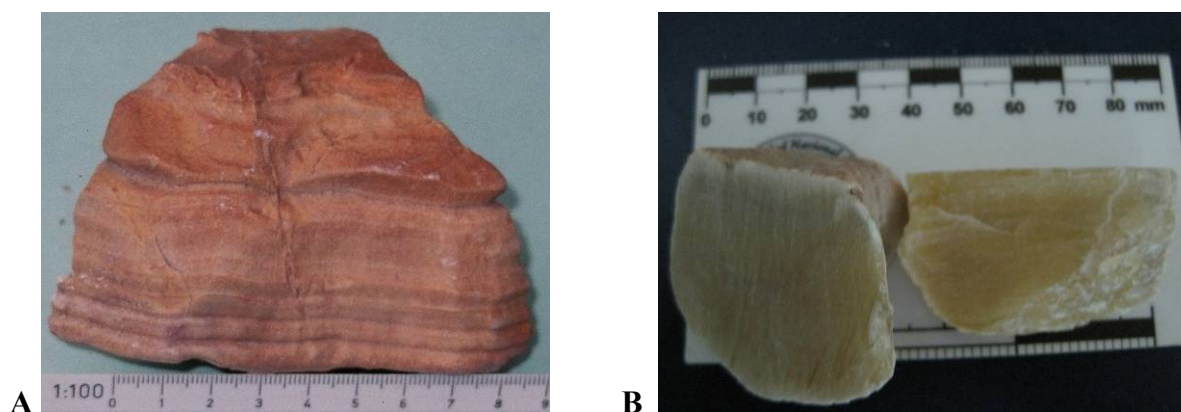
**Figura 14:** A- Muestra de mano con las lamelas de baritina del estadio 3 vistas desde la parte superior. B- Fotografía de Lupa donde se observa un corte transversal de la muestra. C y D- Microfotografías de lamelas de baritina con distinto detalle. E- Agujas de baritina en fluorita porcelana. Con nicols cruzados. Ba- baritina. Cd- calcedonia. Fl- fluorita.

## Adularia

Rómbica: Se encuentra relleno de espacios entre fragmentos de brecha y cristales de fluorita junto con carbonatos, fluorita, cuarzo y sericita que reemplaza a la calcita romboédrica. Los cristales son euhedrales de color rosa alilado con tamaños entre 60 y 250  $\mu\text{m}$ . A veces presentan bordes corroídos. En el estadio 6 se presenta con cuarzo y fluorita granular lila a violeta y en venillas con cuarzo en la roca de caja.

## Interpretación de las texturas

La presencia de numerosos episodios de brechación indica que la liberación de presión en la veta y el movimiento de las soluciones fueron repetidos una y otra vez en cada nueva apertura, en algunos casos con alta tasa de flujo dejando marcas de corriente (Ivanova y Kormilitsyn, 1967) sobre la superficie de los clastos redondeados (Figura 15 a y b) de fluorita bandeada y fluorita ámbar.



**Figura 15:** A-Clasto de fluorita bandeada con marcas de flujo de corriente. B- Corte de un clasto de fluorita ámbar.

Fluidos altamente sobresaturados con alta tasa de flujo depositaron fluorita fibrosa, la más abundante; cuando hubo baja tasa de flujo se formaron agregados de partículas coloidales, en este caso fluorita porcelana (Rimstidt, 1997). El bandeamiento se debe a

frentes inestables de precipitación y está indicando condiciones muy cambiantes para los mismos en presión, temperatura, redox y composición principalmente (Rimstid, 1997) donde en la base de cada capa se concentran los elementos que producen las anomalías de color. Estos mismos cambios se observan en bordes de cristales, o centros, así como también en el paso de la forma octaédrica a cúbica y en líneas de crecimiento en los cristales. Asimismo la presencia de fluorita granular con hábitos cúbico, octaédrico y dodecaédrico coexistiendo está indicando variaciones rápidas en temperatura y pH de los fluidos, ya que en sistemas acuosos de baja salinidad y pH 5 se forman cristales cúbicos que pasan a octaedros y dodecaedros con aumento de pH o de la temperatura (Kiryanova y Glikin, 1999).

La calcita lamelar precipita durante el estadio inicial de ebullición, como consecuencia de la rápida pérdida de CO<sub>2</sub> pero a medida que la ebullición se sostiene en el tiempo, el efecto que domina es la caída de la temperatura con respecto de la pérdida de CO<sub>2</sub>, por lo cual el carbonato es posteriormente reemplazado por adularia y cuarzo. La formación de romboedros podría estar conectada a la presencia de complejos con SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> en la solución mientras que el alargamiento del pinacoide a un aumento en la alcalinidad del medio (Kiryanova y Glikin, 1999).

Las texturas observadas en los minerales del grupo de la sílice reflejan cambios mineralógicos y texturales producto de variaciones en las condiciones de los fluidos como velocidad de enfriamiento, mezcla de fluidos, relación con la roca de caja y ebullición. La crustificación podría deberse a pérdidas episódicas de presión por repetidos procesos de fracturación y brechamiento (Buchanan, 1981, en Dong *et al.* 1995). La textura en peine estaría señalando condiciones relativamente estables durante su depositación (Fournier, 1985). Las texturas de recristalización en el caso de cuarzo con fantasmas de textura plumosa permiten inferir la existencia previa de calcedonia, que en el caso de la textura esferulítica, se habría formado a partir de la recristalización de geles silíceos intersticiales. En el caso que

reemplaza calcita lamelar, el reemplazo incompleto nos indica que la ebullición no se mantuvo por largo tiempo (Simmons y Browne, 2000).

Las lamelas de baritina intercrecidas son típicas de cristales precipitados en la interfase entre soluciones oxidadas y reducidas (Stark *et al.*, 2004; Wagner *et al.*, 2005). La solubilidad de la baritina es tan baja que en condiciones cercanas al equilibrio, precipita cuando trazas de Ba y sulfato entran en contacto formando cristales tabulares y cuando hay sobresaturación precipita como cristales aciculares (Barnes, 1979). La oxidación de las soluciones portadoras de Ba ocurre junto con otros cambios fisico-químicos, tales como enfriamiento, degasificación y cambios en presión e hidrodinámica, lo cual induce a la precipitación de otras fases minerales.

La presencia de adularia es un indicador de ebullición y normalmente cristaliza en condiciones de no equilibrio desde soluciones supersaturadas (Browne, 1978; Hedenquist, 1990) en ambientes cuyas condiciones cambian rápidamente (Reed y Spycher, 1985). La adularia rómbica de estructura desordenada indica condiciones de precipitación con cambios rápidos en las condiciones del sistema con temperatura alta que va descendiendo mientras se mantiene la ebullición (Dong y Morrison, 1995; Cerny y Chapman, 1986).

De lo anterior se desprende que la depositación en Puerto San Antonio estuvo marcada por numerosas aperturas de la veta con abruptos cambios en las características fisico-químicas y composicionales de los fluidos.



## CAPÍTULO III

### GEOQUÍMICA

#### 3-1 Introducción

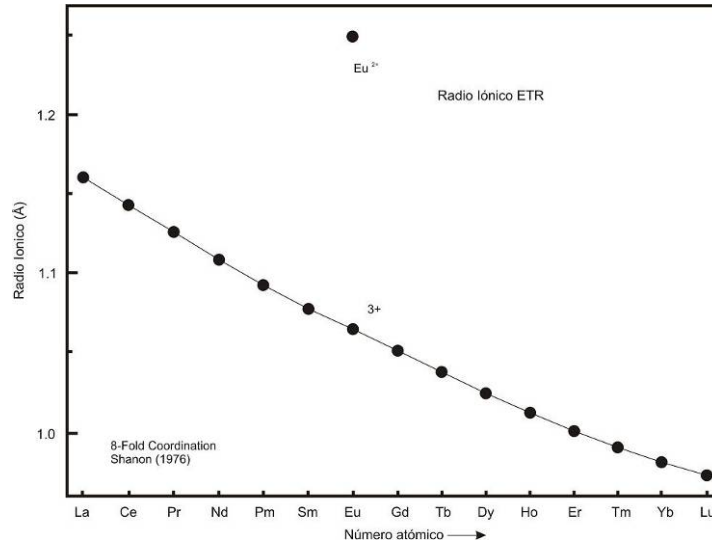
Los datos geoquímicos de rocas y de minerales se analizan para identificar los procesos geológicos que prevalecieron durante su depositación. La geoquímica de la fuente ejerce un control fundamental sobre la composición química de las rocas magmáticas. Los procesos de fusión y el grado de fusión parcial determinan la composición de un magma, la cual puede ser modificada durante su ascenso hacia la superficie. Luego de su emplazamiento o erupción pueden ser modificadas químicamente por degasificación o por interacción con un fluido durante procesos de alteración.

Los óxidos de Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P se utilizan principalmente para la clasificación de las rocas volcánicas, la construcción de diagramas de variación y junto con los elementos traza (concentración menor al 0,1 %) para la identificación de su origen.

En los minerales puros, los elementos traza se utilizan para poder determinar la características de los fluidos que los formaron ya que se encuentran en poca cantidad, por lo cual se presentan como impurezas o sustituyendo algún elemento en la composición del mineral.

Un grupo importante dentro de los elementos traza, principalmente en el estudio de depósitos de fluorita, son los elementos de tierras raras, que comprenden una serie de metales con número atómico entre 57 y 71 (La a Lu). Las de bajo número atómico (La a Sm) son llamadas tierras raras livianas (TRL) y los que tienen número atómico más alto (Eu a Lu) son llamadas tierras raras pesadas (TRP). En algunos casos los miembros del medio desde Sm a Ho son conocidos como tierras raras medianas (TRM). Todas la TR tienen similares propiedades físicas y químicas, todas ellas forman iones estables  $3+$  de similar tamaño, también pueden existir en otros estados de oxidación pero geológicamente solo tienen

importancia el  $Ce^{4+}$  y el  $Eu^{2+}$  (Figura 16). Se presentan generalmente como diagramas de concentración contra número atómico, las concentraciones se normalizan a condritas como valor de referencia expresado en logaritmo en base 10.



**Figura 16:** Radio iónico contra número atómico para los ETR. El radio iónico varía suavemente desde La a Lu. El radio iónico depende del número de coordinación; Los valores están mostrados para coordinación capa 6-, 8- y 10. Los radios iónicos son de Shanon y Prewitt (1970) y Shannon (1976), (McKay, 1989). El Eu está presentado en sus 2 estados de valencia.

### Anomalías de Europio (Eu) y Cerio (Ce)

El estado de oxidación de un catión traza afecta su carga y radio iónico, los cambios en el estado de oxidación marcan cambios en el comportamiento particionante. De todas las tierras raras, el Eu es el único elemento en el cual una significativa proporción de los iones en un sistema ígneo, está presente en otras valencias que  $3+$ . Esto lleva a un comportamiento anómalo del Eu en muchos sistemas ígneos. El potencial de un comportamiento anómalo del Eu está presente en muchos minerales pero es más pronunciado para las plagioclasas y feldespatos potásicos porque el  $Eu^{2+}$ , cuyo radio iónico es bastante mayor, sustituye mucho más fácilmente por Ca o Na que el  $Eu^{3+}$ , cuyo radio iónico es mucho más pequeño, imprimiendo grandes anomalías de Eu en los modelos de los coeficientes de partición plagioclasa/fundido. Por otro lado el  $Eu^{2+}$  exhibe un comportamiento compatible en la

plagioclasa, mientras las TRs trivalentes son incompatibles, imprimiendo un fuerte fraccionamiento de Eu desde las otras TRs. Philpotts (1970) interpreta el comportamiento del Eu en términos de un particionamiento independiente del  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Asume que la distribución del  $\text{Eu}^{2+}$  será equivalente a la distribución del Sr basándose en la similitud de carga y radio iónico, y que la distribución del  $\text{Eu}^{3+}$  puede ser obtenida por interpolación entre  $D_{\text{Sm}}$  y  $D_{\text{Gd}}$ , esta asunción le permite estimar la relación  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  en cada fase, la cual se espera que varíe con la fugacidad de oxígeno, permitiendo que el particionamiento del Eu sea usado como un barómetro de la fugacidad de oxígeno. Muchas veces la posición del europio dentro de un diagrama de tierras raras normalizado a condritas, yace fuera de la curva definida por los otros elementos y podría denotar una anomalía de europio. Está normalmente enriquecido (anomalía-Eu positiva) o deprimido (anomalía-Eu negativa) relativo a otras tierras raras sobre diagramas normalizados a condrita. La anomalía puede ser cuantificada mediante la relación  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ , donde  $\text{Eu}^*$  es el valor de Eu esperado para un modelo de tierras raras normalizadas a condritas suavizado (contra número atómico), tal como:  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \cdot (\text{Gd}_N)^{1/2})$ . El símbolo "N" indica valores normalizados a condritas. Para determinar las anomalías de Eu en fluoritas Grapin *et al.* (1979) utiliza la fórmula  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu} / \text{Eu}_N [ \text{Sm}_N - 2/3 (\text{Sm}_N - \text{Tb}_N) ]$ .

El cerio es el otro elemento de las tierras raras que puede estar caracterizado por dos estados redox: III y IV, el  $\text{Ce}^{3+}$  puede ser oxidado en condiciones alcalinas y alta fugacidad de oxígeno a  $\text{Ce}^{4+}$ . Anomalías negativas de Ce podrían resultar de altas fugacidades de O durante la alteración de la roca de caja. La anomalía de Ce se presenta cuando su concentración está deprimida con respecto a las demás TR (negativa) o enriquecida (positiva). Es calculada mediante la relación entre el valor medido de Ce dividido el valor esperado de Ce para una curva suavizada de ETR. La anomalía de cerio ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ ) puede ser calculada utilizando la fórmula  $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)$  (Elderfield y Greaves, 1982).

### 3-2 Materiales y métodos.

Se analizaron químicamente muestras de roca de caja, de fluorita, de calcita y de baritina. Las rocas analizadas son las que evidenciaron menor alteración en los estudios petrográficos y los distintos minerales fueron concentrados manualmente por *hand picking* con lupa para optimizar su pureza.

Para el estudio geoquímico de las rocas de caja se seleccionaron 5 muestras de rocas del yacimiento Puerto San Antonio: 2 lavas, 2 ignimbritas y una toba, y 3 pertenecientes a rocas relacionadas a otros depósitos de fluorita del Macizo Nordpatagónico. Todas pertenecen al Complejo Marifil. Se compararon con datos de Topaz Rhyolites, rocas de alto flúor, relacionadas a numerosos depósitos de fluorita del Cenozoico Tardío, en Thomas Range, Estados Unidos tomados de Christiansen *et al.* (1984).

Se analizaron 16 muestras de fluorita, 6 del yacimiento PSA y 10 de otras vetas de fluorita del Macizo Nordpatagónico.

Se analizaron 5 muestras de calcita, las muestras 1, 2 y 3 de hábito lamelar, la muestra 4 de hábito romboédrico, granular grueso, pertenecientes al estadio 2 y la muestra 5 de una calcita de hábito escalenoédrico perteneciente al estadio 5. A esta última también se le efectuó un análisis semicuantitativo por cátodo luminiscencia en la Universidad de Belfast, Irlanda, donde se realizaron 7 análisis en cada una de las tres fases. La catodoluminiscencia es un tipo de luminiscencia donde la fuente de excitación son electrones, se produce sólo en el caso de que la estructura cristalina afectada presente algún tipo de defecto como la no-estequiometría, imperfecciones estructurales, impurezas sustitucionales o intersticiales que distorsionen la red cristalina. Los cristales naturales comúnmente presentan defectos, que actúan como zonas en que se absorbe de forma preferente la energía del haz de electrones, por lo tanto los dominios de imperfección se convierten en centros de luminiscencia. La

variación en el color de la misma es importante para dar una idea de la composición química de la calcita.

La baritina analizada corresponde a lamelas incoloras depositadas con calcita lamelar y romboédrica (M 1) del estadio 2 y lamelas entrecruzadas color rosado depositadas sobre una superficie de calcedonia y fluorita violeta dodecaédrica recrystalizada (M 2, 3 y 4) del estadio 3. Presenta inclusiones sólidas de fluorita violácea. La muestra de Fluba utilizada para comparación es de textura granular medio, color blanco, corresponde a un yacimiento de baritina y fluorita también del macizo Norpatagónico en el área de Los Menucos.

Los análisis químicos se realizaron en Activation Laboratories LTD, Ancaster, Ontario, Canadá, mediante el paquete 4E donde se utilizaron técnicas de activación neutrónica (INAA), espectroscopía de plasma (ICP-MS) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). Se requirieron límites de detección para exploración y para investigación (Tabla 1). Se analizaron elementos mayoritarios, elementos traza y en algunas muestras seleccionadas se determinó F y S.

Los elementos mayoritarios como Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P son presentados como óxidos en por ciento en peso, en tanto los elementos traza en ppm (partes/millón en  $\mu\text{g/g}$ ) y el Au en ppb (partes /billón en  $\mu\text{g/Kg}$ ). Los elementos traza son los que están en cantidades menores que el 0,1 % en peso (1000 ppm). Para normalizar los valores de tierras raras se utilizaron los determinados por Anders y Grevesse (1989) para condritas C1 multiplicados por 1,36. Los valores expresados en ppm son:

<b>La (Lantano)</b>	0,319	<b>Ce (Cerio)</b>	0,820
<b>Nd (Neodimio)</b>	0,615	<b>Sm (Samario)</b>	0,2
<b>Eu (Europio)</b>	0,0761	<b>Gd (Gadolinio)</b>	0,267
<b>Tb (Terbio)</b>	0,0493	<b>Yb (Iterbio)</b>	0,221
<b>Lu (Lutecio)</b>	0,033		

Los diagramas de variación normalizados son usados para identificar el comportamiento anómalo de los ETR y la relación entre la roca de caja y la mineralización, y las relaciones Tb/Ca- Tb/La en fluorita, son utilizadas para identificar o confirmar, el ambiente de depositación (magmático, hidrotermal o sedimentario).

Se utilizaron los programas MinPet 2.02 e Igpwin para graficar los resultados, clasificar las rocas, construir diagramas de variación y como comparación con composiciones de rocas determinadas experimentalmente y cuyas condiciones de formación son conocidas.

	<b>E</b>	<b>I</b>		<b>E</b>	<b>I</b>		<b>E</b>	<b>I</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Cd</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>Ta</b>	<b>1ppm</b>	<b>0,3ppm</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,005%</b>	<b>0,005%</b>	<b>Co</b>	<b>1ppm</b>	<b>0,1ppm</b>	<b>V</b>	<b>5ppm</b>	<b>5ppm</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Cr</b>	<b>1ppm</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>W</b>	<b>3ppm</b>	<b>1ppm</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Cs</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>0,2ppm</b>	<b>Y</b>	<b>1ppm</b>	<b>1ppm</b>
<b>MnO</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Cu</b>	<b>1ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>Zn</b>	<b>1ppm</b>	<b>1ppm</b>
<b>MgO</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>F</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Zr</b>	<b>4ppm</b>	<b>4ppm</b>
<b>CaO</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Hf</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>0,2ppm</b>	<b>La</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>0,05 ppm</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Mo</b>	<b>5ppm</b>	<b>2ppm</b>	<b>Ce</b>	<b>3 ppm</b>	<b>1 ppm</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Nb</b>	<b>2ppm</b>	<b>2ppm</b>	<b>Nd</b>	<b>5 ppm</b>	<b>1 ppm</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Ni</b>	<b>1ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>Sm</b>	<b>0,1 ppm</b>	<b>0,01 ppm</b>
<b>LOI</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Pb</b>	<b>5ppm</b>	<b>5ppm</b>	<b>Eu</b>	<b>0,1 ppm</b>	<b>0,05 ppm</b>
<b>Ag</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>Rb</b>	<b>20ppm</b>	<b>10ppm</b>	<b>Tb</b>	<b>0,5 ppm</b>	<b>0,1 ppm</b>
<b>As</b>	<b>2ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>S</b>	<b>0,01%</b>	<b>0,01%</b>	<b>Yb</b>	<b>0,1 ppm</b>	<b>0,05 ppm</b>
<b>Au</b>	<b>5ppb</b>	<b>1ppb</b>	<b>Sb</b>	<b>0,2ppm</b>	<b>0,1ppm</b>	<b>Lu</b>	<b>0,05 ppm</b>	<b>0,01 ppm</b>
<b>Ba</b>	<b>3 ppm</b>	<b>1 ppm</b>	<b>Sc</b>	<b>0,1ppm</b>	<b>0,01ppm</b>	<b>U</b>	<b>0,5 ppm</b>	<b>0,1 ppm</b>
<b>Be</b>	<b>1ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>Se</b>	<b>3ppm</b>	<b>0,5ppm</b>	<b>Th</b>	<b>0,5 ppm</b>	<b>0,1 ppm</b>
<b>Bi</b>	<b>10ppm</b>	<b>10ppm</b>	<b>Sr</b>	<b>2ppm</b>	<b>2ppm</b>			

**Tabla 1:** Límites de detección de los elementos para los grados de análisis de exploración (E) e investigación (I). Actlabs Canada.

### 3-3 Geoquímica de las rocas de caja

#### Introducción

La geoquímica de la fuente ejerce un control fundamental sobre la composición química de las rocas magmáticas. Los procesos de fusión y el grado de fusión parcial determinan la composición de un magma, la cual puede ser modificada durante su ascenso hacia la superficie. Luego de su emplazamiento o erupción pueden ser modificadas químicamente por degasificación o por interacción con un fluido durante procesos de alteración.

Riolitas ricas en fluor y relacionadas a depósitos de fluorita han sido estudiadas en México; son de alta sílice (76-78,2 %) y meta a peraluminosas (Ruiz *et al.*, 1980). En el oeste de Estados Unidos las Topaz Rhyolites fueron estudiadas por Christiansen *et al.* (1986) y se las relaciona a regímenes extensionales del Rift de Río Grande y de la Basin Range Province.

De acuerdo con Fleischer y Altschuler (1969) las rocas ígneas ricas en sílice favorecen la concentración de ETR pesadas e Y y las pobres en sílice la concentración de lantánidos livianos.

El magmatismo del Complejo Marifil fue caracterizado por Haller *et al.*, 1990 como alcalino en base a su composición en el diagrama  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  versus  $\text{SiO}_2$  y halló un rango de variación en  $\text{SiO}_2$  entre 52 y 82 %.

Rapela y Pankhurst (1996) realizaron determinaciones químicas en rocas de 4 localidades correspondientes al Complejo Marifil (Arroyo Verde, Sierra Negra, Dique Ameghino y Península de Camarones).

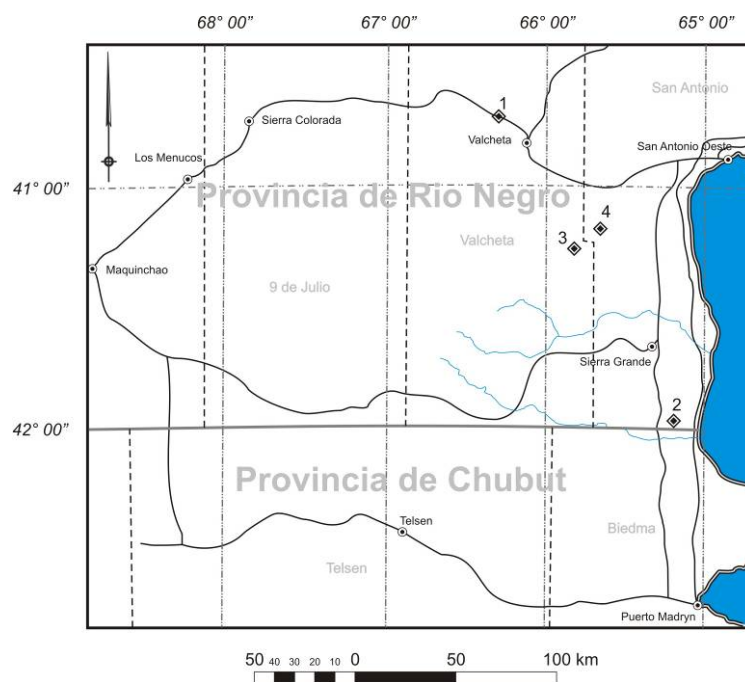
En proximidad de la ciudad de Valcheta, Salani y Chernicoff (2009) analizaron rocas de la Fm. Marifil caracterizadas por capas de ignimbritas intercaladas con lavas menos ácidas y las clasificaron como riolitas de alta sílice principalmente y dacitas subordinadas, subalcalinas. Están enriquecidas en Th, U y K y deprimidas en Nb, Ba, Sr y Ti. Los patrones

de ETR muestran alta pendiente de las TRL y plano el de las TRP, con una relación  $La/Yb_N = 8-14,5$  y anomalía de Eu negativa.

## Resultados

Muestra	Yacimiento	Tipo litológico
SA1	Puerto San Antonio	lava
SA2		lava
SA3		ignimbrita
SA4		ignimbrita
SA5		toba
6 Facundo	Facundo	pórfido granítico
7 Payleman	Guillermo	riolita
8 Peñas Blancas	La Palita	pórfido riolítico
TR Topaz Riolitas		lava riolítica

**Tabla 2:** Descripción de las muestras analizadas y yacimientos de fluorita a los que están asociadas.



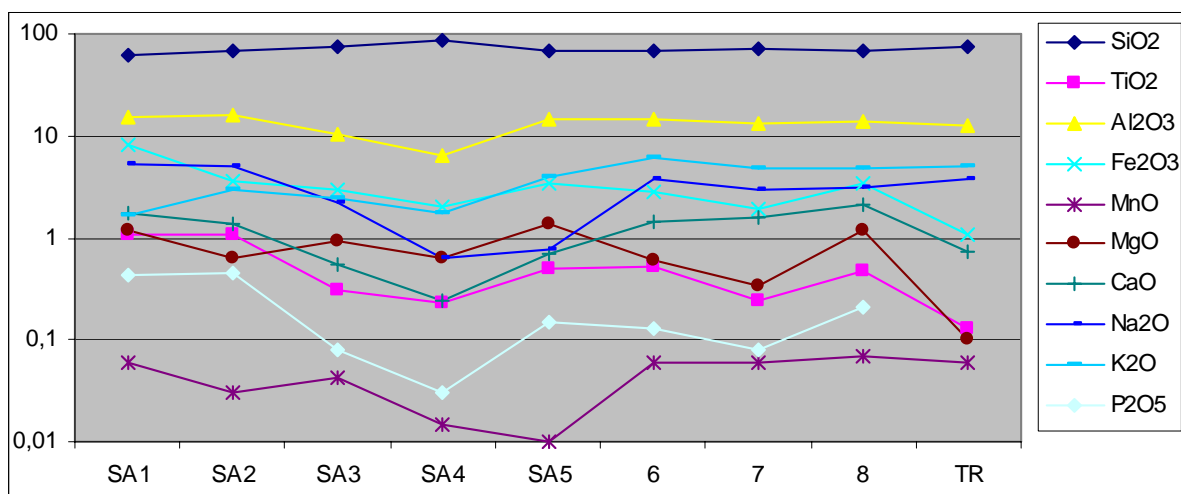
**Figura 17:** Ubicación de las muestras estudiadas en la provincia de Río Negro. 1- Puerto San Antonio. 2- Facundo. 3- Paylemán. 4- Peñas Blancas.



En la tabla 2 se detallan las muestras analizadas, el depósito al que se la asocia y el tipo de roca analizada y en la figura 17 su ubicación. Los análisis químicos se muestran en las tablas 3, 4 y 5.

%	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	6	7	8	TR
SiO <sub>2</sub>	61,53	66,46	76,67	85,60	69,15	67,99	71,80	67,42	76
TiO <sub>2</sub>	1,08	1,08	0,311	0,231	0,50	0,51	0,24	0,47	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,27	15,78	10,59	6,46	14,23	14,71	13,33	14,08	12,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,97	3,67	3,00	1,98	3,38	2,77	1,88	3,50	1,07
MnO	0,06	0,03	0,042	0,015	0,01	0,06	0,06	0,07	0,06
MgO	1,21	0,64	0,91	0,62	1,39	0,60	0,33	1,21	0,10
CaO	1,76	1,37	0,56	0,24	0,69	1,44	1,57	2,08	0,74
Na <sub>2</sub> O	5,20	4,97	2,20	0,63	0,78	3,8	2,96	3,05	3,73
K <sub>2</sub> O	1,65	3,00	2,49	1,72	3,92	6,24	4,69	4,79	5,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	0,46	0,08	0,03	0,15	0,13	0,08	0,21	0,00
LOI	2,96	2,19	2,19	1,76	5,07	1,45	1,25	1,83	
Total	99,12	99,65	98,50	99,27	99,26	99,7	96,19	98,71	

**Tabla 3:** Valores de los análisis de óxidos de elementos mayoritarios de rocas de **Puerto San Antonio** y otras relacionadas a vetas de fluorita en por ciento. Los resultados no se recalcularon a base anhidra. SA1-5: rocas de Puerto San Antonio. 6: Facundo. 7: Paylemán. 8: Peñas Blancas. TR: topaz rhyolites.



**Figura 18:** Variación en la concentración de óxidos de elementos mayoritarios en por ciento en peso en las distintas rocas.

ppm	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	6	7	8	TR
<b>Ba</b>	2260	1322	432	276	445	939	5641	2660	41
<b>Rb</b>	59	117	150	101	200	201	265	216	450
<b>Sr</b>	538	481	66	47	126	215	222	355	20
<b>Cs</b>	6,4	7,9	7,2	28,8	16,7	3,7	6	6,4	56
<b>Ga</b>	0	20	7	2	25	16	nd	nd	
<b>Ta</b>	3	1,1	1	1	2	3	3	2	26
<b>Nb</b>	nd	32	11	6	14	30	nd	nd	120
<b>Hf</b>	13,4	11,4	3,4	2,2	4,2	10,2	5,4	5,5	7
<b>Zr</b>	537	556	110	69	130	435	134	160	126
<b>Y</b>	59	52	17	5	16	48	31	15	
<b>Sc</b>	13	11,2	7,1	5,4	8,6	6,9	3,7	5,3	
<b>Th</b>	18,1	16,8	10,9	6,4	11,6	18	33	21,3	49
<b>U</b>	2,7	3,8	1,5	1,5	2,6	2,3	2,9	3,5	19
<b>V</b>	179	245	89	59	201	26	19	84	
<b>Cr</b>	34	20	21	25	45	8	8	32	
<b>Ni</b>	23	12	16	31	19	4	8	21	
<b>Co</b>	11	8,9	9	7	10	3	3	8	
<b>Cu</b>	22	14	25	14	11	3	7	21	
<b>Pb</b>	19	19	15	5	34	30	13	34	
<b>Zn</b>	147	82	74	52	87	46	33	66	
<b>W</b>	nd	3	6	5	11	nd	4	nd	
<b>Mo</b>	8	nd	5	5	nd	nd	5	8	
<b>Ag</b>	nd	0,7	0,3	0,3	nd	nd	nd	nd	
<b>Au (ppb)</b>	nd	2	5	5	nd	6	nd	nd	
<b>As</b>	52	28	4	7	10	nd	nd	3	
<b>Sb</b>	0,7	0,7	1,3	20,3	2,4	nd	0,3	0,7	
<b>F</b>	115	1000	217	798	nd	1500	11	15	330
<b>S</b>	nd	110	8	13	100	210	nd	nd	
<b>Rb/Sr</b>	0,11	0,24	2,27	2,15	1,59	0,93	1,19	0,61	22,5
<b>Sr/Ba</b>	0,24	0,36	0,15	0,17	0,28	0,23	0,04	0,13	0,49
<b>Th/U</b>	6	4,4	7,2	4,2	4,4	7,8	11	6	2,58

**Tabla 4:** Valores de los análisis de elementos traza en rocas de **Puerto San Antonio** y otras relacionadas a vetas de fluorita en ppm, excepto el Au en ppb.

pm	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	6	7	8
La	112	82,1	21,9	18,4	24,7	106	56,8	38,4
Ce	228	174	48	38	56	212	105	77
Nd	110	79	18	15	25	84	38	45
Sm	18,5	13,1	3,8	2,8	4,1	14	5,2	5,3
Eu	3,7	2,17	0,8	0,6	0,8	2,2	0,9	1,3
Tb	2,2	1,5	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5
Yb	4,4	4,6	2,4	1,2	1,7	4	3,4	1,3
Lu	0,6	0,64	0,36	0,18	0,26	0,5	0,53	0,19
TRT	479,4	357,111	95,76	76,68	93,06	424,2	210,33	170,99
TRL	468,50	348,2	91,7	74,2	89,8	416	205	157,7
TRP	10,9	8,91	4,06	2,48	3,26	8,2	5,33	3,29
TRP+Y	69,9	60,91	21,06	7,48	19,26	56,2	36,33	18,29
(La/Yb) <sub>N</sub>	17,63	12,37	6,32	10,62	10,07	41,02	11,58	20,47
(La/Sm) <sub>N</sub>	3,79	3,93	3,60	4,12	3,78	4,75	6,85	4,54
(Ce/Lu) <sub>N</sub>	15,29	10,94	5,36	8,50	8,66	17,07	7,97	16,3
Eu/Eu*	0,93	0,78	0,93	0,81	0,89	0,77	1,27	0,89

**Tabla 5:** Valores de los elementos de las tierras raras (ETR) en las rocas de **Puerto San Antonio** y otras rocas asociadas a fluoritas.

### Variaciones en los elementos mayoritarios

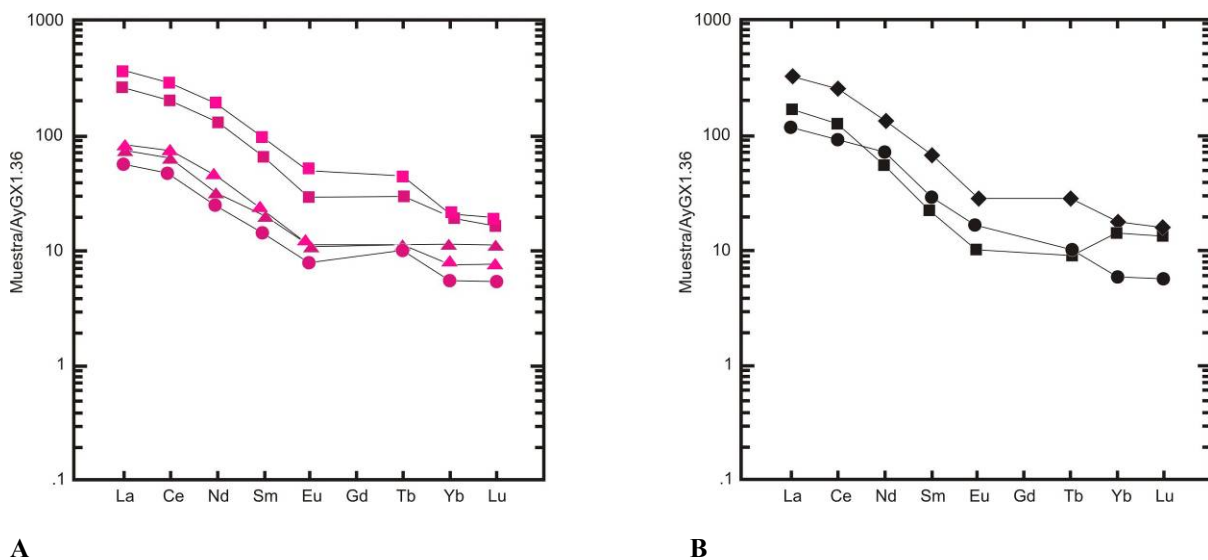
La concentración de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO es similar en las lavas y la toba, las ignimbritas tienen valores más bajos; MgO y MnO se comportan erráticamente, la concentración de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Na<sub>2</sub>O es más alta en las lavas, la del K<sub>2</sub>O es similar en todas las rocas de PSA. Las rocas de Puerto San Antonio comparadas con las *Topaz Rhyolites* (TR) tienen bajo potasio y más alto TiO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Las otras rocas del Complejo Marifil (6, 7 y 8) comparadas con las TR, también son de alta sílice (Figura 18).

### Variaciones en los elementos traza

Los valores de las relaciones Rb/Sr son bajos, varían entre 0,11 en las lavas y 2,27 en las ignimbritas. Tienen valores de Ba alto, entre 10 a 50 veces más altos comparados con las TR, entre las de PSA las lavas tienen valores muy altos y parecidos a los de las otras rocas de

Marifil. Las rocas volcanoclásticas tienen valores menores debido al particionamiento del Ba hacia los feldespatos. Igual comportamiento tiene el Sr, Zr, Y y Nb. Las relaciones Th/U están dentro de las normales para rocas volcánicas. Las rocas de PSA tienen variables y altos contenidos de F, en dos de ellas mayores a los contenidos de las TR.

La distribución de los elementos de tierras raras es similar en todas las rocas (Figura 19 A y B). Las rocas de Pto. San Antonio presentan mayor sumatoria en las facies lávicas. El diagrama de distribución tiene una pendiente negativa desde La a Yb, con un predominio de las tierras raras livianas, con relaciones  $La_N/Yb_N$  que varían entre 17,63 y 12,37 en las lavas y entre 6,32 y 10,62 en las volcanoclásticas. Dentro de las livianas hay un predominio del La. Las anomalías de Eu en las rocas de Pto. San Antonio son débilmente negativas.



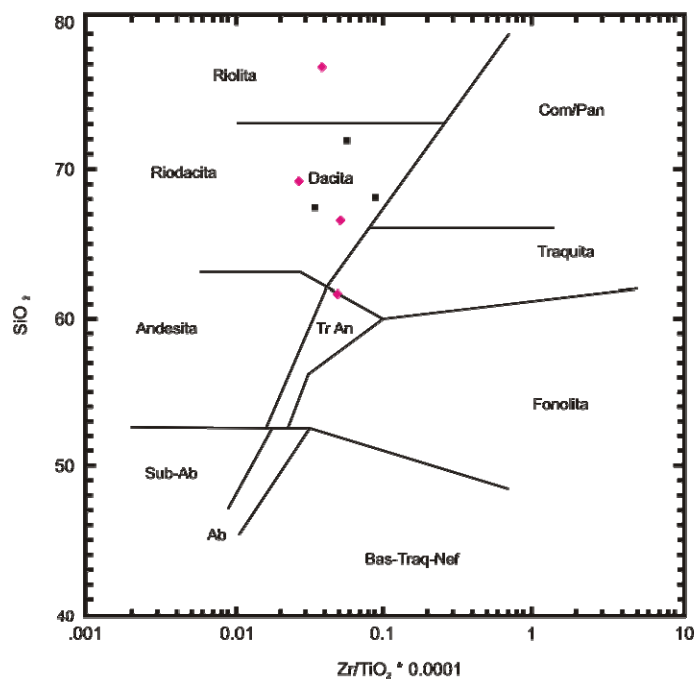
**Figura 19:** Diagramas de distribución de ETR en A) rocas de **Pto San Antonio** (■: lavas, ▲: ignimbritas, ●: toba) y B) rocas del Complejo Marifil (◆, ● y ■)

## Clasificación química de las rocas

En un QAP normativo basado en los análisis químicos la muestra 1, correspondiente a una lava, clasifica como latita y la 2 como riodacita, las ignimbritas (muestras 3 y 4) tienen

composición riolítica pero no entran en la clasificación por tener cuarzo normativo > al 60%, la toba es riolítica.

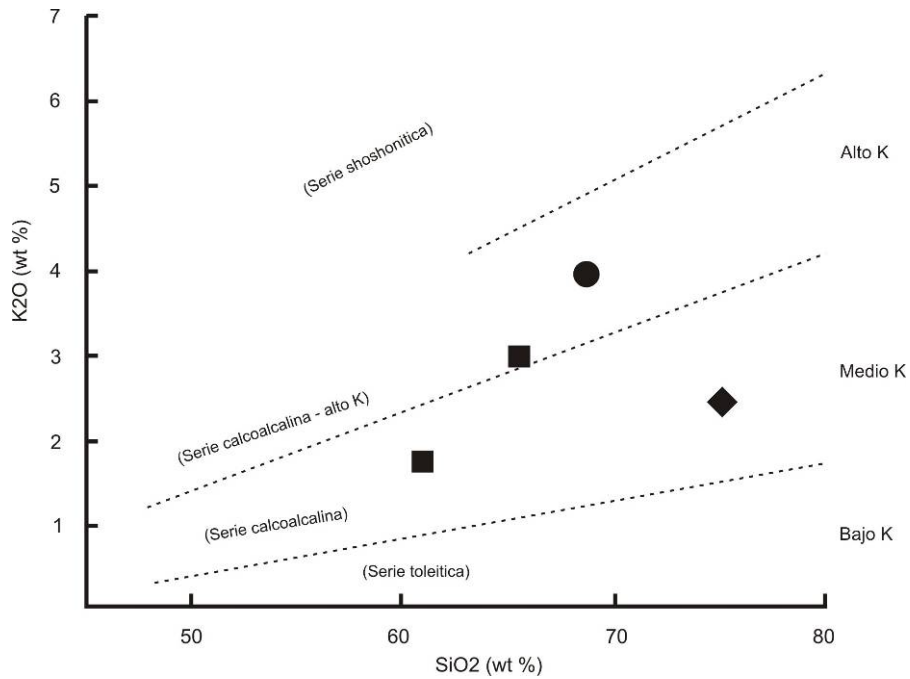
En el diagrama TAS, que considera la suma de álcalis ( $N_2O + K_2O$ ) versus sílice ( $SiO_2$ ) las rocas caen dentro del campo de las riolitas y riodacitas (Le Maitre, 1984). Debido a los altos valores de pérdida por ignición (LOI) se plotearon en el diagrama de Winchester y Floyd (1977) que considera los elementos inmóviles durante los procesos de alteración como Zr e Ti, en la clasificación se obtienen resultados similares excepto una que queda situada en el límite traquita-traquiandesita (Figura 20).



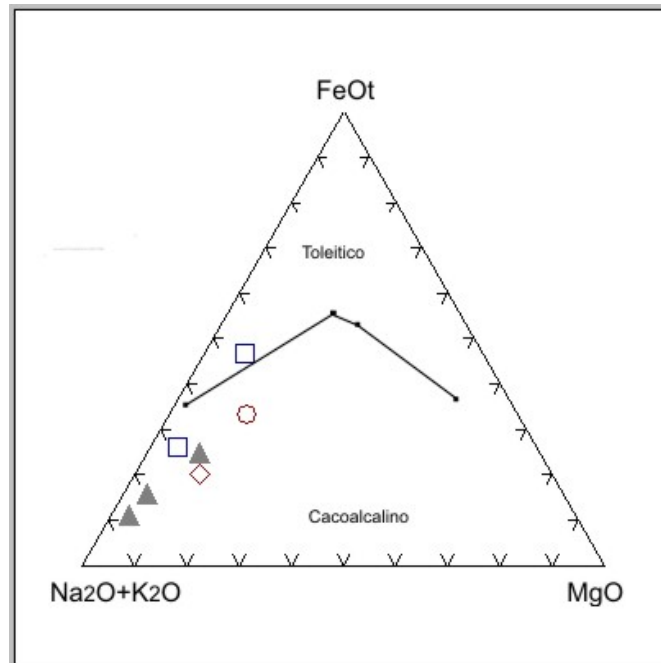
**Figura 20:** Diagrama  $Zr/TiO_2$  vs  $SiO_2$  % en peso (Winchester y Floyd, 1977). Los puntos color rosado indican las rocas de Pto. San Antonio, los negros las demás.

En el diagrama de Irvine y Baragar (1971) donde se relacionan la sumatoria de álcalis versus sílice las rocas se ubican en el campo de las subalcalinas. El diagrama sílice/ $K_2O$  de rocas subalcalinas (Figura 21) indica que las rocas analizadas corresponde a riolitas calcoalcalinas de medio y alto potasio según Le Maitre *et al.* (1989).

En el diagrama AFM utilizado para separar las rocas calcoalcalinas de las toleíticas estas rocas quedan comprendidas en el campo de las calcoalcalinas (Figura 22), una lava y la toba con alto potasio.

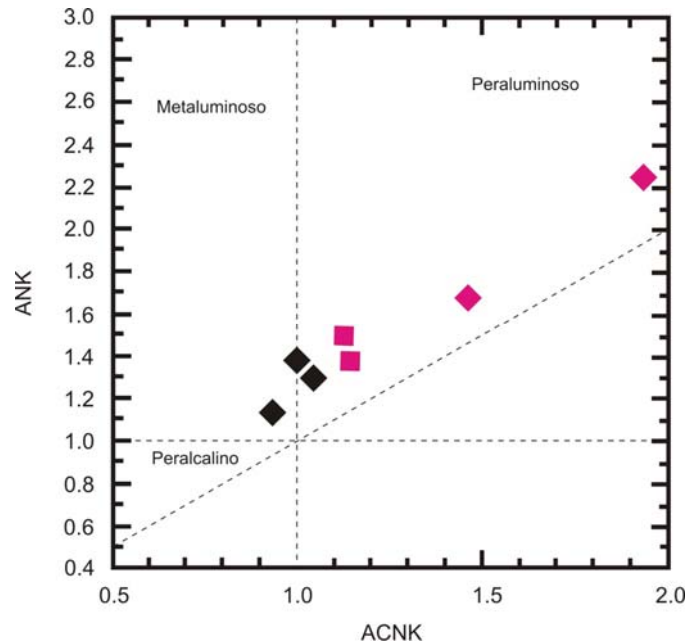


**Figura 21:** subdivisión de la serie subcalcina según Le Maitre *et al.* (1989) y Rickwood (1989); nomenclatura entre paréntesis



**Figura 22:** Diagrama AFM de Irvine y Baragar (1971). □- lavas, ◇- ignimbritas, O- tobas de Pto. San Antonio. ▲- rocas del Complejo Marifil.

Las rocas fueron formadas por magmas peraluminosos (Figura 23). El índice de saturación de alúmina varía entre 1 y 2,25 en las rocas de Puerto San Antonio y entre 0,94 y 1 en las demás rocas (Shand, 1927)



**Figura 23:** Diagrama de relaciones molares de saturación de alúmina de Maniar y Piccoli (1989). ■- Lavas, ◆- ignimbritas de Puerto San Antonio. ◆- Rocas del Complejo Marifil.

## Interpretación

Las rocas de caja de Puerto San Antonio de acuerdo a su geoquímica son de alto flúor y alta sílice. Fueron generadas a partir de magmas de composición riolítica a riodacítica. Sus características son similares a las de otras rocas de la Fm. Marifil confirmando su correlación y pertenencia a este evento. Comparando con la geoquímica de tres ignimbritas del Grupo Bahía Laura (Jovic, 2009), perteneciente a la misma provincia silíceo Chon Aique que la Fm. Marifil, se observa que tienen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_t$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{MnO}$  similares,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2$  mayores y  $\text{K}_2\text{O}$  menor. Entre los elementos traza Ba, Ta, Hf, Zr, Y y Th tienen valores semejantes. Menor cantidad de Rb y mayor de Sr y Nb. Esta diferencia podría deberse a un distinto origen de los magmas.

### 3-3 Geoquímica de la fluorita

#### Introducción

La mayoría de las fluoritas están formadas por un 99 % de  $\text{CaF}_2$ , con una pequeña cantidad de  $\text{SiO}_2$ , Al y Mg debidas a impurezas e inclusiones. Los cationes que sustituyen al Ca son: elementos de tierras raras, Sr e Y principalmente, y menos común Al, Ba, Cd, Mg, Mn, Na, K, U y Th (Deer *et al*, 1998). Además de estos elementos Allen (1952) encontró trazas de Ag, Be, Cu, Fe, Pb, Si y Br, y sugirió la posible sustitución por Ca en la celda. Es menos común la sustitución aniónica aunque algunos autores han sugerido la sustitución de Cl por F. Es muy común encontrar F libre el cual compensa los defectos de la celda cristalina causados por la sustitución de Ca por cationes de mayor tamaño.

Los coeficientes de distribución  $\text{ETR}_{\text{CaF}_2}/\text{ETR}_{\text{solución}}$  son siempre altos, y registran el patrón de tierras raras de las soluciones involucradas proveyendo un indicador utilizable de la geoquímica de las mismas. Los cambios en las proporciones relativas entre las TR individuales responden a estabilidades cambiantes de los complejos fluorurados de TR debidos a variable actividad del flúor en pulsos secuenciales del fluido hidrotermal. Las relaciones Tb/Ca versus Tb/La de un depósito han sido usadas en varios estudios como un indicador del origen de los fluidos hidrotermales a partir del cual precipitaron las fluoritas que pueden quedar comprendidas en tres campos, indicando una fuente pegmatítica, hidrotermal o sedimentaria para las mismas. Las fluoritas que han precipitado temprano desde una solución hidrotermal tienen relaciones Tb/La bajas, mientras que las fluoritas tardías tienen altas relaciones Tb/La, asumiendo que precipitaron desde un solo fluido en un sistema cerrado.

Numerosos autores han realizado estudios referentes al contenido de elementos traza en fluoritas ya sea como elementos menores o como impurezas. Otros estudiaron la estructura de soluciones sólidas  $\text{CaF}_2\text{-ETRF}_3$ ; Goldschmidt (1926) propuso que la entrada de ETR en la



fluorita podría cumplirse por la entrada en la estructura de iones F<sup>-</sup> compensadores adicionales, es decir:  $\text{Ca}^{+2} = \text{ETR}^{+3} + \text{F}^-$ .

Sobre varias muestras de fluorita, Allen (1952) encontró en casi todas Mg, Al, Mn, Sr e Y; algunas contenían materia orgánica, pocas tenían B y Na.

El comportamiento de los elementos de tierras raras (ETR) fue analizado por Kozlova (1957) en numerosos yacimientos de fluorita y determinó que la concentración de esos elementos varía considerablemente y que a pesar de la mayor abundancia de Sm su contenido en fluorita era menor que los contenidos de Eu e Yb.

El contenido de U en fluoritas hidrotermales y pegmatíticas fue estudiado por Baranov (1966), hallando que el mismo varía entre 0,1 y 1 ppm.

La presencia de Si, Al, Fe y Mg en fluoritas naturales fue citada por Brown (1967). Contenidos de Na, K, Sr y Ba en fluoritas fueron hallados por Puzanov y Koplus (1973) que consideraron que el Na y K se encontraban solamente en inclusiones mientras que el Sr y Ba se presentaban en sustituciones isomorfas. Relacionaron un bajo contenido de Sr con la afiliación a un magma granítico. Encontraron relaciones Sr/Ba variables entre 1 y 5,08 en fluoritas de distintas regiones.

Vasil'kova y Kukushkina (1973) observaron que los cristales no irradiados eran incoloros porque los ETR no estaban reducidos. En cristales naturales la posibilidad de reducción está relacionada con la presencia de U, el cual mostraría una correlación negativa con los ETR en la fluorita, la cual tiene entre 3 y 5 % de ETR y por lo tanto no tendría ni U ni ETR<sup>+2</sup>.

La relación entre Sr, Sc y tierras raras livianas (ETRL) fue estudiada por Ganzeyeb y Sotkov (1976) determinando las características del ambiente en el cual se depositaron las fluoritas. Mediante métodos experimentales Marchand *et al.* (1976) determinaron que la relación (ETR)  $\text{CaF}_2$  / (ETR) solución es siempre muy alta y más para los ETR pesadas que

para las livianas, siempre que las soluciones no tuvieran complejantes importantes en el fraccionamiento de los lantánidos, tales como los carbonáticos. Sostienen además que el espectro de los ETR en las soluciones es heredado de la roca fuente. Utilizaron la relación Sm/Ce para discriminar rocas relacionadas a distintas mineralizaciones fluoríticas sucesivas: la formación blanca asociada a rocas básicas e intermedias, la formación verde asociada a rocas más alcalinas como riolitas y la fluorita tardía producto de recrystalización de la blanca.

Aliotta (1986, 1989) estudió los contenidos de Mn, Ba, Na y K en fluoritas e inclusiones fluidas en las fluoritas del Macizo Nordpatagónico. Concluyó que los valores de Mn y Ba en las fluoritas no guardan razón con su presencia cuantitativa en los fluidos sino que se deben a otras causas como características locales del fluido o del ambiente de depositación; mientras que el Ba y K tienden a concentrarse en la fase sólida, el Na y K forman parte de la estructura de la fluorita además de encontrarse en las inclusiones.

Entre las trazas, los elementos de las tierras raras (ETR) se particionan fácilmente en la fluorita y en algunos estudios han sido utilizados datos de ETR para extraer conclusiones sobre la génesis de un o varios depósitos (Schneider *et al.*, 1975, 1977; Möller *et al.*, 1976; Barbieri *et al.*, 1983; Möller y Mortiani, 1983; Jebrak *et al.*, 1985; Constantonopoulos, 1988).

Strong *et al.* (1984) encuentra que hay variación de las proporciones relativas de TR según el grano de las fluoritas; en las más gruesas, de crecimiento más lento, hay una disminución de ETR en las zonas de crecimiento.

Bau y Dulski (1995) hallaron correlación negativa Y/La en los fluidos responsables de la depositación de fluorita. Encontraron que el rango de variación de Y era muy pequeño, contrariamente al del La, lo explicaron por procesos posdepositación involucrando pérdida parcial de una fase separada rica en ETR livianas. Varios autores utilizaron las relaciones Tb/La para obtener información acerca de la paragénesis en un depósito (Schneider *et al.*, 1975; Möller *et al.*, 1976; Ekambaran *et al.*, 1986 y Hill *et al.*, 2000).

Eppinger y Closs (1990) y Hill *et al.* (2000) hallaron que el comportamiento de los elementos traza y las relaciones entre ellos varían sistemáticamente en la fluorita con el tipo de mineralización asociada y podría utilizarse como herramienta de exploración para la búsqueda de metales preciosos.

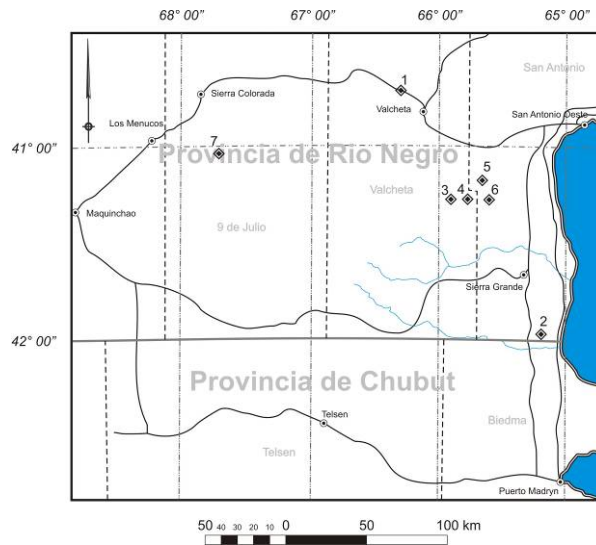
## Resultados

M	Textura	Color	Depósito	Roca de caja	Tipo de depósito	Estadio Mineralización		
1	Columnar bandeada	verde-amarilla-lila	1- Puerto San Antonio	tobas, areniscas tobáceas, ignimbritas	veta	2	Cd-Op-Qz- Ba	
2	Fibrosa, bandeada	lila-verde-amarilla				2		
3	Fibrosa dura	Ámbar				3	Ca-Qz-Cd- Op	
4	Columnar bandeada	violeta-transparente				3		
5	Fibrosa deleznable	verde claro				5		
6	porcelana	lila claro				6	Cd-Qz-Ad	
7	Granular media	verde oscuro a violeta	Facundo	Pórfido granítico			Cd-Qz	
8	Granular gruesa	verde transparente	Guillermito	metamorfita-riolita			Hub-Cal-Cd-Qz	
9	Granular gruesa	verde claro						
10	Granular gruesa	lila a incolora	María Teresa	metamorfita-granito			Ga	
11	Granular gruesa	verde claro						
12	Granular gruesa	verde oscuro	La Palita	granito			Cd-Qz	
13	Granular media	ambar lila a violeta	María Isabel Este	Pórfido granítico			Cd-Qz	
14	Granular media	violeta	María Isabel Oeste	Pórfido granítico			Qz	
15	Granular media	lila	Mina Gonzalito	metamorfita				
16	Granular media	verde claro	Fluba	granito			Baritina	

**Tabla 6:** Características de las fluoritas analizadas de Puerto San Antonio y otras usadas para comparación. **M-**muestras.

La ubicación de las muestras analizadas, sus texturas, colores y paragénesis se detallan en la

figura 24 y la tabla 6.



**Figura 24:** Mapa de ubicación de las muestras de fluorita. 1- Puerto San Antonio. 2- Facundo, María Isabel Este, María Isabel Oeste. 3- Guillermito. 4- María Teresa. 5- La Palita. 6- Gonzalito. 7- Fluba.

En las tablas 7, 8, 9, 10, 11 y 12 que siguen se muestran los análisis químicos de elementos mayoritarios, elementos traza y elementos de tierras raras de fluoritas de Puerto San Antonio (1 a 6) y de otros yacimientos de fluorita (7 a 16).

%	1	2	3	4	5	6
<b>SiO<sub>2</sub></b>	9,51	1,21	1,31	0,41	3,06	37,44
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	0,13	0,07	0,06	0,31	0,34
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,07	0,05	0,54	0,09	0,28	1,03
<b>MnO</b>	0,03	nd	nd	nd	nd	0,01
<b>MgO</b>	nd	0,06	nd	nd	0,04	0,05
<b>CaO</b>	64,91	69,80	71,97	71,61	68,69	42,40
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,01	0,04	0,03	0,01	0,03	0,06
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,01	nd	0,02	nd	0,05	0,05
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,03	0,01	0,01	nd	0,02	nd
<b>LOI</b>	4,97	2,21	0,86	0,06	2,39	3,76
<b>Total</b>	79,74	73,51	74,81	72,24	74,87	85,14

**Tabla 7:** Óxidos de elementos mayoritarios en fluoritas de **Puerto San Antonio**, las muestras 1 y 2 pertenecen al estadio 2, las 3 y 4 al estadio 3, la 5 al estadio 5 y la 6 al estadio 6.

%	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,37	1,89	1,23	1,36	1,2	11,9	1,2	2,94	1,58	7,74
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,12	0,08	0,07	0,06	0,05	0,22	0,12	0,08	0,1	0,04
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,08	0,24	0,2	0,29	0,18	0,43	0,08	0,09	0,12	0,3
<b>MnO</b>	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	nd
<b>MgO</b>	0,02	0,02	0,02	0,01	nd	0,03	0,02	nd	0,03	0,01
<b>CaO</b>	70,74	69,74	69,95	70,33	72,14	62,39	70,05	69,15	70,34	65,06
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,03	0,01	0,01	nd	0,02	0,03	0,02	0,03	0,05	0,04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,02	nd	0,03	nd	0,02	0,05	nd	nd	nd	nd
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
<b>LOI</b>	0,82	0,73	0,62	1,74	0,74	2,83	0,83	0,92	0,85	3,22

**Tabla 8:** Óxidos de elementos mayoritarios en fluoritas del **Macizo Nordpatagónico**; los análisis son propios. En la tabla 6 se detallan los yacimientos a los cuales pertenecen.

ppm	1	2	3	4	5	6
<b>Ba</b>	35	7	6	31	38	1060
<b>Rb</b>	nd	3	3	nd	nd	nd
<b>Sr</b>	160	164	162	156	190	121
<b>Cs</b>	nd	nd	nd	nd	nd	0,8
<b>Nb</b>	nd	6	nd	nd	nd	nd
<b>Zr</b>	nd	nd	3	2	5	5
<b>Y</b>	5,53	9,11	5,06	5,02	47,45	19,18
<b>Sc</b>	0,8	0,1	0,2	0,2	0,6	0,2
<b>Th</b>	nd	nd	0,1	nd	nd	nd
<b>U</b>	2,3	0,6	0,2	0,6	1,2	5,3
<b>V</b>	10	nd	nd	2	5	18
<b>Cr</b>	5	nd	3,4	8	6	14
<b>Ni</b>	2	2	3	2	2	12
<b>Cu</b>	4	2	5	5	6	11
<b>Mo</b>	nd	nd	nd	nd	nd	6
<b>Pb</b>	nd	7	nd	nd	18	nd
<b>Zn</b>	7	2	10	10	98	1
<b>W</b>	850	nd	4	53	310	nd
<b>Ag</b>	0,3	0,4	nd	0,3	0,3	nd
<b>Au(ppb)</b>	9	nd	26	nd	9	nd

ppm	1	2	3	4	5	6
As	nd	2	nd	nd	5	nd
Sb	nd	nd	0,1	nd	0,3	0,3
Be	3	3	4	3	5	5
B	5,2	nd	nd	3,2	3,7	nd
F	nd	nd	479870	nd	nd	nd
S	nd	605	640	nd	nd	nd

**Tabla 9:** Valores de los análisis de elementos traza en fluoritas de **Puerto San Antonio**, las muestras 1 y 2 pertenecen al estadio 2, las 3 y 4 al estadio 3, la 5 al estadio 5 y la 6 al estadio 6.

ppm	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ba	5	107	39	45	9	79	22	5	22	9
Rb	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	nd
Sr	139	28	60	64	50	39	112	116	86	68
Cs	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nb	3	nd	nd	nd	nd	nd	9	8	6	nd
Zr	7	1	nd	nd	3	2	nd	3	6	5
Y	83	115	233	129	216	29	59	5	14	15
Sc	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1
Th	nd	0,6	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	0,2	nd
U	nd	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,7	nd	nd	nd
V	nd	nd	2	nd	nd	2	nd	nd	nd	nd
Cr	nd	nd	nd	nd	2,2	4	7	nd	43,8	11
Ni	2	3	2	2	2	3	nd	2	2	2
Co	nd	nd	nd	1,5	0,7	nd	0,7	nd	1	nd
Cu	2	5	4	9	6	3	2	2	8	2
Mo	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	7	nd	nd	12397	916	nd	10	6	43	8
Zn	2	1	1	15	12	1	2	2	30	2
W	nd	5	nd	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd

ppm	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ag	0,9	0,5	0,8	0,7	nd	0,5	0,8	0,9	0,8	0,6
Au (ppb)	nd	nd	nd	6	nd	nd	3	6	65	nd
As	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	nd	1	nd
Sb	nd	nd	nd	1,6	nd	nd	nd	nd	0,2	nd
Be	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	1
B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	48%	48%	489870	489870	43%	82000	nd	>99999	>99999
S	nd	nd	nd	465	50	nd	nd	nd	nd	nd

**Tabla 10:** Valores de los análisis de elementos traza en fluoritas del **Macizo Nordpatagónico**. En la tabla 6 se detallan los yacimientos a los cuales pertenecen.

ppm	1	2	3	4	5	6
La	6,74	11,24	6,9	8,43	14,76	11,13
Ce	9,95	16,2	9,12	12,05	28,88	16,53
Nd	5,53	6,07	4,05	5,02	13,41	7,51
Sm	0,56	1,32	0,41	0,6	3,2	1,05
Eu	0,22	0,4	0,19	0,2	1,13	0,3
Gd	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	3,71	<0,50
Tb	<0,5	<0,5	0,1	<0,5	0,93	<0,5
Yb	0,33	0,51	0,14	0,1	1,65	0,45
Lu	0,06	0,05	0,02	0,05	0,19	0,07
TRT	24,51	36,3	20,93	27,45	67,86	37,79
TRL	22,78	34,83	20,48	26,1	60,25	36,22
TRP	1,73	1,47	0,45	1,35	7,61	1,57
TRP+Y	7,26	10,58	25,92	6,47	55,06	56,97
Ca%	51,26	49,89	51,44	51,18	49,09	48,43
Tb/Ca	$1.10^{-6}$	$1.10^{-6}$	$1,94.10^{-6}$	$0,97.10^{-6}$	$1,83.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$
Tb/La	0,082	0,045	0,073	0,06	0,063	0,068
(La/Yb) <sub>N</sub>	14,06	15,4	33,84	52,78	6,2	17,05
(La/Sm) <sub>N</sub>	7,65	5,35	10,66	8,78	2,89	6,63
(Ce/Lu) <sub>N</sub>	7,22	12,84	18	9,62	6,27	8,82
Eu/Eu*	1,15	1,05	1,26	1,25	1,07	0,95
Ce/Ce*	0,93	1,08	0,96	1,03	1,07	1,02

**Tabla 11:** Elementos de las tierras raras (ETR) en fluoritas de **Puerto San Antonio**, las muestras 1 y 2 pertenecen al estadio 2, las 3 y 4 al estadio 3, la 5 al estadio 5 y la 6 al estadio 6.

Muestra	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
La	9,60	11,70	18	5,50	5,70	9,65	11,30	7,60	2,60	17,34
Ce	26	29	47	15	17	26,11	26	13	6	44,44
Nd	11	16	26	10	17	10,22	12	5	4	21,68
Sm	3,50	4,60	7,60	3,66	3,28	2,84	3,09	1	1,12	3,68
Eu	1	2	3,60	1,87	0,67	0,57	0,76	0,30	0,75	1,08
Gd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Tb	1,20	1,80	3,70	1,50	0,60	0,68	0,80	0,50	0,40	0,54
Yb	6,1	5,10	12,80	5,93	1,43	2,38	2,96	0,80	1,77	0,43
Lu	0,79	0,63	1,57	0,88	0,22	0,35	0,40	0,10	0,23	0,05
TRT	59,19	70,83	120,27	44,34	45,9	52,50	57,31	28,30	16,87	89,24
TRL	50,10	61,30	98,6	34,16	42,98	48,52	52,39	26,60	13,72	87,14
TRP	9,09	9,53	21,67	10,18	2,92	3,98	4,92	1,70	3,15	2,10
TRP+Y	92,09	124,53	254,67	139,18	218,92	36,90	63,92	6,70	17,15	17,10
Ca%	51,25	49,83	49,99	50,26	53,07	50,04	51,68	52,32	53,12	50,39
Tb/Ca	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$
Tb/La	0,125	0,15	0,21	0,27	0,11	0,07	0,07	0,07	0,15	0,03
(La/Yb) <sub>N</sub>	1,1	1,59	0,97	0,64	2,76	2,8	2,64	6,58	1,02	28,6
(La/Sm) <sub>N</sub>	1,72	1,59	1,48	0,94	1,09	1,74	2,29	4,76	1,45	3,04
(Ce/Lu) <sub>N</sub>	1,32	1,85	1,20	0,69	3,11	2,99	2,62	5,23	1,05	32,89
Eu/Eu*	0,59	0,82	0,75	0,93	0,65	0,54	0,62	0,47	1,35	1,06
Ce/Ce*	1,44	1,2	1,22	1,1	0,87	1,50	1,28	1,18	1,04	0,86

**Tabla 12:** Valores de los análisis de elementos de las tierras raras en fluoritas del **Macizo Nordpatagónico**. En la tabla 6 se detallan los yacimientos a los cuales pertenecen.

La proporción de óxidos de elementos mayoritarios en las muestras de PSA es muy variable. La sílice forma una fase mineral independiente como cuarzo de grano muy fino, imposible de separar de la fluorita, los otros óxidos se encuentran en pequeñas cantidades inferiores al 1%. La alúmina varía entre 200 y 1300 ppm. El MnO es menor a 300 ppm y el MgO menor a 600 ppm, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy variable, entre 500 y 5400 ppm. La fluorita porcelana tiene 1,03% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el cual debe formar una fase independiente como óxido de



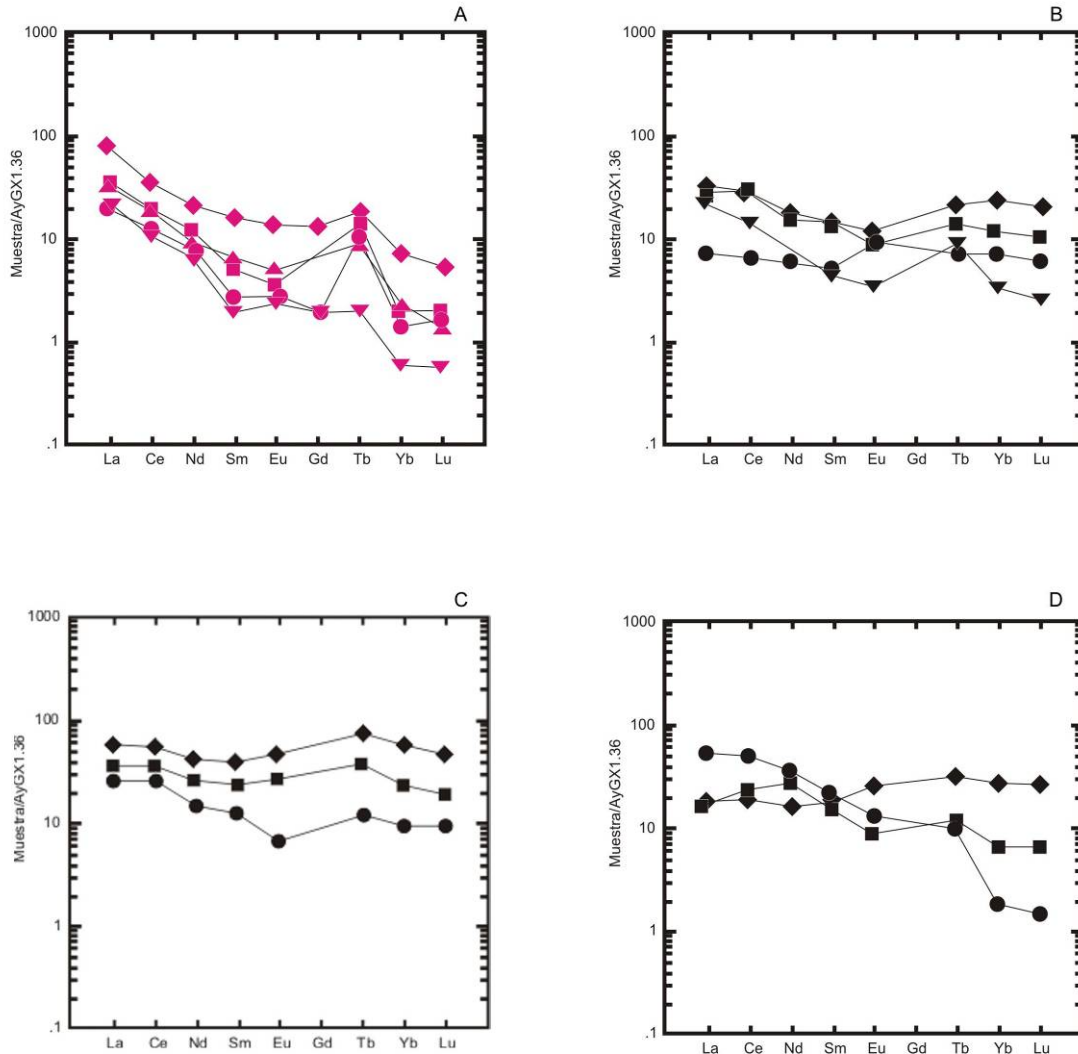
Fe. El  $\text{Na}_2\text{O}$  está entre 100 y 600 ppm y el  $\text{K}_2\text{O}$  entre 100 y 500 ppm. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  es variable y menor a las 300 ppm. Las fluoritas del Macizo Nordpatagónico tienen óxidos similares a las de PSA. La sustitución química en las fluoritas de PSA es mínima, en el rango de ppm (Tablas 8 y 9).

El Ba se encuentra como impureza en la fluorita y no como baritina ya que no hay correlación positiva entre S y Ba. En PSA los valores varían entre 6 y 1060 ppm. El Sr es alto en PSA; varía entre 121 y 190 ppm. Los valores de U son altos de acuerdo a lo determinado en otros yacimientos de USA y Rusia, (Cambell *et al.*, 2000) y se correlaciona con el V. En México hay yacimientos con valores de U entre 4,7 y 68,7 ppm de edad Cenozoica (Pi *et al.*, 2005). En las muestras 10f y 11f el Pb representa, posiblemente, una fase mineral independiente como galena no observable microscópicamente.

Los diagramas de ETR se analizan observando la pendiente general del diagrama, el comportamiento del Eu y del Ce. Para cuantificar la pendiente utilizamos la relación  $(\text{La})_n / (\text{Yb})_n$ , números mayores que 1 indican enriquecimiento en TRL. En la figura 26 se observan los diagramas de ETR normalizados a condritas para todas las fluoritas, los de PSA (Fig. 26 a) tienen diferente concentración de tierras raras pero son paralelos indicando igual particionamiento. La distribución decrece desde los ETRL (La a Sm) a los ETRP (Eu a Lu) con un enriquecimiento relativo en Tb a los demás ETRP.

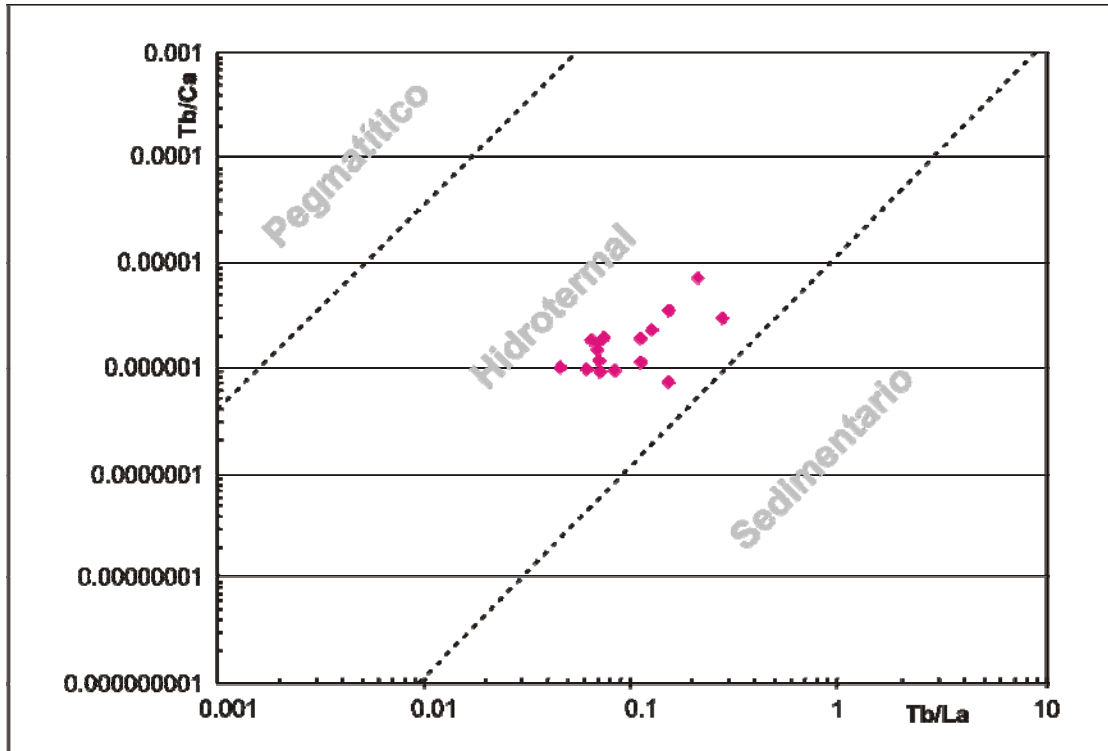
Las relaciones entre ETRL y ETRP varían entre 6,2 y 52,78 indicando un alto factor de partición a favor de las livianas y dentro de las livianas hay preferencia por el La indicado por la relación  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  que varía entre 2,89-10,66. Las distribuciones de la ETR son típicas de fluoritas relacionadas a magmas félsicos.

Todas las fluoritas presentan espectros de distribución de TR similares a las aguas de los ríos, o sea aguas cercanas a superficie (Figura 25 a, b, c y d).



**Figura 25:** Diagramas de distribución de ETR normalizados a condritas. a) fluoritas de **Puerto San Antonio**, muestras ●1, ▲2, ▼3, ▲4, ◆5, ■6; b) muestras ●7, ▼8, ◆9, ■10; c) muestras ●11, ■12, ◆13 y d) muestras ■14, ◆15, ●16.

Las fluoritas analizadas quedan comprendidas dentro del campo hidrotermal; las de Puerto San Antonio se agrupan juntas dentro de un pequeño rango Tb/Ca -Tb/La. Al volcar los valores de la relaciones log Tb/Ca contra log Tb/La (Figura 26) en los diagramas de Möller y Morteani (1983), se observa que las fluoritas de PSA se ubican dentro del campo hidrotermal, con relaciones Tb/Ca variables, no muy altas.



**Figura 26:** Relaciones  $(Tb/Ca) / (Tb/La)$  en fluoritas sobre variograma de Möller y Morteani (1983).

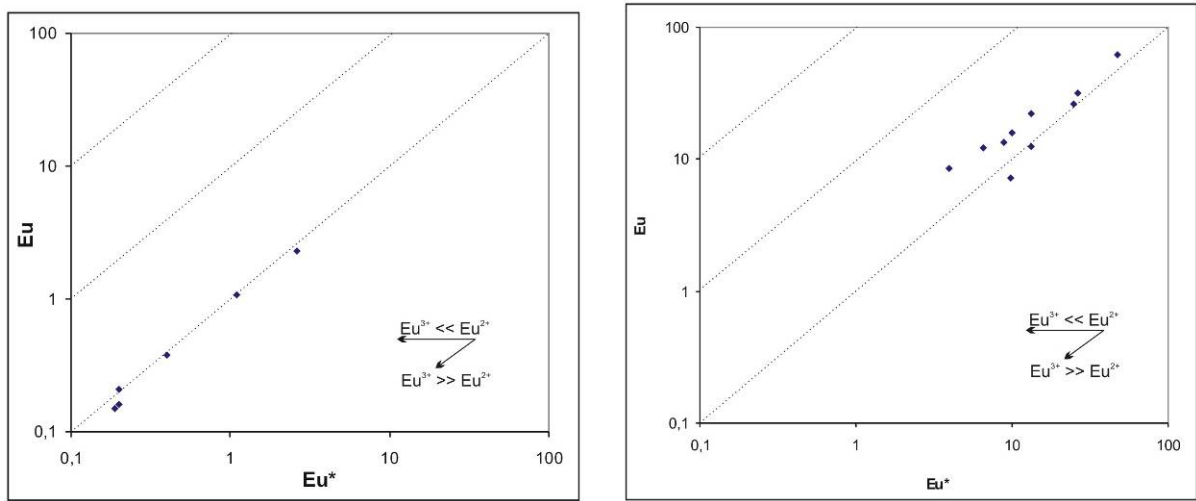
El comportamiento del europio es expresado como anomalía de Eu, su magnitud es expresada por la diferencia con 1, mayor que 1 es anomalía positiva y menor que 1 es anomalía negativa. Para el Ce es lo mismo, la anomalía de Ce,  $(Ce/Ce^*)_N$ , se obtiene por interpolación entre  $(La)_N$  y  $(Nd)_N$ .

En los gráficos donde se expresa la relación  $Eu/Eu^*$  (Figuras 27 a y b), se observa que los valores  $Eu_N$  contra  $Eu^*_N$ , se encuentran cerca de la diagonal 1, son bajos y se distribuyen a lo largo de la diagonal, indicando relaciones constantes de  $Eu^{2+}$  y  $Eu^{3+}$ .

El tamaño de la anomalía de Eu en las fluoritas puede ser causado por tres factores: 1) la relación  $Eu/Eu^*$  en los fluidos hidrotermales, 2) la abundancia relativa de sitios adecuados para la sustitución por Eu en la estructura cristalina y 3) las anomalías inherentes al fluido.

La distribución de los valores de  $Eu^*$  indica variables cantidades de sustitución de  $Eu^{3+}$  entre las muestras de fluorita y los fluidos por mecanismos de sustitución. La cristalización desde fluidos hidrotermales oxidantes produce una distribución diagonal con una pendiente +1, la cristalización en un medio reductor produce una distribución horizontal

porque la incorporación de  $\text{Eu}^{2+}$  produce un desacople desde los trivalentes Sm y Gd.



A

B

**Figura 27:** Relaciones  $\text{Eu}_N/\text{Eu}^*$  en fluoritas de **Puerto San Antonio** (A) y del **Macizo Nordpatagónico** (B).

Las muestras analizadas quedan cercanas a la constante  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1$ , a lo largo de la pendiente +1, lo que significa que han cristalizado desde fluidos relativamente oxidantes, pero con pequeñas anomalías inherentes al mismo. (Ghaderi *et al.*, 1999). Las pequeñas diferencias, positivas o negativas, en las anomalías pueden ser atribuidas a mayor o menor intensidad en la alteración de los feldespatos de la roca de caja (Constantonupoulos, 1988).

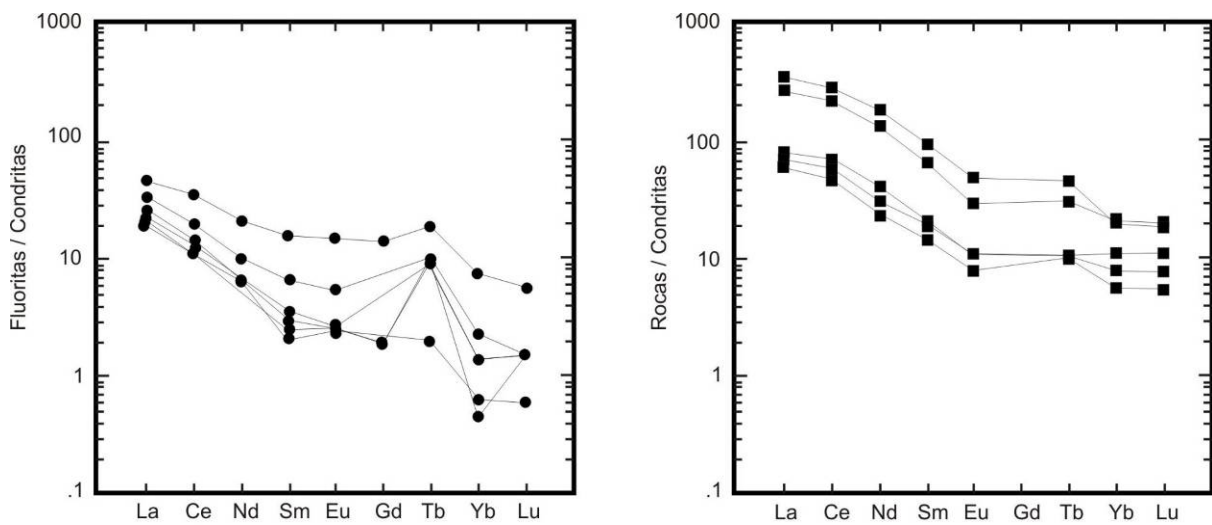
Las anomalías de Ce son variables pero cercanas a 1, ligeramente positivas o negativas, entre 0,93-1,08 las de PSA y 1,04-1,44 las demás, indicando que las fluoritas se formaron desde fluidos débilmente oxidantes.

### Relación entre fluorita y roca de caja

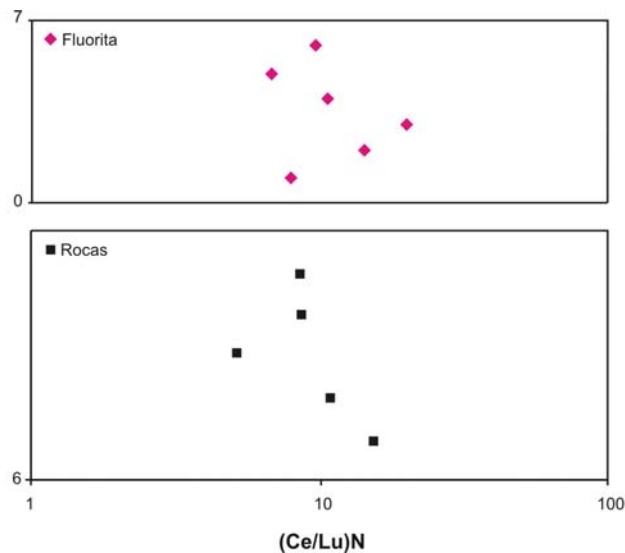
Las relaciones  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  son poco variables tanto en las fluoritas como en la roca de caja.

Los diagramas de distribución de ETR normalizados a condritas son casi paralelos en fluoritas y rocas. La distribución decrece desde los ETRL (La a Sm) a los ETRP (Eu a Lu) con un enriquecimiento en Tb relativo a los demás ETRP (Figura 28).

Comparando las relaciones  $(Ce/Lu)_N$  en las fluoritas y rocas se puede decir que los fluidos a partir de los cuales cristalizaron las fluoritas tienen la misma fuente que las rocas de caja (Figura 29). Si bien no es posible atribuir el fluido a una roca específica porque el particionamiento fluido-roca para los ETR es incierto, podemos pensar que están vinculadas genéticamente a las rocas de la Formación Marifil.



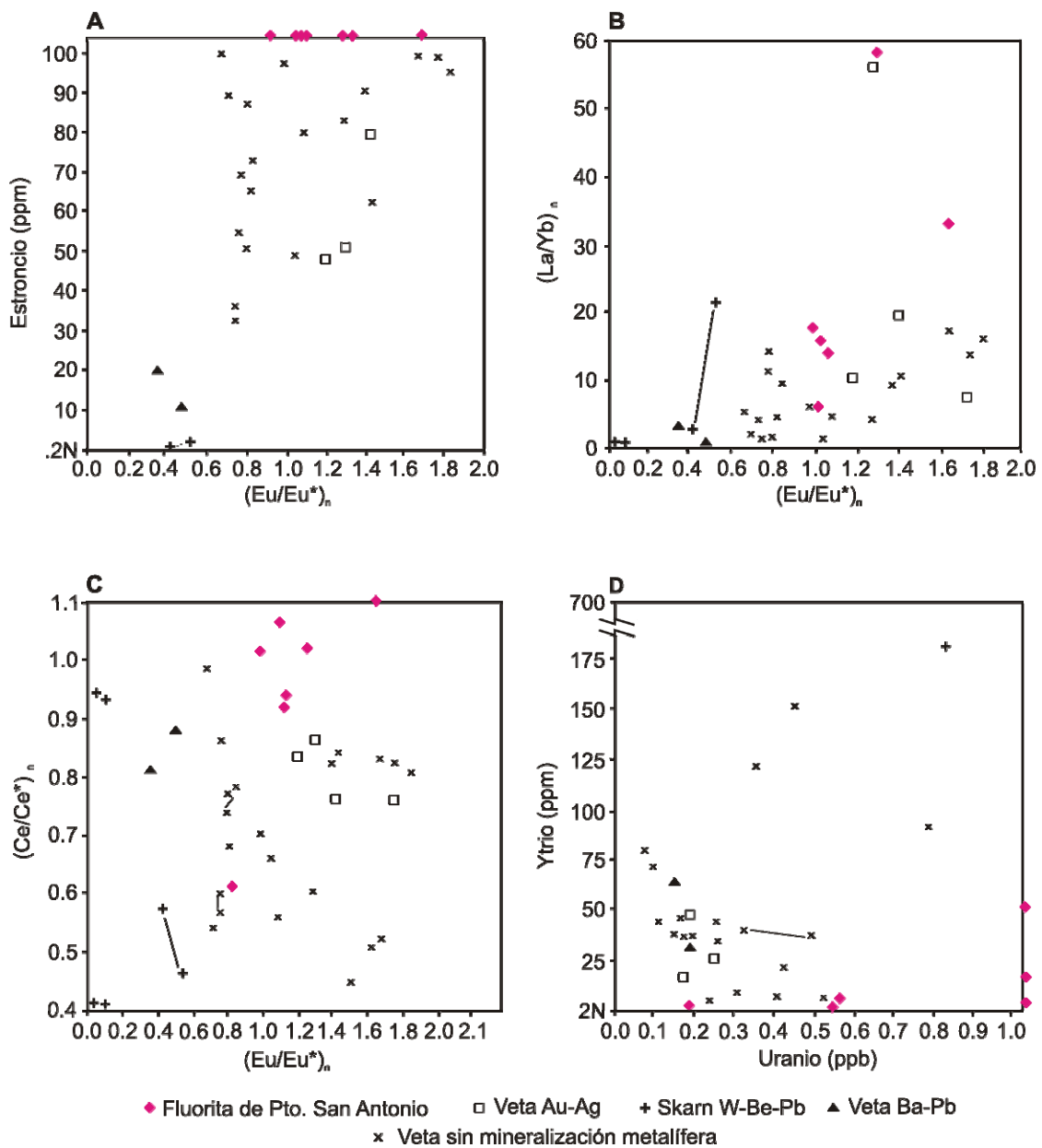
**Figura 28:** ETR normalizados a condritas en fluoritas (●) y rocas de caja (■)



**Figura 29:** Relaciones  $(Ce/Lu)_N$  en fluoritas y rocas de caja de **Puerto San Atonio**.

### Relación entre distintos elementos traza

A partir del comportamiento de elementos traza como Sr, Sc, Y, U y elementos de las tierras raras (ETR) se analizaron las características geoquímicas de la depositación de fluoritas pertenecientes a diferentes estadios de la mineralización. Las relaciones entre estos elementos se utilizarán para determinar la relación entre mineralización/ roca de caja y entre fluorita / yacimientos metalíferos asociados.



**Figura 30:** A- Diagrama de Sr contra anomalías de Eu. B: Diagrama de  $(La/Yb)_n$  contra anomalías de Eu. C- Diagrama de anomalías de Ce contra anomalías de Eu. D- Diagrama de Y contra U. Modificado de Eppinger and Closs (1990). Las muestras de Pto. San Antonio se presentan en color rosado.

En el diagrama Sr versus Eu/Eu\* (Figura 30 a) observamos que las fluoritas de San Antonio tienen valores de Sr muy altos y anomalías de Eu negativas y positivas cercanas a 1.

La relación entre anomalía de Eu,  $(Eu/Eu^*)_N$  y la pendiente de la curva,  $(La/Yb)_N$ , se observa en la figura 30 b, todas las fluoritas tienen una pendiente positiva y una amplia variación en la relación  $(La/Yb)_N$ . En cuanto a la relación entre anomalía de Ce,  $(Ce/Ce^*)_n$  y anomalía de Eu,  $(Eu/Eu^*)_N$ , exhiben una amplia variación en las anomalías de Ce, no comparables con las otras fluoritas analizadas. (Figura 30 c)

La relación Y/U (Figura 30 d) nos muestra que tienen baja concentración de Y con valores que varían entre 5 y 46 ppm y valores muy dispersos para U con concentraciones entre 0,2 y 5,3 ppm, similares a los de la roca de caja.

El grado de enriquecimiento de las fluoritas en La o Sr da evidencia de la alcalinidad del medio, los valores de Sc son muy bajos en todas las fluoritas y la falta de correlación de éste con ETR y dentro de estas con el Eu no permite usarlo como indicador geoquímico de origen. La baja cantidad de ETR y la preponderancia de ETRL indican un estadio temprano de cristalización, similar a la de fluoritas hidrotermales analizadas por Ganzeyeb y Sotskob, (1976).

Las relaciones Eu/Eu\* son poco variables, cuando se compara con el comportamiento de la relación La/Yb, se observa que hay un aumento en ETRL, desde la muestra 1 a la 6, con un aumento relativo de ETRP en el quinto estadio producto de recristalización o de la cristalización desde un fluido en una etapa tardía de evolución del sistema. (Strong *et al.*, 1984).

El alto contenido de Sr está relacionado a la alta concentración de este elemento en la roca de caja y a un alto factor de particionamiento hacia el fluido debido a la destrucción de los feldespatos por los fluidos hidrotermales.

Dado que la fluorita es un mineral que se asocia con depósitos minerales relacionados a distintos ambientes, Eppinger y Closs (1990) y Hill *et al.* (2000), utilizaron relaciones entre algunos elementos traza en fluoritas aparentemente estériles, otras asociadas a vetas de Au-Ag, W-Be-Fe y a vetas de Ba-Pb. Se compararon las fluoritas de Puerto San Antonio con lo hallado por estos autores y se observó que la relación  $Sr/(Eu/Eu^*)_N$  y las relaciones entre las anomalías de Ce y Eu no permiten relacionarlas a otros depósitos. La relación entre la pendiente de la curva,  $(La/Yb)_N$  y la anomalía de Eu,  $(Eu/Eu^*)$ , es similar a la de las fluoritas relacionadas a vetas de Au-Ag. En cuanto a la relación Y/U, tres de las muestras tienen valores cercanos con las asociadas a vetas de Au-Ag.

### **Interpretación**

El grado de enriquecimiento de las fluoritas en La o Sr nos dan una evidencia de la alcalinidad del medio, los valores de Sc son muy bajos en todas las fluoritas y la falta de correlación de éste con ETR y dentro de estas con el Eu no permite usarlo como indicador geoquímico de origen. La baja cantidad de ETR y la preponderancia de ETRL indican un estadio temprano de cristalización, similar a la de fluoritas hidrotermales analizadas por Ganzeyeb y Sotskob, (1976).

La alteración de los feldespatos de la roca de caja por los fluidos hidrotermales enriqueció el fluido en estroncio.

La similitud entre la forma de los diagramas de ETR en fluoritas y rocas de caja nos indica que están vinculadas genéticamente.

El contenido de ETR mucho menor en la fluorita que en las rocas indica la depositación desde un fluido en las primeras etapas de evolución con poca relación agua / roca.

Las fluoritas de Puerto San Antonio tienen anomalías de Eu y Ce cercanas a 1, las de Eu con una distribución diagonal a lo largo de la pendiente +1 indican cristalización desde



fluidos hidrotermales relativamente oxidantes pero con pequeñas anomalías inherentes al mismo (Ghaderi *et al*, 1999). Las relaciones  $(La/Yb)_N$  variables y mayores que 1 inducen a pensar que los fluidos mineralizantes eran fluorurados con una concentración de flúor menor a  $10^{-3}$  M de acuerdo a lo expresado por Strong *et al.* (1984). Los contenidos variables de Sr, Ba, Y, U y  $(La/Yb)_N$  son similares a las de fluoritas asociadas a vetas epitermales de Au-Ag.

### 3-4 Geoquímica de la calcita

#### Introducción

La composición de la calcita es por lo general cercana a  $\text{CaCO}_3$  puro, a pesar que hay algunos cationes divalentes que pueden reemplazar al Ca. La sustitución más común es por Mg dando lugar a calcitas magnesianas. También el Ca puede ser sustituido por  $\text{Fe}^{2+}$  hasta alcanzar 10 moles por ciento y pequeñas cantidades de Sr.

Las calcitas hidrotermales debido a la diferente composición de los fluidos hidrotermales están usualmente empobrecidas en Mg, Sr, Na, Ba y enriquecidas en Zn, Mn, Fe, Co y Cu.

Los ETR se comportan en las calcitas de la misma manera que en las fluoritas, aunque su distribución puede además estar controlada por la cristalografía. La relación Yb/Ca-Yb/La es un poderoso trazador en el estudio del ambiente de formación y evolución de la calcita (Möller and Morteani, 1983; Subías y Fernandez-Nieto, 1995)

La geoquímica de Mn, Fe, Mg y de los ETR fue estudiada por Shuang *et al.* (2010) para determinar la fuente de los fluidos de los cuales precipitaron calcitas hidrotermales del sur de China. Anomalías de Eu y Ce en calcitas hidrotermales han sido utilizadas para inferir variaciones en las reacciones fluido-roca, fuente de fluidos y estado de oxidación del fluido (Bau and Moller, 1992).

#### Resultados

En las tablas 13, 14, 15 y 16 se especifican los análisis químicos de óxidos, trazas y elementos de tierras raras de calcitas del yacimiento Puerto San Antonio. Las muestras 1, 2 y 3 corresponden a hábito lamelar y la muestra 4 a romboédrico pertenecientes al estadio 2 y la muestra 5 a calcita escalenoédrica referente al estadio 5.

%	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	3,84	8,3	13,01	0,37	0,66
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	nd	Nd
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,04	0,05	0,08	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,09	0,05	0,08	0,05
MnO	0,36	0,36	0,29	0,62	0,03
MgO	0,05	0,04	0,03	0,01	0,49
CaO	53,53	51,67	53,5	55,42	55,53
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,03	0,01	0,01	0,04
K <sub>2</sub> O	0,02	nd	0,01	0,01	Nd
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	0,02	nd	nd	0,05
LOI	39,64	38,15	31,67	41,86	39,7

**Tabla 13:** Valores de óxidos en calcitas de **Puerto San Antonio**.

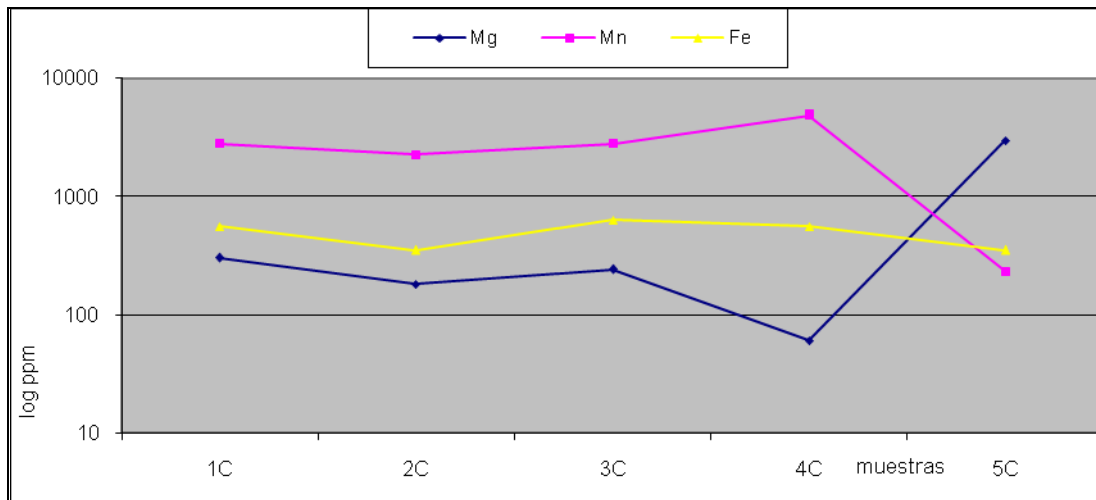
En la calcita de la muestra 5 se analizaron las concentraciones de Ca, Mg, Mn, Fe y Sr en tres fases desde el comienzo de la precipitación hacia adentro, primero fase rosa, luego blanca y luego verde cambiando dentro del cristal en continuidad óptica. Los resultados se detallan en la tabla 14.

FASE (%)	ROSA	BLANCA	VERDE
CO <sub>3</sub> Ca	98,38	98,39	98,84
Mg	1,27	1,37	0,95
Mn	0,09	0,08	0,07
Fe	0,12	0,21	0,09
Sr	0,04	0,05	0,05

**Tabla 14:** Valores obtenidos por cátodo luminiscencia en la muestra 5.

<b>ppm</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Ba</b>	90	33	63	58	341
<b>Rb</b>	nd	nd	3	nd	nd
<b>Sr</b>	496	336	288	236	424
<b>Cs</b>	nd	nd	0,2	0,2	nd
<b>Nb</b>	nd	4	nd	nd	nd
<b>Y</b>	23	14	19	45	8
<b>Sc</b>	0,4	0,1	0,1	0,4	0,7
<b>Th</b>	nd	nd	0,2	nd	nd
<b>U</b>	nd	nd	0,7	2,4	nd
<b>V</b>	2	nd	nd	nd	2
<b>Cr</b>	nd	2	nd	21,2	3
<b>Ni</b>	nd	2	2	2	3
<b>Co</b>	nd	nd	0,7	0,7	nd
<b>Cu</b>	4	2	3	2	3
<b>Pb</b>	nd	19	7	8	nd
<b>Zn</b>	7	2	2	6	5
<b>Cd</b>	3	2	3,2	3,5	0,5
<b>Ag</b>	0,3	nd	nd	0,6	0,3
<b>Au(ppb)</b>	nd	10	nd	43	7
<b>As</b>	nd	nd	nd	2	nd
<b>Sb</b>	nd	nd	0,6	nd	nd
<b>Be</b>	<b>4</b>	5	4	1	2
<b>B</b>	1,1	nd	nd	nd	0,7
<b>F</b>	nd	nd	95800	nd	nd
<b>S</b>	nd	1325	1065	1140	nd

**Tabla 15:** Valores de elementos traza en calcitas de **Puerto San Antonio**. nd: no determinado.



**Figura 31:** Variación de la concentración de Mg, Mn y Fe en las calcitas de **Puerto San Antonio**.

La calcita lamelar tiene mayor porcentaje de sílice como impurezas de cuarzo, la calcita rombohédrica presenta mayor cantidad de MnO y la calcita del estadio 5 está enriquecida en MgO (Figura 31). En esta misma calcita se observa, cuando presenta bandas, que la fase blanca está enriquecida en Fe y Mg, le sigue la rosa y la verde está empobrecida.

La presencia de S podría estar relacionada a la presencia de yeso no observable al microscopio.

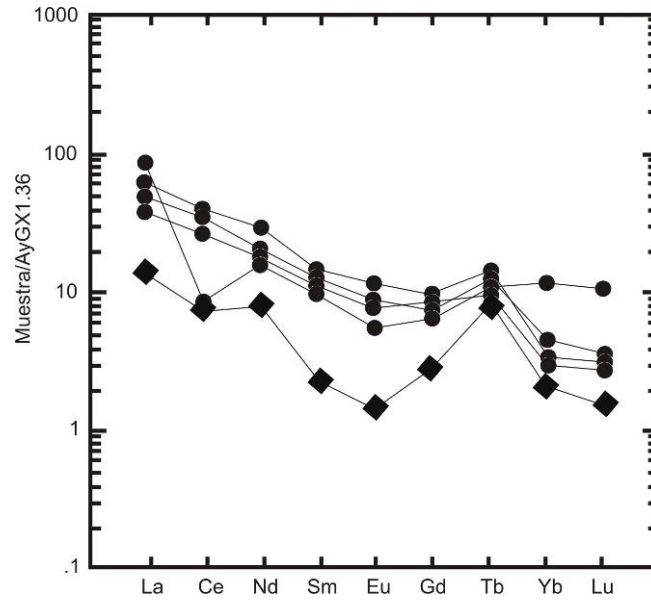
Los diagramas de TR normalizados a condritas de las calcitas son similares a los de las fluoritas con mayoría de TRL y una relación  $(La/Yb)_n$  mayor en la calcita lamelar entre 13,27 y 17,34 y menor en las demás con valores de 5,96 y 6,98. Entre las TRL hay un fuerte particionamiento hacia el La, mayor que en la fluorita. La forma de los diagramas sugiere un bajo grado de fraccionamiento similar a las fluoritas con igual particionamiento entre TR livianas y pesadas (Figura 32). Cuando hay dos minerales con Ca que se depositan juntos los ETR se particionan entre los dos.

Las calcitas corresponden al campo típicamente hidrotermal (Figura 33) determinado por Parek y Moller (1977), con valores Yb/La más bajos que los de los depósitos de fluorita y calcita de Western Montana (Ekambaran, 1986).

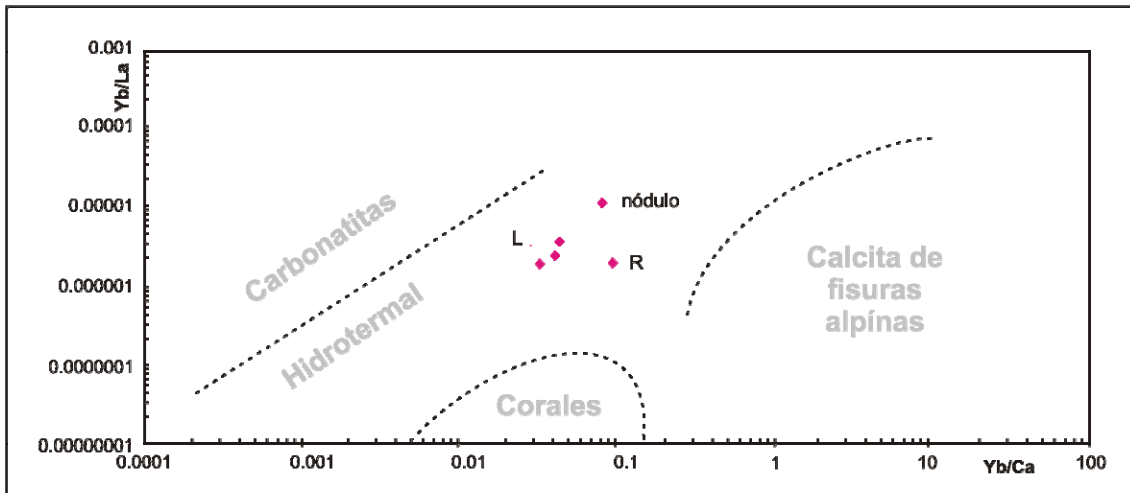
ppm	1	2	3	4	5
La	17,89	13,63	15,06	25,9	4,3
Ce	30,16	20,72	25,29	6	6
Nd	17,68	9,81	11,45	11	5
Sm	2,6	1,96	2,33	2,12	0,4
Eu	0,83	0,44	0,62	0,64	0,1
Gd	2,18	nd	nd	nd	0,7
Tb	0,62	0,55	0,46	0,5	0,5
Yb	0,94	0,55	0,72	2,57	0,5
Lu	0,11	0,08	0,09	0,35	0,05
TRT	70,83	47,74	56,06	49,08	13,05
TRL	68,33	46,12	54,17	45,02	11,2
TRP	2,50	1,62	1,89	4,06	1,85
TRP+Y	27,42	16,89	23,73	9,85	49,6
(La/Yb) <sub>N</sub>	13,27	17,34	14,41	5,96	6,98
(La/Sm) <sub>N</sub>	4,32	4,35	4,05	6,74	7,66
(Ce/Lu) <sub>N</sub>	10,62	10,93	11,08	4,7	0,69
Eu/Eu*	1,06	0,54	0,76	0,57	0,82
Ce/Ce*	0,97	1,87	1,09	0,74	0,19
Yb/La	0,052	0,04	0,048	0,116	0,099
Yb/Ca	0,00000235	0,00000135	0,00000165	0,00000126	0,00000648

**Tabla 16:** Valores y relaciones de elementos de tierras raras en calcitas de **Puerto San Antonio**.

La calcita del estadio 5 está enriquecida en TR respecto de las demás, la romboédrica está enriquecida en La, lo cual podría ser contaminación con fluorita o recristalización.



**Figura 32:** Diagramas de distribución de ETR en calcitas. ● calcita lamelar y calcita romboédrica. ◆ calcita nodular



**Figura 33:** Diagrama de variaciones Yb/La versus Yb/Ca en calcitas de **Puerto San Antonio**. L: lamelar. R: romboédrica. N: nódulo. Modificado de Parek y Moller (1977).

## Interpretación

La calcita tiene variada composición con distintas impurezas de Fe, Mg y Mn que varían durante la cristalización. Las TR tienen igual comportamiento que en las fluoritas con predominancia de las TRL y una pendiente descendente hacia las TRP. Según el diagrama de variaciones Yb/La vs Yb/Ca todas caen dentro del campo de calcitas hidrotermales.

### 3-5 Geoquímica de la baritina

#### Introducción

La baritina generalmente no es  $\text{BaSO}_4$  puro, ya que el Ba puede ser sustituido por Sr en una solución sólida continua. El Ba es un catión divalente positivo de gran radio iónico y puede ser reemplazado por  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . Es poco común el cambio por  $\text{Ca}^{2+}$  que tiene radio más pequeño. Se utiliza un criterio geoquímico, basado en los contenidos de U y Th, (Goldberg et al., 1969; Church and Bernat, 1972 y Fernández, 1984) para diferenciar a las baritinas en tipo continental (filoniana hidrotermal) o marino (sedimentaria estratiforme).

La concentración y diagramas de distribución de ETR fueron estudiadas en baritinas de varias localidades por Guichard *et al.*, 1979. La evidencia de un control cristalográfico para la partición de ETR en baritinas fue determinada por Morgan and Wandless (1980).

La presencia de distintas proporciones de  $\text{SrSO}_4$  en baritina permitió separar a las mismas en vetas de relleno puras y en cuerpos estratiformes con mayor contenido de Sr (Bouhlef, 1985).

#### Resultados

En las tablas 17, 18 y 19 se exponen los análisis químicos de óxidos de elementos mayoritarios, trazas y elementos de tierras raras en baritinas del yacimiento Puerto San Antonio y de Fluba, yacimiento de fluorita-baritina de Los Menucos, utilizado como comparación. La muestra 1 corresponde a lamelas incoloras del estadio 2 mientras que las 2, 3 y 4 a lamelas de color rosa pertenecientes al estadio 3. La muestra 5 (Fluba) es de baritina granular blanca.

Las muestras de Pto. San Antonio, tienen entre 12,10 y 22,64 % de óxidos y la de 5 contiene 2,55 %. Tienen entre 4,29 y 22,80% de fluorita y entre 0,39 y 0,55 % de Sr. La muestra 5 posee 1,54 % de Sr. El porcentaje de fluorita se calculó asumiendo que todo el CaO corresponde a fluorita.



Muestra %	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	3,83	4,91	5,99	nd	2,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,18	0,06	nd	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,250	0,330	0,12	1,024	0,08
CaO	7,50	11,00	16,38	3,5	0,20
Na <sub>2</sub> O	nd	nd	nd	0,034	0,09
K <sub>2</sub> O	nd	nd	nd	nd	0,03
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	nd	0,004
LOI	2,27	2,73	2,63	nd	2,18
TOTAL	14,370	19,080	25,270	nd	4,65
%CaF	10,44	15,31	22,80	4,29	0,28

**Tabla 17:** Valores de análisis de óxidos en baritinas de **Puerto San Antonio** y **Fluba**.

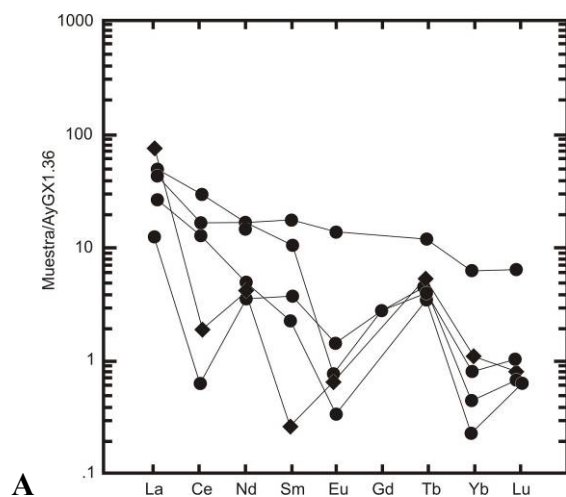
ppm	1	2	3	4	5
Cs	0,50	0,90	1,90	1	<0,5
Nb	6,00	nd	nd	nd	36,00
Zr	19,00	nd	8,00	18	6,00
Y	51,00	11,00	15,00	nd	<1
Th	2,10	<0,5	1,30	<0,1	<0,5
U	<0,5	<0,5	<0,5	<0,2	<0,5
Sr %	0,3931	0,4881	0,4658	0,55	1,5477
SrSO <sub>4</sub>	0,82	1,02	0,97	1,15	3,24

**Tabla 18:** Valores de análisis de elementos traza en baritinas de **Puerto San Antonio** y **Fluba**.

Las baritinas de Puerto San Antonio tienen concentraciones de Cs entre 0,50 y 1,90. La muestra de Fluba presenta 36 ppm de Nb y una de San Antonio 6 ppm. La presencia de Zr es variable. Solo las muestras de San Antonio tienen Y detectable con concentraciones que varían entre 11 y 51 ppm, concentraciones de Th menores a 2,10 ppm y todas las muestras tienen U por debajo de 0,5 ppm. Las baritinas de Puerto San Antonio presentan un bajo porcentaje de celestina, la de Fluba tiene más del 3%.

ppm	1	2	3	4	5
La	19,90	8,3	15,60	4,3	0,60
Ce	12	11	23,00	0,5	1,5
Nd	10	2,5	9,00	3	2,5
Sm	3,19	0,70	2,10	0,45	0,05
Eu	1,06	0,10	0,05	0,025	0,05
Gd	nd	nd	0,70	nd	nd
Tb	0,6	0,25	0,25	0,2	0,25
Yb	1,4	0,10	0,05	0,19	0,05
Lu	0,21	0,0025	0,025	0,03	0,025
TRL	45,09	22,5	49,70	8,25	4,65
TRP	3,27	0,475	1,075	0,445	0,375
TRT	48,36	22,975	50,775	8,695	5,025
Eu/Eu*	1	0,30	0,25	0,19	0,20
Ce/Ce*	0,46	1,3	1,05	0,10	0,55
Ce/La	0,60	1,32	1,47	0,11	2,5
Th/La	0,105	<0,060	0,083	<0,023	<0,83

**Tabla 19:** Valores y relaciones de elementos de tierras raras en baritinas de **Puerto San Antonio** y **Fluba**.



**Figura 34:** Diagrama de distribución de ETR en baritinas. ● **Puerto San Antonio**. ◆ **Fluba**.

Considerando el variable porcentaje de fluorita que tienen las muestras y el alto grado de particionamiento de los ETR hacia las fluoritas se recalcularon los valores de TR considerando un particionamiento igual entre la baritina y la fluorita, los valores obtenidos son similares a los de la baritina Fluba que no tiene contaminación con fluorita. El espectro de distribución de TR normalizados se observa en la figuras 34. Las anomalías de Eu y Ce, y las relaciones Ce/La son muy variables.

### **Interpretación**

Basados en la interpretación de los análisis químicos se demuestra que la baritina presenta inclusiones sólidas de fluorita, producto de la mezcla de aguas, una de ellas saturada en fluorita y otra en sulfatos con un bajo porcentaje de celestina. En las diferentes muestras el comportamiento de los ETR es dudoso, aunque se observa un particionamiento hacia las TRL con una distribución similar a la de la fluorita y la calcita. Las anomalías de Eu y Ce, menores y cercanas a 1, indican que el fluido fue cambiante y predominantemente oxidante. Además las relaciones Th/La indican un origen hidrotermal para la baritina.

## CAPÍTULO IV

# COLOR, DEFORMACIÓN DE LA CELDA CRISTALINA Y RELACIÓN CON ELEMENTOS TRAZA EN LAS FLUORITAS

### 4-1 Introducción

Los cristales naturales de fluorita ocurren en un amplio rango de colores incluyendo pardo, amarillo, rosado, verde, azul, lila, violeta, blanco, incoloro, etc. Varios estudios han tratado de identificar la correlación, si hubiera, entre el contenido de los elementos traza, entre ellas los elementos de tierras raras, en la fluorita y el color de los cristales y/o la deformación de la celda cristalina.

Desde hace largo tiempo es aceptado que el color particular y la fluorescencia de la fluorita es debido a la presencia de elementos de Tierras Raras (ETR) en solución sólida (King, 1982). Si el color está relacionado a los ETR, podría ser una herramienta para determinar cualitativamente la presencia y variabilidad de ETR en fluorita.

En Puerto San Antonio las fluoritas son de colores verde claro (textura granular y fibrosa), amarillo, verde a violeta en bandas (textura fibrosa), lila a violeta, algunas de color rosado (cubos, octaedros, dodecaedros), que a menudo presentan zonación que va desde violeta oscuro hasta lila casi incoloro. Los contenidos en elementos de tierras raras son variables aunque con similar patrón. Las fluoritas están enriquecidas en elementos de las tierras raras livianas (lantano, cerio) y presentan valores importantes de itrio. El fenómeno observado por Aliotta (1983) de variación en el tamaño de las celdas por calentamiento, no se verificó en las fluoritas estudiadas de Puerto San Antonio.

Uno de los estudios más antiguos sobre el color de la fluorita es atribuido a la difusión de la luz por coloides cálcicos de diferente tamaño (Allen, 1953). Bill *et al.* (1967) sugieren que la presencia de samario y gadolinio podría ser importante para la presencia del color verde en la fluorita. Varias causas de variaciones en el color han sido determinadas en

fluorita incluyendo centros de color (defectos), centros de color asociados a impurezas de iones (incluyendo tierras raras) y difusión de la luz por inclusiones coloidales (Braithwaite *et al.*, 1973; MacKenzie y Green, 1971). La incorporación de los iones moleculares  $O_3^-$  y  $O_2^-$  dentro de la estructura de fluorita amarilla está acompañada por la sustitución por  $Na^+$ , la cual provee la compensación de carga para los iones monovalentes (Bill y Mareda, 1975; Bill, 1979). Algunos autores consideran a los ETR como causantes del color en fluoritas, por ejemplo, la presencia de  $Y^{3+}$  asociado con centros F (anión vacante conteniendo un solo electrón) y la coexistencia de  $Y^{3+}$  y  $Ce^{3+}$  asociados con centros F, y a transiciones en los enlaces de europio divalente y samario como un factor responsable del color verde y azul en las fluoritas (Bill y Calas, 1978). El color amarillo en fluoritas ha sido estudiado por Bill (1982) que ha demostrado que esta banda de absorción es causada por la presencia de centros  $O_3^-$  en la estructura; ellos sustituyen por pares a los iones  $F^-$  de las cercanías.

Diferencias en color y tamaño de celda para muestras reducidas a polvo y calentadas a  $500^\circ C$  fueron observadas por Aliotta (1983) en fluoritas del Macizo Nordpatagónico.

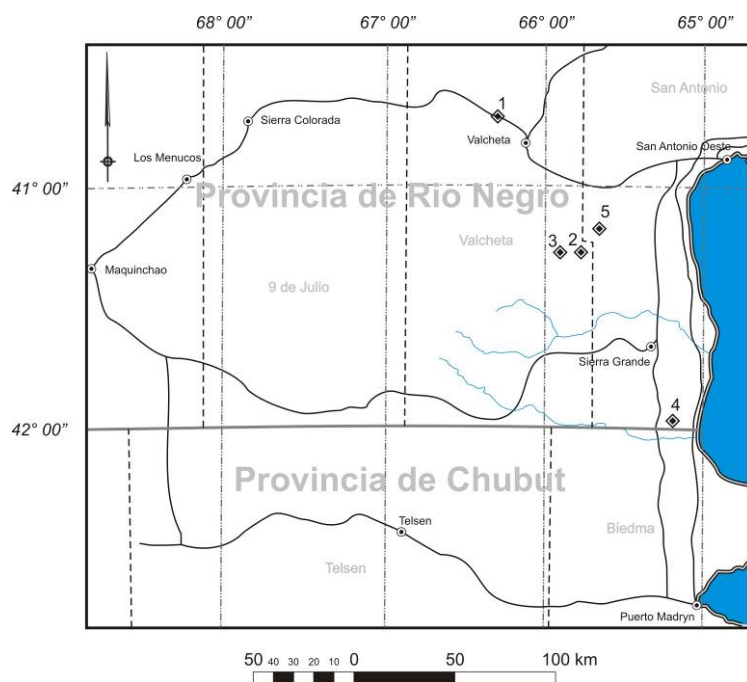
La radiación ionizante y la historia termal de la fluorita tanto como la presencia de oxígeno, hidrógeno, alta presión, exposición a la luz y variación en la tasa de crecimiento pueden afectar el color de la fluorita y la intensidad del mismo se incrementa con el aumento en el contenido de ETR (Naldrett *et al.*, 1987).

Dunham (1990) reportó que elevados niveles de itrio (150-1200 ppm) y europio (20-110 ppm) podrían causar defectos en la celda cristalina creando centros de color.

En manifestaciones fluoríticas del Bohemian Maassif al SE de Alemania se encontró que la composición química tiene una importancia clave en el color de la fluorita. Dentro de cada depósito, las del mismo color representan condiciones fisicoquímicas iguales; hay 2 grupos: las de color azul-negro, pobres en ETR+Y y las verdoso-amarillo-blanco que están enriquecidas en TRL+Y (Dill *et al.*, 2011).

## 4-2 Resultados

Las muestras analizadas se detallan en la tabla 20 y su ubicación en la figura 35, todas se encuentran en el Macizo Nordpatagónico. Corresponden a los siguientes yacimientos: Mina Dos (MD2) formada por fluorita granular, depositada junto con galena en una fractura de rumbo NE-SO; Guillermito (Gui5 y Gui11) constituida por fluorita columnar, con wolframita; María Isabel Oeste (MIWL y MIWA) y María Isabel Este (MIE) constituida por fluorita granular fina a media, La Palita (LP1) representada por fluorita granular fina y Facundo (FAC) constituida por fluorita granular.



**Figura 35:** Mapa de ubicación de los diferentes yacimientos. 1- Puerto San Antonio. 2- mina Dos. 3- Guillermito. 4. Facundo, María Isabel Este, María Isabel Oeste. 5. La Palita.

Se realizaron difractogramas de rayos X con corridas entre 30 y 120 °  $\theta$  para determinar los parámetros de celda cristalina, usando el programa Evans para cálculo de celda.

	<b>Yacimiento</b>	<b>Roca de caja</b>
<b>SA27</b>	<b>Puerto San Antonio</b>	Tobas, areniscas tobáceas e ignimbritas
<b>SA48</b>	<b>Puerto San Antonio</b>	“
<b>SA52</b>	<b>Puerto San Antonio</b>	“
<b>SA51</b>	<b>Puerto San Antonio</b>	“
<b>SA1</b>	<b>Puerto San Antonio</b>	“
<b>MD2</b>	<b>Mina Dos</b>	Granito y metamorfita
<b>GUI5</b>	<b>Guillermito</b>	Granito y metamorfita
<b>GUI11</b>	<b>Guillermito</b>	“
<b>MIWL</b>	<b>María Isabel Oeste</b>	Pórfido granítico
<b>MIWA</b>	<b>María Isabel Oeste</b>	“
<b>MIE</b>	<b>María Isabel Este</b>	“
<b>LP1</b>	<b>La Palita</b>	Granito a dos micas
<b>FAC</b>	<b>Facundo</b>	Pórfido granítico

**Tabla 20:** Muestras de yacimientos del Macizo Norpatagónico analizadas y roca de caja.

En la tabla 21 se muestran los valores de celda cristalina con el valor medio y los desvíos estándar para los diferentes planos del cristal de fluorita; en la tabla 22 las fluoritas se ordenaron por color y se relacionaron con valores de ETR e Y, sumatoria de TR livianas, pesadas, totales y totales + Y. En la figura 36 se representan gráficamente los valores de las celdas medias y de los desvíos estándar donde se observa que las muestras SA48 y MD2 de color verde son las más deformadas. En las figuras 37 y 38 se observa la relación entre los valores de ETR e Y, sumatoria de TR livianas, pesadas, totales y totales + Y con el color de la fluorita, observándose una relación entre el color verde y mayor contenido de tierras raras e itrio.

muestra	111	220	311	400	331	422	511	440	531	a media	DS
SA27	5,4630	5,4602	5,4612	5,4617	5,4601	5,4612	5,4609	5,4608	5,4608	5,4609	±0,000143
SA48	5,4630	5,4624	5,4639	5,4638	5,4613	5,4612	5,4605	5,4615	5,4617	5,4616	±0,000304
SA52	5,4611	5,4624	5,4630	5,4624	5,4625	5,4622	5,4618	5,4604	5,4611	5,4615	±0,000278
SA51	5,4630	5,4613	5,4621	5,4624	5,4625	5,4612	5,4618	5,4626	5,4611	5,4618	±0,000225
MD2	5,4592	5,4613	5,4612	5,4596	5,4607	5,4602	5,4600	5,4601	5,4605	5,4603	±0,000129
GUI5	5,4498	5,4559	5,4576	5,4582	5,4588	5,4587	5,4587	5,4597	5,4595	5,4590	±0,000284
GUI11	5,4573	5,4624	5,4630	5,4626	5,4619	5,4617	5,4605	5,4608	5,4608	5,4610	±0,000274
SA1	5,4649	5,4646	5,4648	5,4624	5,4619	5,4627	5,4631	5,4604	5,4611	5,4618	±0,000442
SM1	5,4649	5,4646	5,4648	5,4624	5,4625	5,4617	5,4614	5,4611	5,4608	5,4616	±0,000360
MIWL	5,4592	5,4602	5,4603	5,4624	5,4613	5,4607	5,4605	5,4611	5,4611	5,4610	±0,000175
FAC	5,4630	5,4646	5,4639	5,4624	5,4613	5,4617	5,4622	5,4604	5,4614	5,4616	±0,000329
LP1	5,4630	5,4635	5,4621	5,4617	5,4613	5,4607	5,4605	5,4608	5,4608	5,4609	±0,000215
MIE	5,4630	5,4635	5,4621	5,4626	5,4619	5,4622	5,4618	5,4697	5,4614	5,4618	±0,000189
MIWA	5,4649	5,4635	5,4630	5,4617	5,4619	5,4622	5,4622	5,4608	5,4624	5,4620	±0,000263

Tabla 21: Tamaño de celda cristalina para los diferentes planos (a), media y desvío estándar (DS)  $a_0 = 5,463$

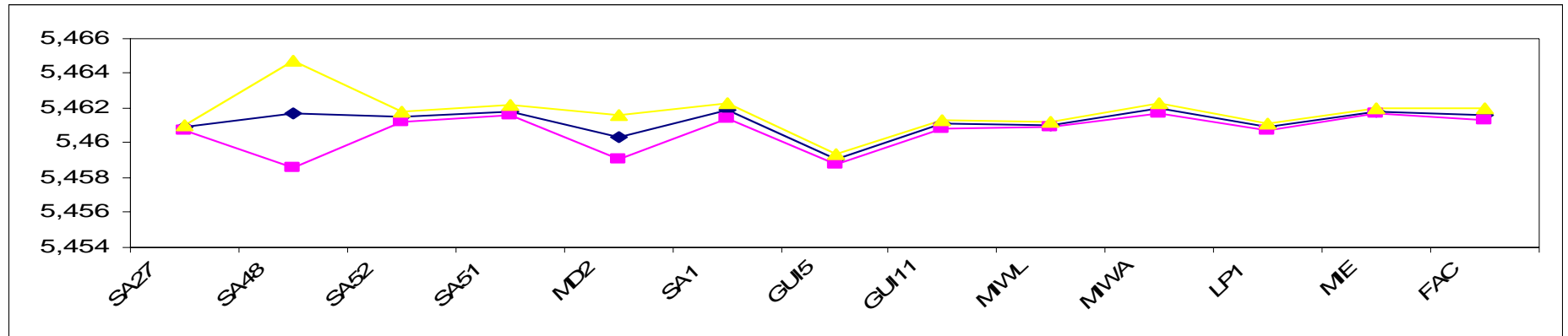


Figura 36: Representación gráfica de los valores de celda ± DS



<b>ppm</b>	<b>Y</b>	<b>LA</b>	<b>CE</b>	<b>ND</b>	<b>SM</b>	<b>EU</b>	<b>GD</b>	<b>TB</b>	<b>YB</b>	<b>LU</b>	<b>ΣTR</b>	<b>ΣTR+Y</b>	<b>ΣTRL</b>	<b>ΣTRP</b>	<b>MUESTRA</b>
<b>VIO</b>	59	11,3	26	12	3,09	0,76	0	0,8	2,96	0,4	57,31	116,31	53,15	4,16	<b>MIE</b>
<b>VIO</b>	5	8,4	12	0	0	0,2	0	0	0,1	0	20,7	25,7	2,6	0,1	<b>SA17</b>
<b>VIO</b>	12	7,4	11	0	0,7	0,2	0	0	0,3	0	19,6	31,6	30,3	0,3	<b>SA14</b>
<b>VER</b>	216	5,7	17	17	3,28	0,67	0	0,6	1,43	0,22	45,9	261,9	43,65	2,25	<b>MD2</b>
<b>VER</b>	115	11,7	29	16	4,6	2	0	1,8	5,1	0,63	70,83	118,83	63,3	7,53	<b>GUI11</b>
<b>VER</b>	233	18	47	26	7,6	3,6	0	3,7	12,8	1,57	120,27	353,27	102,2	18,07	<b>GUI5</b>
<b>VER</b>	46	14,3	28	13	3,1	1,1	3,6	0,9	1,6	0,18	65,78	111,78	59,5	6,28	<b>SA48</b>
<b>TOR</b>	83	9,6	26	11	3,5	1	0	1,2	6,1	0,79	59,19	142,19	51,1	8,09	<b>FAC</b>
<b>TOR</b>	29	8,5	23	9	2,5	0,5	0	0,6	2,1	0,31	46,51	75,51	43,5	3,01	<b>LP1</b>
<b>AM</b>	5	6,8	9	4	0,4	0,19	0	0	0,14	0,02	20,55	25,55	20,39	0,16	<b>SA1F</b>
<b>BAN</b>	9	11,1	16	6	1,3	0,4	0	0	0,5	0	35,3	44,3	34,8	0,5	<b>SA50</b>
<b>BAN</b>	5	6,1	9	0	0,5	0,2	0	0	0,3	0	16,1	21	15,8	0,3	<b>SA27</b>
<b>BAN</b>	5	7,6	13	0	1	0,3	0	0	0,8	0,1	22,8	27,8	21,9	0,9	<b>MIW</b>

**Tabla 22:** Fluoritas ordenadas por color con valores de ETR e Y, sumatoria de TR totales, totales + Y, livianas y pesadas. VIO: violeta, VER: verde. TOR: tornasolada verdes a violetas. AM: ámbar. BAN: Bandeada de ámbar a violeta.

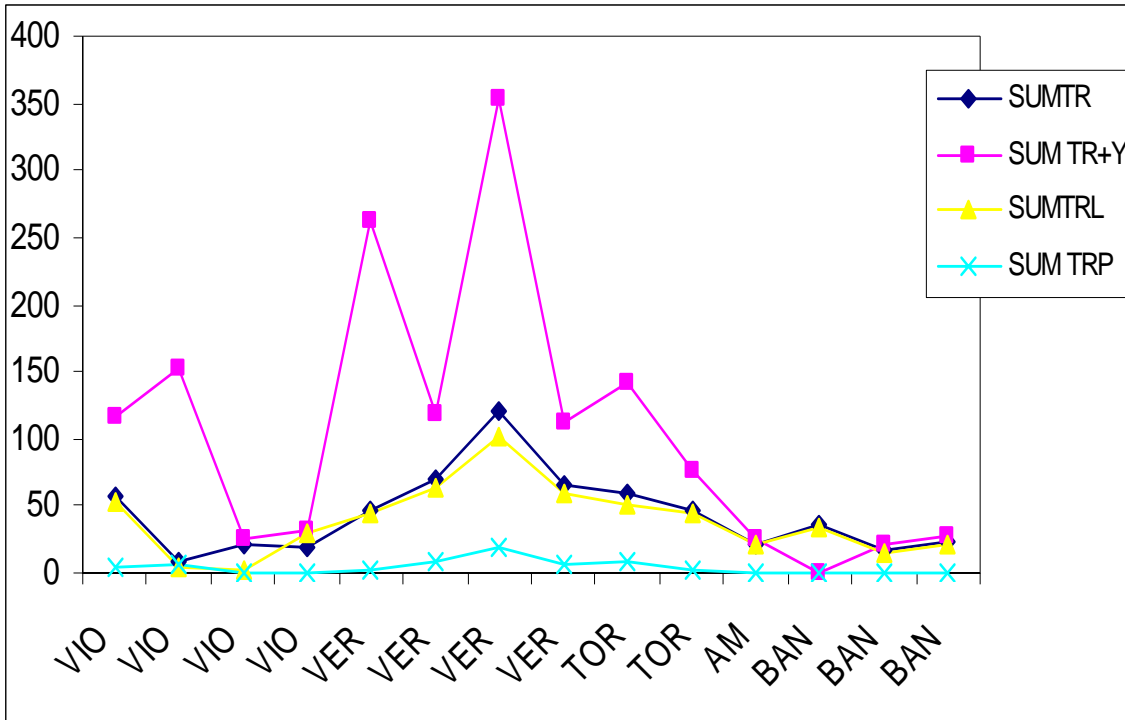


Figura 37: Relaciones entre color y sumatoria de ETR pesadas, livianas totales y más Y.

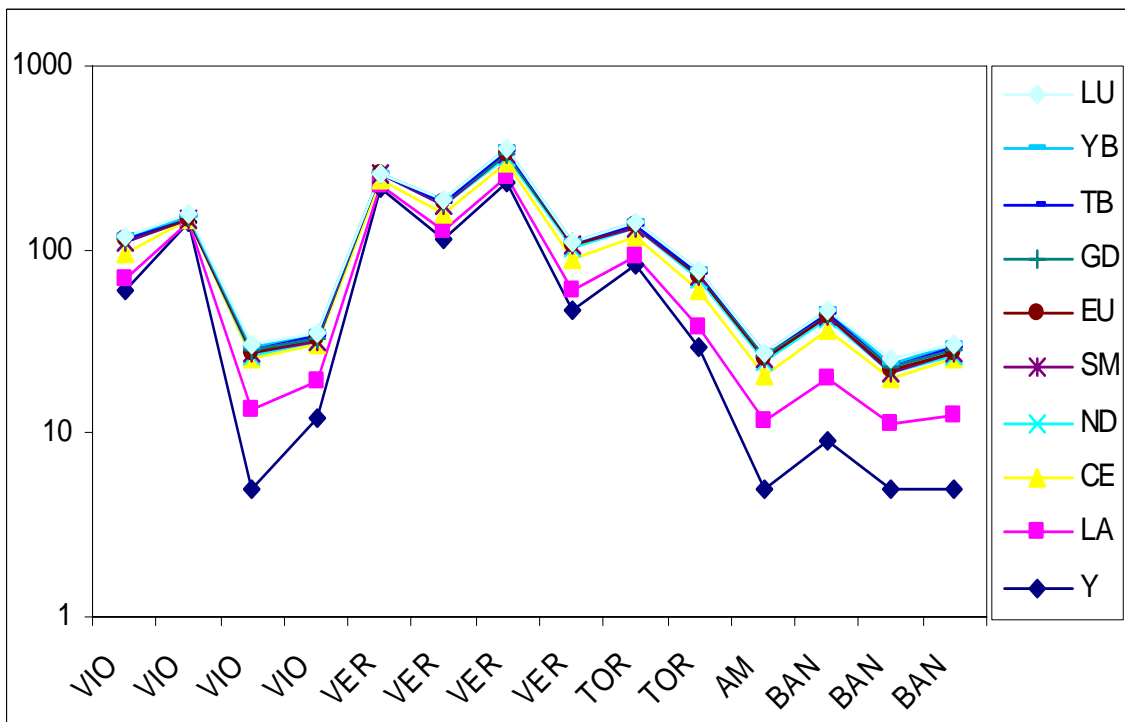


Figura 38: Relaciones entre color y ETR + Y

### 4-3 Interpretación

Del análisis de los datos se infiere que no hay una diferencia aparente entre los diagramas de tierras raras entre las fluoritas de diferentes colores. Por lo tanto no parece haber una relación directa entre la abundancia de ETR con un color particular en los cristales. Sin embargo el color verde parecería relacionarse a mayor contenido de ETR coincidente con una mayor deformación de las celdas cristalinas (SA48 y MD2). El color violeta, igual que el ámbar y la textura bandeada parecería estar relacionado a un menor contenido de ETR.

Esta relación entre colores, distribución y contenido de las tierras raras, y la deformación de las celdas cristalinas son indicativas de la precipitación desde distintos fluidos, o a diferentes estadios de fraccionamiento del mismo. En el caso de Pto. San Antonio las diferencias en el color son un indicio de la heterogeneidad en la composición de los fluidos o de las condiciones redox en las cuales precipitó el mineral.

## CAPÍTULO V

### INCLUSIONES FLUIDAS (IF)

#### 5-1-Introducción

Una inclusión fluida (IF) es una porción de fluido atrapado durante el crecimiento de un cristal. Su estudio permite conocer la naturaleza de los fluidos mineralizantes y los procesos que dieron lugar a la formación de los yacimientos minerales. En un trabajo clásico Sorby (1858) describió muestras de depósitos minerales que contenían inclusiones fluidas y dedujo conclusiones concernientes a su formación. Sus ideas fueron la base de las investigaciones actuales llevadas a cabo por Roedders, Bodnar y Van den Kerkhooft entre otros.

Los depósitos minerales epitermales, definidos como aquellos formados cerca de superficie (<1 km; Hedenquist, 1987) a temperaturas <300° C, han sido los más estudiados en términos de inclusiones fluidas (Roedder, 1984).

Las características microtermométricas de las IF mediante ensayos de calentamiento tales como temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ) a líquido ( $T_{hl}$ ) o a vapor ( $T_{hv}$ ) permiten determinar la temperatura y la presión mínima de entrapamiento. Mediante ensayos de congelamiento, la temperatura del eutéctico ( $T_e$ ) y la temperatura de fusión final del hielo ( $T_{fh}$ ) permiten determinar la composición y salinidad de los fluidos,

El estudio de las IF en minerales cristalizados en distintas etapas, permite analizar la evolución de un fluido durante el tiempo de formación de un yacimiento.

Todo estudio de fluorita conlleva un análisis de inclusiones fluidas, debido a la amplia variedad de yacimientos en los que se encuentra, a los rangos en las temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ) y a las salinidades encontradas.

Las inclusiones pueden estar dominadas por fluidos magmáticos con  $T_h$  de más de 600° C y salinidades tan altas como 80% de NaCl equivalente en peso como en Capitan

Mountins (Philips, 1990; Campbell et al., 1995). Hay fluoritas con inclusiones que homogeneizan a temperaturas entre 100° a 240° C y salinidades menores al 21% de NaCl equivalente en peso para depósitos de Pb, Zn, Ag (Putman, 1980) y depósitos tipo Mississippi Valley con Ba, Pb, Zn (Levresse *et al.*, 2003). Las fluoritas de vetas epitermales muestran temperaturas de homogeneización entre 100° y 220° C y salinidades de 0-7% de NaCl equivalente en peso (Hill *et al.*, 2000).

Manera (1975) realizó un estudio de inclusiones fluidas en fluorita de varios yacimientos del Macizo Nordpatagónico, encontrando temperaturas de formación entre 100° y 200° C. Mas *et al.* (1981) hallaron temperaturas de homogeneización entre 240° C y 290° C en inclusiones fluidas en fluoritas y baritinas de las minas Tacurú y Bari en el área de Los Menucos. Aliotta (1984) estudió, entre otras, las fluoritas de Puerto San Antonio, y utilizando como geotermómetro las relaciones Na /K en las inclusiones fluidas determinó temperaturas de formación de 176° C,

En el Macizo del Deseado, Santa Cruz, Nillni *et al.* (2004) estudiaron inclusiones fluidas de un sistema de vetas epitermales de cuarzo con fluorita, calcita y baritina con metales preciosos. Estos autores determinaron para la fluorita  $T_h = 175^\circ\text{-}200^\circ\text{ C}$  y baja salinidad (1 % NaCl eq. en peso) y para la calcita  $T_h = 125^\circ\text{-}135^\circ\text{ C}$  y baja salinidad (1 % a 2% NaCl eq. en peso) que representa el enfriamiento de un sistema diluido. Para el cuarzo asociado a Au-Ag obtuvieron  $T_h = 200^\circ\text{-}250^\circ\text{ C}$  y salinidades bajas (1% a 2%). Para el mismo tipo de vetas, Echavarría (2000) determinó para el cuarzo  $T_h$  entre 160 ° y 280° C con evidencias de ebullición y salinidades entre 0,35 y 5,6 % NaCl equivalente en peso; y para baritina  $T_h$  entre 160° y 190° C y salinidades entre 0 y 5,6 % NaCl equivalente en peso.

## 5-2 Materiales y métodos

En el yacimiento Puerto San Antonio se determinaron 6 etapas de depositación. Se estudió la microtermometría de IF de fluorita correspondiente a los estadios 2, 3 y 6, de baritina al estadio 2, de calcitas correspondientes a los estadios 3 (una con hábito lamelar y otra con hábito romboédrico) y estadio 5 (calcita escalenoédrica), y de cuarzo correspondiente al estadio 6. Además se realizaron microanálisis por microsonda Raman de inclusiones fluidas en fluorita y cuarzo.

Las IF se estudiaron en láminas doblemente pulidas de un espesor mayor/igual a 200  $\mu\text{m}$ , mediante técnicas estándar (Roedder, 1984; Van den Kerkhooft y Hein, 2001). Se clasificaron en base al origen, composición y a las proporciones relativas de fases. Con respecto al origen se siguió la clasificación de Roedder (1984).

La microtermometría se realizó con una platina de calentamiento-congelamiento Chaixmecca, montada sobre un microscopio Leitz y una platina Linkan MDS 600  $-180^{\circ}/600^{\circ}$  montada sobre un microscopio Olympus con oculares 10x y objetivos 20x y 50x. Durante el calentamiento se tomaron las temperaturas mínimas de entrapamiento o temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ). Para el congelamiento se realizaron corridas hasta  $-120^{\circ}\text{C}$  y al calentarse se observaron las transiciones de fases, las temperaturas del eutéctico ( $T_e$ ) y las temperaturas de fusión final del hielo ( $T_{fh}$ ).

Los estudios de microanálisis Raman en fluorita y cuarzo, en baritina y calcita no se pudieron realizar por producir alta luminiscencia, se efectuaron en la Facultad de Física de la Universidad Federal de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Se utilizó un equipo Dilor de espectrometría microRaman con radiación excitatriz de  $5745\text{ cm}^{-1}$  (laser verde). Esta metodología se basa en que la difusión Raman se manifiesta debido a que la energía de una radiación de una frecuencia dada puede ser difundida por las estructuras poliatómicas a frecuencias diferentes, características de los enlaces moleculares presentes. Con esta técnica

se obtienen espectros que permiten la identificación de las especies químicas líquidas, gaseosas y sólidas.

Dado que los minerales estudiados tienen muy buen clivaje, las inclusiones dudosas de derrame o estrangulamiento no se tomaron en cuenta, las mediciones se repitieron tres veces y las que variaron en el resultado se desecharon. Siguiendo a Bodnar y Bethlke (1984) se midió la temperatura de homogeneización antes del congelamiento para eliminar los efectos de deformación sobre la densidad de la inclusión debido a la expansión del hielo. Las temperaturas de homogeneización no fueron corregidas por presión, porque se consideraron cercanas a las temperaturas de formación, dado que el mineral se depositó en espacios abiertos como relleno de fractura a profundidades someras.

Para calcular el % de NaCl equivalente en peso a partir de la temperatura de fusión del hielo se utilizaron las tablas de Bodnar (1993).

## 5-3 Resultados

### a-Fluorita

#### Petrografía

Se estudiaron fluoritas pertenecientes al estadio 2, 3 y 6. La fluorita del estadio 2 tiene textura fibrosa bandeada, color ámbar con bandas angostas de color verde y lila en el crecimiento de las fibras, y posee menos del 1% de inclusiones. Las inclusiones fluidas tienen, en su mayoría, forma de cristales negativos tetraédricos, euhedrales a subhedrales. La fluorita del estadio 3 es fibrosa color ámbar, las inclusiones son similares a las de la fluorita del estadio 2. La fluorita del estadio 6 es granular, principalmente dodecaédrica, a veces cúbica, color lila a violeta. Tiene menos del 0,5% de inclusiones primarias, irregulares, algo redondeadas, algunas con forma estrellada. El tamaño es variable, menor a 12  $\mu\text{m}$ . (Figuras 39 a, b, c y d)

Según las proporciones relativas de fases se distinguieron los siguientes tipos:

Tipo I: Constituyen la mayoría, de una fase (L o V), unas con relieve bajo (L) y otras con alto relieve (vapor o vacías).

Tipo II: de dos fases (L+V). El porcentaje de relleno de la fase líquida está entre el 70 y 90 %. Solo se observan inclusiones primarias. Homogeneizan a líquido.

Tipo Iis: inclusiones secundarias de tamaño +/- 1 $\mu\text{m}$ . De dos fases (L+V), el porcentaje de relleno está entre el 70 y 90%. Solo se observan en la fluorita 3.

Tipo III: de tres fases, líquido, vapor y un sólido. El sólido tiene forma tabular y laminar.

#### Microtermometría

Los datos microtermométricos promedio para las fluoritas de los diferentes estadios se detallan en la tabla 23. La estadística de los datos con número de inclusiones, valores mínimos, máximos, medias, medianas y desvío estandar se presenta en la tabla 27.



La microtermometría fue llevada a cabo en inclusiones de dos fases (L + V), sin fase sólida u otras fases separadas. No se encontró evidencia de ebullición.

Estadio	tipo	Hábito cristalino	T <sub>hl</sub> (°C)	T <sub>fh</sub> (°C)	%ClNa equivalente
2	P	fibrosa columnar	248,5	-2,5	4,18
3	P	fibrosa columnar	252,75	-2	3,39
	S		125		
6	p	granular	263	-2,4	3,96

**Tabla 23:** Valores medios de los resultados termométricos de IF en fluorita de Pto. San Antonio. P: primarias. S: secundarias. T<sub>hl</sub>: temperaturas de homogeneización a líquido. T<sub>fh</sub>: Temperatura de fusión del hielo.

Las fluoritas tienen temperaturas de homogeneización a líquido de las inclusiones primarias entre 248,5° C y 263° C. En el congelamiento las temperaturas de fusión final del hielo varían entre -0,4° y -5,9° C correspondientes a salinidades bajas a moderadas entre 0,71 y 9,08 % equivalente en NaCl. Las temperaturas del eutéctico (T<sub>e</sub>) varían entre -37,6° y -56,4° C.

## **b- Calcita**

### **Petrografía**

El estudio de IF se realizó en calcita lamelar y romboédrica correspondientes al estadio 2 y calcita trigonal correspondiente al estadio 5. Las IF de las calcitas del estadio 2 son muy similares. En la calcita lamelar se realizó una sección perpendicular al eje c (Figura 40) que presenta mayor densidad de inclusiones. La densidad de inclusiones es menor al 5%, con zonas ricas rodeadas de zonas sin inclusiones. El tamaño es variable desde pocos  $\mu\text{m}$  hasta 200  $\mu\text{m}$ , tienen formas irregulares. Las inclusiones en la calcita del estadio 5 se ubican en líneas de crecimiento con una densidad entre 5 y 10%, son alargadas con formas irregulares, mayormente son de una sola fase.

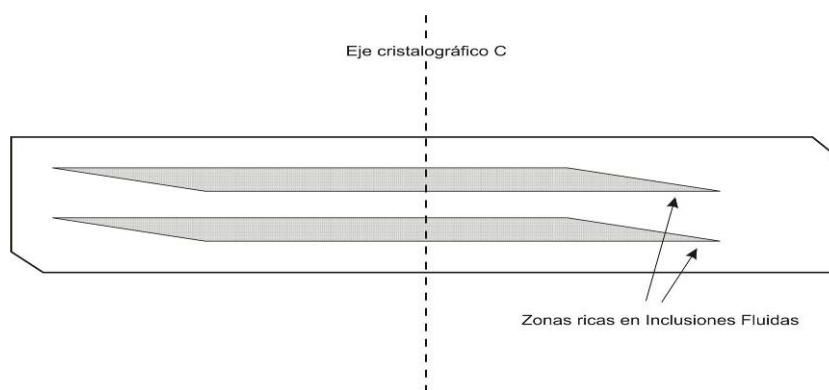
Según las proporciones relativas de fases se distinguieron los siguientes tipos:

Tipo I: Son de una fase (L o V). En la calcita trigonal están manchadas por una sustancia pulverulenta de color negro (Mn) determinada por difracción de rayos X.

Tipo II: de dos fases (L+V). El porcentaje de relleno de la fase líquida está entre el 80% y el 95%. Solo se observan inclusiones primarias. Homogeneizan a líquido.

Tipo IIs inclusiones secundarias de tamaño menor a  $10\mu\text{m}$ , porcentaje de relleno mayor al 95%.

Tipo III: de tres fases, líquido, vapor y un sólido. Los sólidos son cúbicos, tabulares y opacos. (Figuras 39 e, f, g y h).



**Figura 40:** Esquema de un cristal de calcita lamelar con las zonas ricas en inclusiones y el eje c. La dirección de crecimiento es perpendicular al eje c. Cada cristal individual tiene entre una y tres zonas ricas en inclusiones (Simmons y Christenson, 1994).

### Microtermometría

Los datos microtermométricos están detallados en la tabla 24. La estadística de los datos con número de inclusiones, valores mínimos, máximos, medias, medianas y desvío estandar se presenta en la tabla 27.

Todas las IF homogeneizaron a líquido. En la calcita lamelar las  $T_{hl}$  variaron entre  $64^{\circ}$  y  $232,9^{\circ}$  C, en la romboédrica entre  $87^{\circ}$  y  $290,3^{\circ}$  C y en la calcita del estadio 5 entre  $149^{\circ}$  y  $315^{\circ}$  C. En el congelamiento las temperaturas de fusión final del hielo varían entre  $-0,4$  y  $-9,4^{\circ}\text{C}$  correspondientes a salinidades entre 0,71 y 13,29 % equivalente en NaCl y la

temperatura de los eutécticos ( $T_e$ ) varía entre  $-47,8^\circ$  y  $-55^\circ$  C para la calcita del estadio 2, entre  $-0,1^\circ$  y  $-2,7^\circ$ C indicando bajas salinidades entre 0,18 % y 4,49 % y  $T_e$  entre  $-49,7$  y  $-61,4^\circ$  C para la calcita del estadio 5. En algunas inclusiones se observa una transición de fases a  $-74,4^\circ$  C (triple punto del  $\text{SO}_2 = -72,7^\circ$  C) formándose un punto negro pegado a la burbuja que desaparece a  $-30^\circ$  C.

Estadio	tipo	Hábito cristalino	$T_h$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{fh}$ ( $^\circ\text{C}$ )	%CINa equivalente
2	P	lamelar	127,9	-2,38	4 %
2	P	rombohédrico	158,1	nd	nd
5	P	escalenoédrico	213,2	-1,72	2,93 %

**Tabla 24:** Valores medios de los resultados termométricos de IF en calcita de Pto. San Antonio. P: primarias.  $T_h$ : temperaturas de homogeneización a líquido.  $T_{fh}$ : Temperatura de fusión del hielo.

### c- Baritina

#### Petrografía

La baritina usada para los estudios microtermométricos forma drusas de lamelas entrecruzadas color rosa pálido de hasta 15 mm de largo. Presenta aproximadamente un 10% de inclusiones y no es posible distinguir distintas poblaciones. El tamaño es variable desde pocos  $\mu\text{m}$  hasta 200  $\mu\text{m}$ , algunas tienen formas irregulares, otras formas redondeadas o de cristal negativo. El porcentaje de relleno de la fase líquida varía entre el 70 y 90%.

(Figuras 39 i y j)

Según las proporciones relativas de fases se distinguieron los siguientes tipos:

Tipo I: de una fase (L o V) unas con bajo relieve (L) y otras con alto relieve (V o vacías).

Tipo II: de dos fases (L+V). El porcentaje de relleno de la fase líquida varía entre el 70 y 90 %. Solo se observan inclusiones primarias. Homogeneizan a líquido.

Tipo III: de tres fases, líquido, vapor y un sólido. Los sólidos tienen forma tabular.

Tipo IV: se observa un cristal de fluorita ocupando parte del espacio de la inclusión.

### Microtermometría

Los datos microtermométricos promedio se definen en la tabla 25. La estadística de los datos con número de inclusiones, valores mínimos, máximos, medias, medianas y desvío estandar se presenta en la tabla 27.

Las medidas se realizaron en IF de dos fases (L+V). Todas homogeneizaron a líquido entre 131° y 280° C. Durante el congelamiento la burbuja se contrae abruptamente alrededor de los -47° C. Las temperaturas de fusión final del hielo variaron entre -2 y -10,4° C correspondientes a una salinidad entre 3,39 y 14,36 % NaCl equivalente en peso.

Estadio	tipo	Hábito cristalino	T <sub>hl</sub> (°C)	T <sub>fh</sub> (°C)	%ClNa equivalente
3	P	lamelar	199,5	-3,8	6,16 %

**Tabla 25:** Valores medios de los resultados termométricos de IF en baritina de Pto. San Antonio. P: primarias. T<sub>hl</sub>: temperaturas de homogeneización a líquido. T<sub>fh</sub>: Temperatura de fusión del hielo.

Las temperaturas del eutéctico variaron entre -37° y -56° C. Algunas inclusiones mostraron una transición de fases entre -71° y -75° C (triple punto de SO<sub>2</sub> = -72,7° C, H<sub>2</sub>S= -85,5) con la formación de un granulado gris oscuro.

### d- Cuarzo

#### Petrografía

Se analizaron las inclusiones en cuarzo prismático, límpido, con un tamaño de cristales variable llegando hasta 1,5 cm que se encuentra relleno y fracturas. Tiene escasas inclusiones, menor al 3 %. Se observan inclusiones primarias con forma de cristal negativo, tamaño variable hasta 30 μm. Las pseudosecundarias se hallan sobre planos de

crecimiento del cristal y el tamaño es muy variable. Las inclusiones secundarias cortan al cristal formando agregados sobre planos.

Según las proporciones relativas de fases se distinguieron los siguientes tipos:

Tipo I: Constituyen la mayoría, de una fase (L o V) unas con relieve bajo (L) y otras con alto relieve (V o vacías). Son pseudosecundarias que se hallan sobre planos de crecimiento del cristal con formas irregulares y secundarias de forma rectangular, alargadas y paralelas entre sí.

Tipo II: de dos fases (L+V). Son inclusiones primarias con grado de relleno de la fase líquida variable entre 70 y 90%, pseudosecundarias con porcentaje de relleno del 80 % y secundarias con grado de relleno del 90%.

Tipo III: de tres fases, líquido, vapor y un sólido. El sólido tiene forma cúbica. Son secundarias.

(Figuras 39 k y l)

### Microtermometría

Los datos microtermométricos obtenidos están detallados en la tabla 26. La estadística de los datos con número de inclusiones, valores mínimos, máximos, medias, medianas y desvío estandar se presenta en la tabla 27.

Estadio	tipo	Hábito cristalino	T <sub>hl</sub> (°C)	T <sub>fh</sub> (°C)	%CINa equivalente
6	P	prismático granular	239,5°	-2,37°	3,98 %

**Tabla 26:** Valores medios de los resultados termométricos de IF en cuarzo de Pto. San Antonio. P: primarias.

T<sub>hl</sub>: temperaturas de homogeneización a líquido. T<sub>fh</sub>: Temperatura de fusión del hielo.

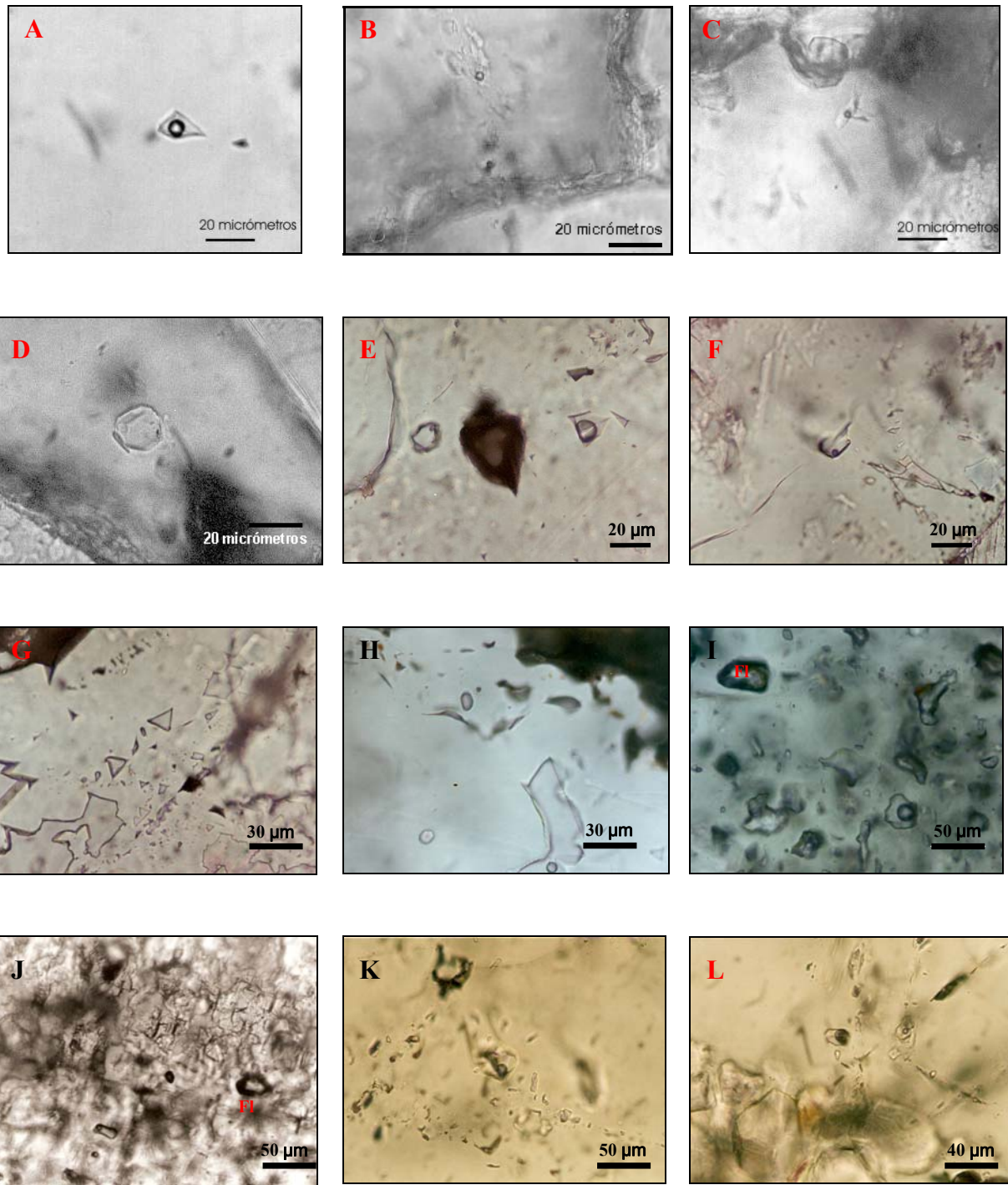
Todas las inclusiones homogeneizaron a líquido. Las temperaturas de homogeneización variaron entre 130° y 379° C. En el congelamiento la burbuja desaparece abruptamente, se hallaron temperaturas de fusión del hielo entre -1,4° y -2,9° C

correspondientes a salinidades entre 2,41 y 4,80 % NaCl equivalente en peso. Con las temperaturas del eutéctico se diferenciaron 2 poblaciones, una entre  $-44,8$  y  $-50^{\circ}$  C; y otra entre  $-19,6^{\circ}$  y  $-24,6^{\circ}$  C.

La estadística de los datos microtermométricos de todos los minerales analizados indicando estadios se presenta en la tabla 27.

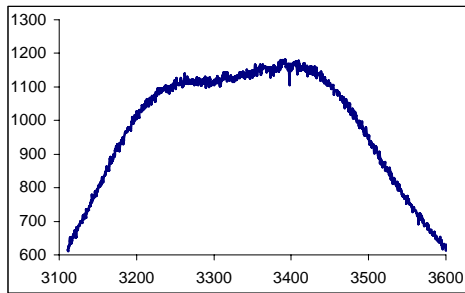
Muestra	tipo	Th						Salinidad					
		<i>total</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>media</i>	<i>mediana</i>	<i>ds</i>	<i>total</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>media</i>	<i>mediana</i>	<i>ds</i>
<b>Fluorita 2</b>	p	64	172	376	248,5	234,6	51	15	2,9	9,08	4,18	3,87	1,35
<b>Fluorita 3</b>	p	80	162	379,5	252,7	242,65	54	24	0,71	4,18	3,39	3,47	0,67
	s	16	110	151,7	125	124	10						
<b>Fluorita 6</b>	p	6	185	353	263	261	63	4	1,4	7,17	3,96	3,63	2,06
<b>Calcita L 2</b>	p	84	64	232,9	130	137,9	47	20	0,71	13,29	4	3,87	1,75
<b>Calcita R 2</b>	p	44	87	290,3	158,1	163	51						
<b>Calcita 5</b>	p	57	149	315	213,2	209	48	11	0,18	4,49	2,93	3,87	0,93
<b>Baritina 3</b>	p	47	131	280	199,5	201	39	27	3,39	14,36	6,16	4,49	2,13
<b>Cuarzo 6</b>	p	123	130	379	239,5	240	53	14	2,41	4,80	3,98	4,10	0,4

**Tabla 27:** Descripción estadística de los datos termométricos. Los números al costado del mineral indican los estadios de depositación. L: lamelar. R: romboédrico. p: primarias. s: secundarias.

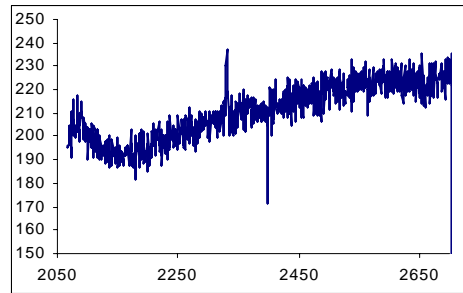


**Figura 39:** A- IF tipo II en fluorita del estadio 2. B- IF secundarias en fluorita del estadio 3. C- IF tipo II en fluorita del estadio 6. D- IF tipo III en fluorita del estadio 6. E y F- IF tipo I y II en calcita romboédrica con diferentes porcentajes burbuja/líquido. G y H- IF tipo I y II en calcita lamelar. I y J- IF en baritina tipo I, II e inclusiones sólidas de fluorita (Fl). K y L- Planos de IF tipo I y II en cuarzo.

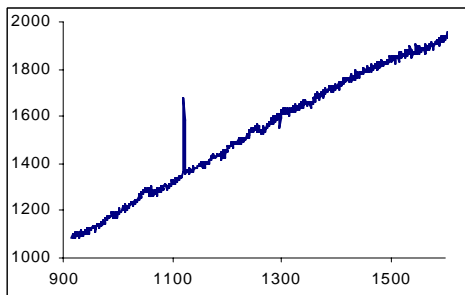
## 5-4 Microanálisis por Microsonda Láser Raman



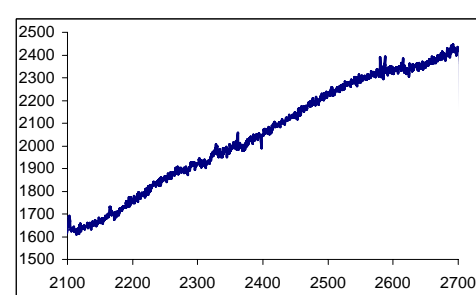
a: Banda larga del agua entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$



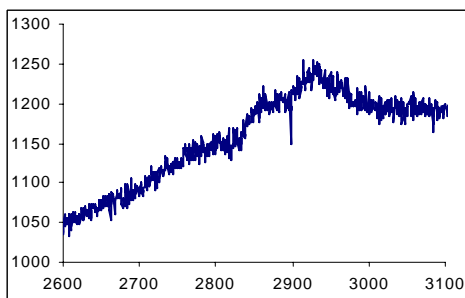
b: Espectro Raman de  $\text{N}_2$  (valor teórico  $2331\text{ cm}^{-1}$ )



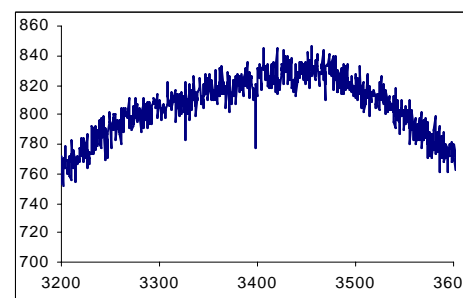
c: Espectro Raman de  $\text{SO}_2$  (valor teórico  $1151\text{ cm}^{-1}$ )



d: No hay  $\text{H}_2\text{S}$  (valor teórico  $2611\text{ cm}^{-1}$ )



e: No hay  $\text{CH}_4$  (valor teórico  $2914\text{ cm}^{-1}$ )



f: Banda larga del agua entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 41:** Espectro Raman del líquido de inclusiones fluidas de fluoritas de los estadios 2, 3 y 6.

La microsonda permite la detección de cantidades muy pequeñas de gas disuelto como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SH}_2$ ; así como la detección de iones poliatómicos tales como  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  presentes en la solución. Los diferentes constituyentes de una mezcla se pueden caracterizar por la posición de las señales en los espectros obtenidos. Se observaron



IF en fluoritas 2, 3 y 6, baritina, calcita y cuarzo. Los espectros más importantes están representados por las figuras 41 a, b, c, d e y f.

## **Resultados**

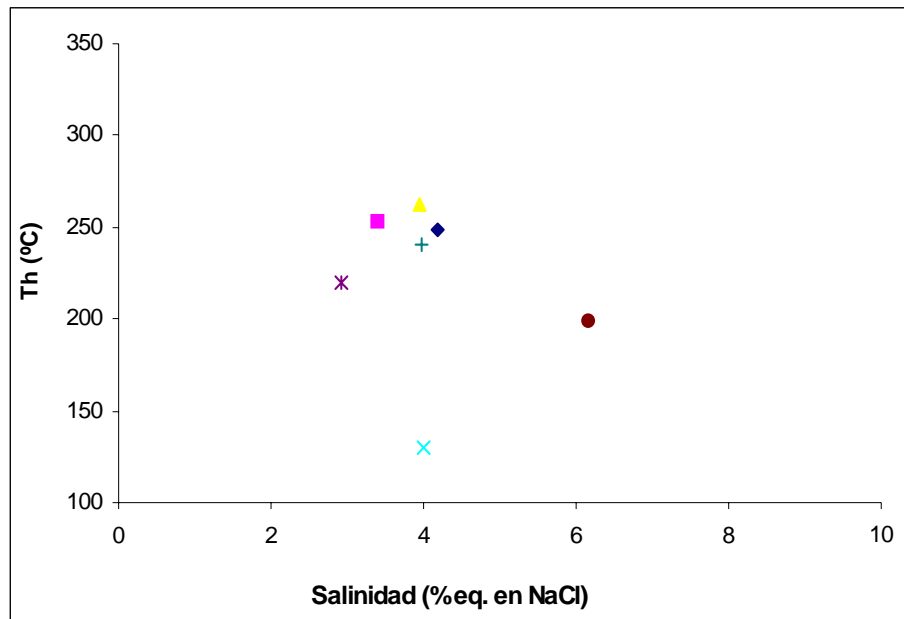
En la fluorita de los estadios 2 y 3 las inclusiones observadas tienen forma de cristal negativo, triangulares, con tamaño de burbuja aproximadamente entre 20-30%. En la fluorita del estadio 2 algunas inclusiones fluidas no presentan pico de  $\text{CO}_2$ , presentan algo de  $\text{N}_2$  disuelto en el agua y vapor de agua, y otras son acuosas (Figuras 41 a, b y c); en fluorita del estadio 3 las inclusiones observadas son principalmente acuosas con un pequeño pico de  $\text{SO}_2$  y carentes de  $\text{HS}_2$  y  $\text{CH}_4$  (Figuras 41 d y e). En fluorita del estadio 6 se observaron inclusiones de forma irregular algo redondeadas con un volumen de burbuja menor al 20 % acuosas (Figura 41 f).

En el cuarzo las inclusiones determinadas son irregulares con algunos bordes redondeados también acuosas.

En las calcitas, tanto lamelar como romboédrica y en la baritina, no se pudo realizar ninguna determinación debido a la intensa luminiscencia que presentaron las muestras.

Los resultados obtenidos en las tres muestras analizadas nos indican que las inclusiones son principalmente acuosas, con pequeñas cantidades de gases disueltos como  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$  en las fluoritas.

## 5-6 Discusión



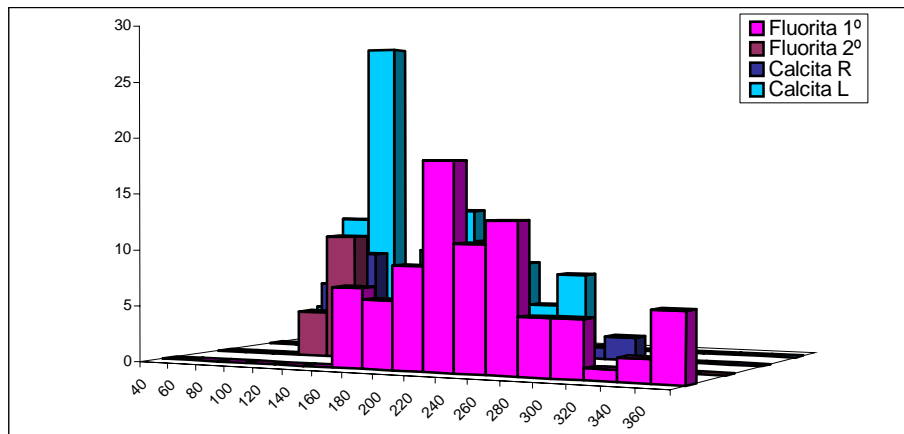
**Figura 42:** Diagrama de  $T_h$  - Salinidad de las inclusiones fluidas de + fluorita 2, ■ fluorita 3, ▲ fluorita 6, x calcita 2, ✕ calcita 5, \* baritina 3 y ◆ cuarzo 6. Los números corresponden a los estadios de depositación.

Como se observa en la tabla 27, las IF están caracterizadas por el amplio rango en las temperaturas de homogeneización; esta variación podría deberse a diferentes generaciones de fluidos, a fluidos heterogéneos atrapados durante el crecimiento de los cristales, a reequilibrio térmico por sobrecalentamiento, a fenómenos de estrangulamiento o mezcla de fluidos (Bodnard y Becke, 1984; Roedders y Howard, 1988).

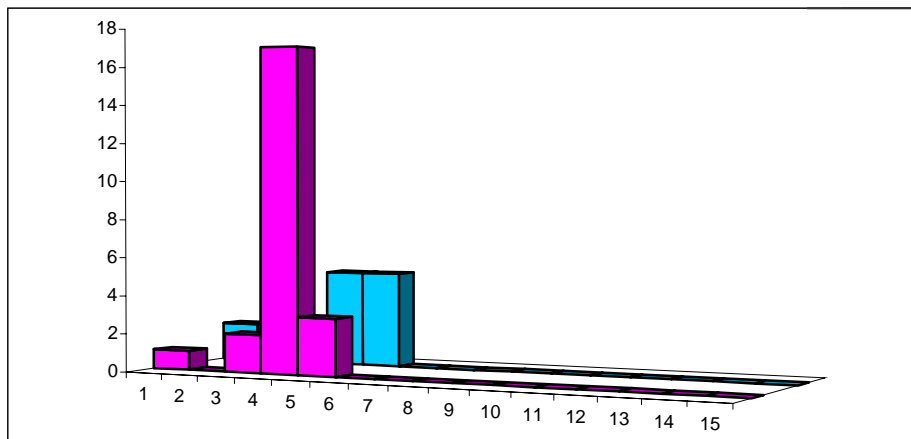
En los diferentes estadios la fluorita y el cuarzo se depositan a temperaturas relativamente altas, la calcita y la baritina a temperaturas más bajas, indicando distintos pulsos de un fluido que se va enfriando paulatinamente (Figura 42).

La diferencia en la  $T_h$  para minerales de un mismo estadio puede deberse a una caída abrupta de la tabla de agua o a un reequilibrio térmico del mineral (calcita y baritina), donde la mayor temperatura representa la temperatura original de cristalización y las temperaturas más bajas, el reequilibrio. A pesar de no observarse inclusiones fluidas típicas de un sistema en

ebullición, las texturas lamelares están indicando ebullición o efervescencia. No se conoce que características tienen las inclusiones que podrían resultar de un sistema en ebullición o efervescencia leve cuando el fluido separa pequeñas cantidades de vapor.



**a**

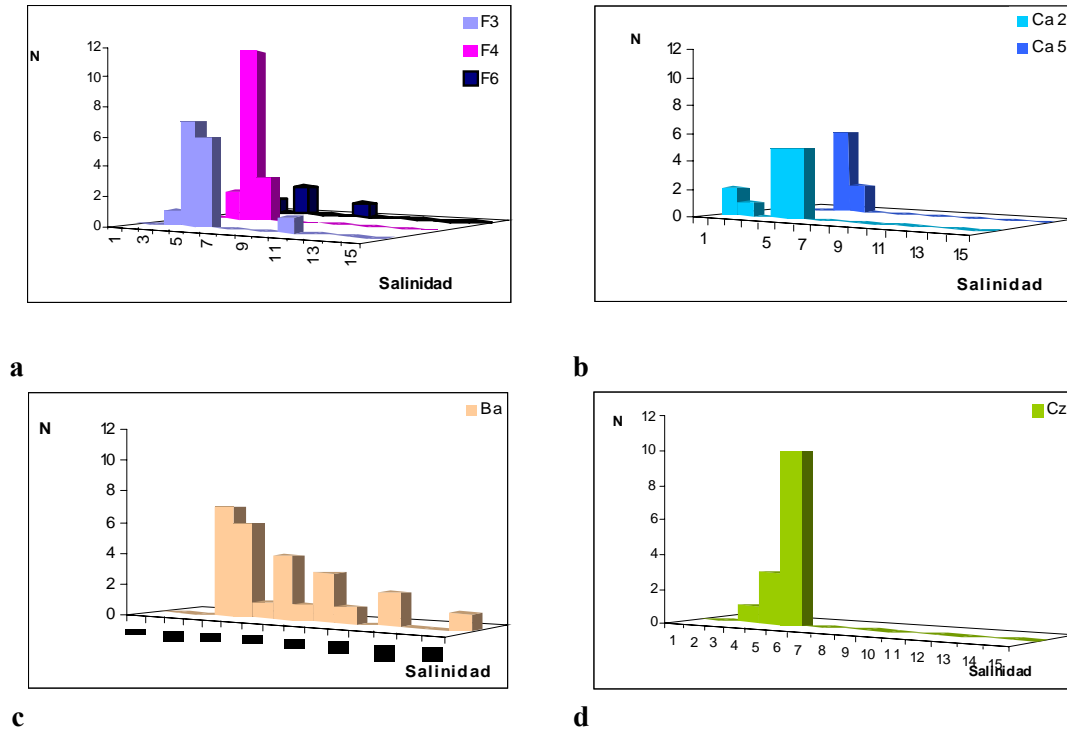


**b**

**Figura 43:** a) Histogramas de temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ) en inclusiones fluidas primarias y secundarias en fluorita e inclusiones fluidas primarias en calcita del estadio 2. b) Histograma de salinidades de inclusiones fluidas primarias en fluorita y calcita del mismo estadio.

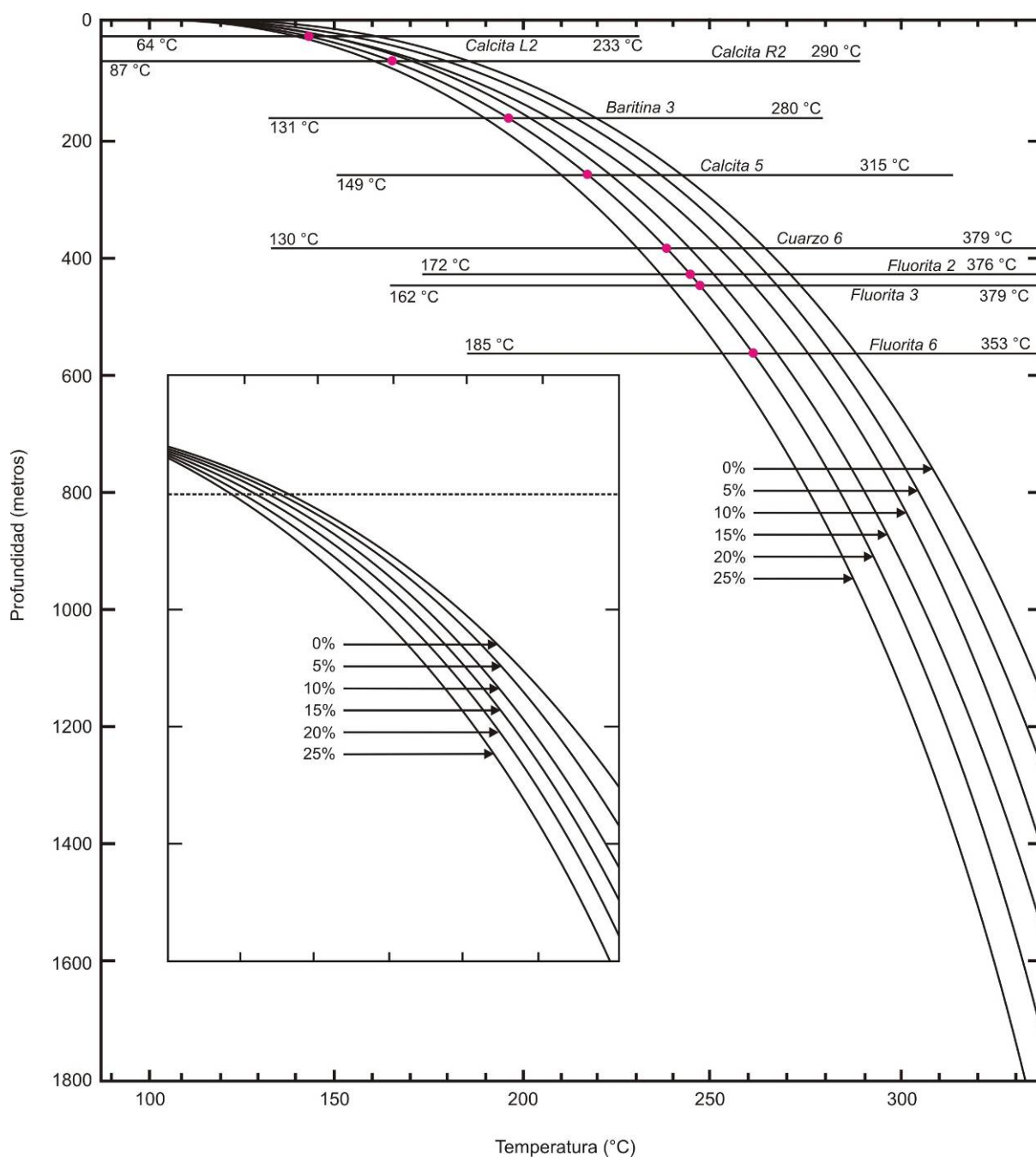
En el estadio 2 se observa que hay descenso de temperatura desde la depositación de fluorita a calcita (figura 43 a) cuyas temperaturas son coincidentes con la  $T_h$  de las inclusiones secundarias en esa fluorita. La salinidad (Figura 43 b) de las inclusiones fluidas en calcita son ligeramente mayores que en fluorita, sugiriendo para este estadio un proceso de ebullición reafirmado por la textura lamelar de la calcita.

La salinidad de los fluidos es principalmente baja a moderada con mayor variación en baritina (Figuras 44 a, b, c, y d). Tal variación podría ser el resultado de ebullición o mezcla de fluidos.



**Figura 44:** Histogramas de salinidad en a- fluorita, b- calcita, c- baritina y d- cuarzo.

En todos los minerales estudiados, pero principalmente en la fluorita, algunas inclusiones mostraron comportamiento metaestable impidiendo determinar su salinidad exacta (Roedder, 1967). Tan baja salinidad no es inusual en depósitos vetiformes de fluorita (Deloule, 1982); el comportamiento metaestable del hielo sobrecalentado es común en depósitos epitermales de fluorita formados por aguas superficiales esencialmente calientes (Roedder, 1984).



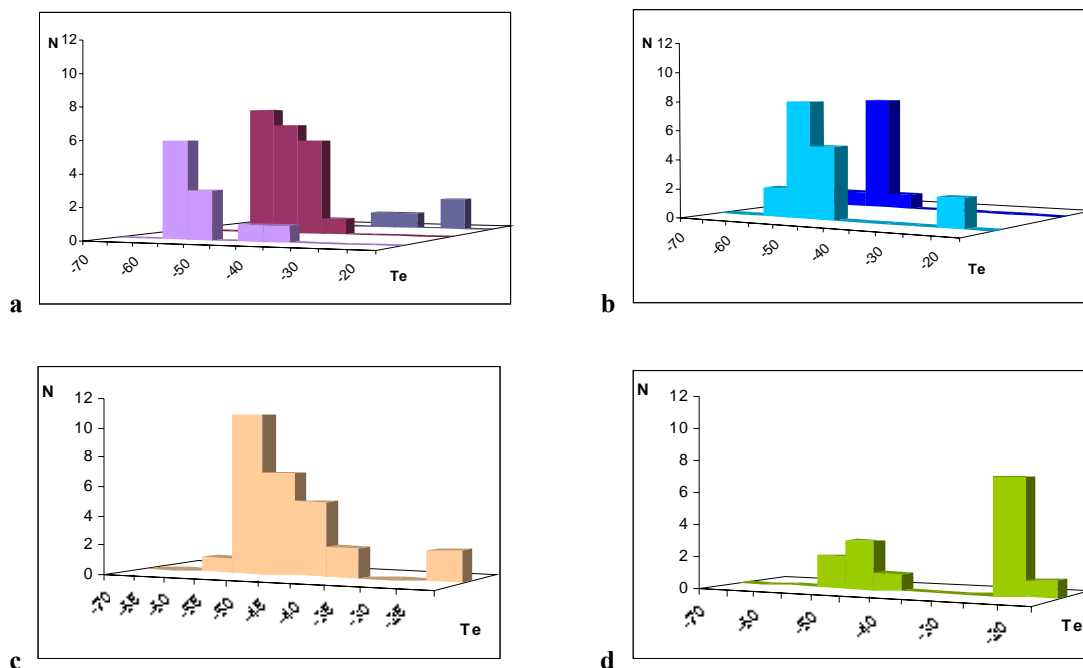
**Figura 45:** Diagrama temperatura- profundidad con las curvas del punto de ebullición para H<sub>2</sub>O líquida (0 %) y para salmueras de composición constante dada en % de NaCl equivalente en peso. (modificado de Haas, 1971). Los puntos rosados indican las  $T_h$  promedio para cada mineral, las líneas horizontales indican los máximos y mínimos y los números al lado de cada mineral los estadios.

En un sistema epitermal, la actividad hidrotermal está caracterizada por la presión hidrostática y un nivel somero de emplazamiento, por lo tanto la  $T_h$  será igual o muy cercana a la temperatura de entrapamiento. En base a las texturas lamelares se asume que los

fluidos fueron atrapados en condiciones de ebullición o similares. La profundidad de emplazamiento puede ser calculada utilizando las curvas de punto de ebullición para H<sub>2</sub>O pura (0 % en peso NaCl) y para salmueras de composición constante en % en peso de NaCl equivalente de acuerdo a Haas (1971). De acuerdo a este autor, es posible calcular la máxima profundidad de crecimiento de un cristal por debajo de la tabla de agua (nivel freático).

En la figura 45 se observa el rango y promedio de las  $T_h$  de las inclusiones analizadas en fluorita, calcita, baritina y cuarzo trazadas versus profundidad. De acuerdo con las temperaturas obtenidas y las salinidades determinadas se pueden calcular las profundidades de formación de los minerales. Asumiendo condiciones hidrostáticas y utilizando la fórmula general relacionando presión a profundidad se calculó la presión (Shepperd *et al*, 1985). La fluorita se depositó a profundidades entre 428 m y 571 m por debajo de la tabla de agua (nivel freático), correspondientes a 42 y 56 bares, la calcita del estadio 3 entre 17 m y 60 m correspondientes a 1,5 y 5,7 bares, la calcita del estadio 5 a una profundidad de 243 m correspondientes a 24 bares, la baritina a una profundidad de 160 m correspondientes a 14,2 bares y el cuarzo a una profundidad de 344 m correspondientes a 34 bares asumiendo condiciones hidrostáticas.

Las temperaturas de los eutécticos (Figuras 46 a, b, c y d) varían entre -37° C y -61,4°C, indicando que otros cationes como Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> (Tabla 28) están presentes además del Na<sup>+</sup>, determinando un fluido químicamente complejo. En el último estadio el cuarzo presenta dos poblaciones de inclusiones con respecto al eutéctico, una similar a las anteriores y otra con NaCl, indicando la participación de dos fluidos diferentes durante su cristalización.



**Figura 46:** Histogramas de las temperaturas de los eutécticos en fluoritas (a), en calcitas (b), en baritina (c) y en cuarzo (d).

Por microanálisis Raman en fluorita y por la transición de fases en calcita y baritina observada durante el ensayo de congelamiento correspondiente a  $T_e$  entre  $-72,7^\circ\text{C}$  y  $-85,5^\circ\text{C}$ , en el fluido se encontraron gases disueltos como  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . El  $\text{N}_2$  y el  $\text{SO}_2$  que son componentes comunes de los procesos formadores de mena. En este caso, la probable fuente de nitrógeno puede ser la destrucción de minerales, como la biotita, en los cuales el  $\text{K}^+$  está parcialmente sustituido por  $\text{NH}_4$  en la celda mineral o la destrucción de materia orgánica (Kreuler y Schniling, 1982). EL  $\text{SO}_2$  es más soluble en agua que el  $\text{H}_2\text{S}$ ; se encuentra a bajas concentraciones en los fluidos hidrotermales con pH variable y se forma por hidrólisis de azufre nativo en las partes someras del sistema hidrotermal, por oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  en la descarga de manantiales calientes o por oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  disuelto por mezcla de aguas hidrotermales profundas con agua aireada superficial. El  $\text{SO}_2$  además se podría haber producido por la descomposición de especies de azufre metaestables que se formaron por oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  durante la mezcla de fluidos hidrotermales con agua subterránea de bajo pH (Zinder y Brock, 1977; Xu *et al.*, 1998).

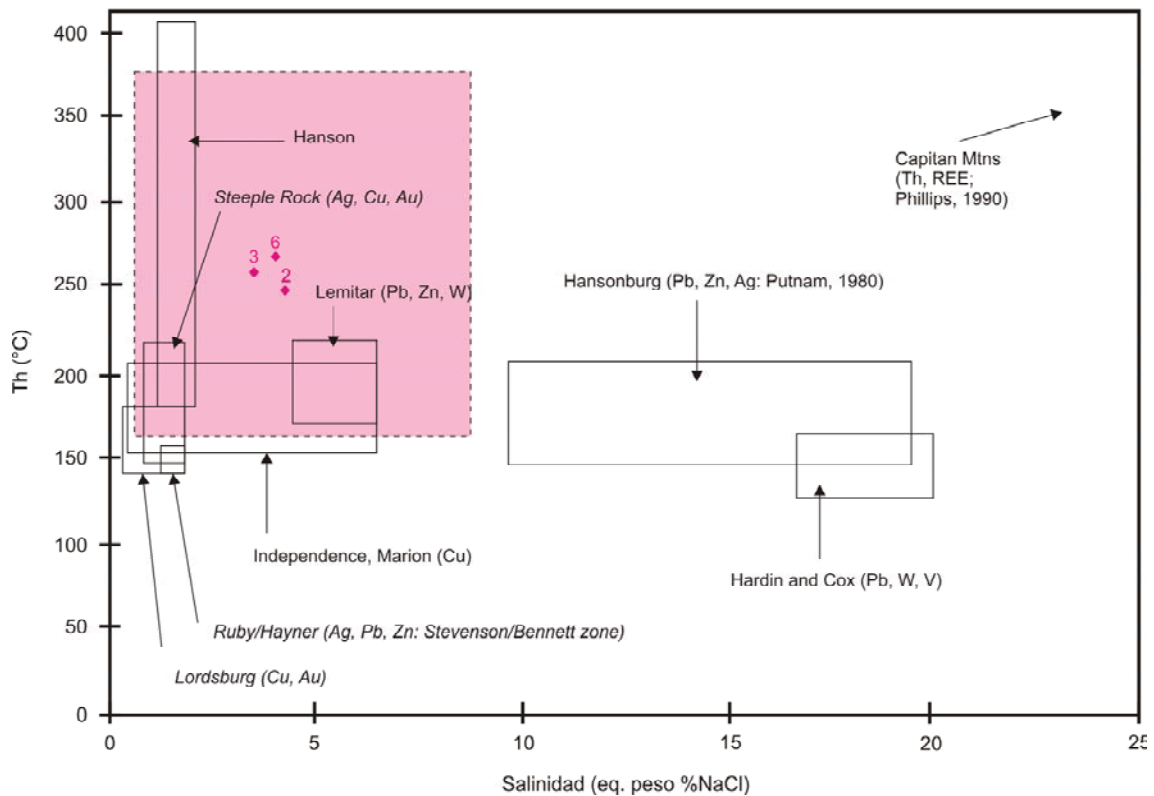
Las temperaturas de eutéctico cercanas a - 56,6 (T<sub>e</sub> del CO<sub>2</sub>) podrían corresponder a la presencia de este gas; dadas las características texturales de la calcita se puede pensar que el fluido tendría CO<sub>2</sub> disuelto, pero esto no se pudo observar por microanálisis Raman; solo petrográficamente en una inclusión en baritina se observó la doble burbuja característica del CO<sub>2</sub>. Un detalle de las temperaturas del eutéctico para los distintos compuestos se observa en la tabla 28.

Temperatura del eutéctico en sistemas acuosos	
Sistema salino	Temperatura (°C)
H <sub>2</sub> O-NaCl-CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub>	-57
H <sub>2</sub> O-NaCl-CaCl <sub>2</sub>	-55 (-52)
H <sub>2</sub> O-MgCl-CaCl <sub>2</sub>	-52,2
H <sub>2</sub> O-KCl-CaCl <sub>2</sub>	-50,5
H <sub>2</sub> O- CaCl <sub>2</sub>	-49,5
H <sub>2</sub> O-NaCl-FeCl <sub>2</sub>	-37
H <sub>2</sub> O- FeCl <sub>2</sub>	-35
H <sub>2</sub> O-NaCl-MgCl <sub>2</sub>	-35
H <sub>2</sub> O-NaCl	-21,2
Shepherd <i>et al.</i> (1985)	
Especies	
H <sub>2</sub> O	+0,015
CO <sub>2</sub>	-56,6
SO <sub>2</sub>	-72,7
H <sub>2</sub> S	-85,5
Hollister and Crawford (1981)	

**Tabla 28:** Temperaturas de los eutécticos en sistemas acuosos.

En la baritina la presencia de cristales de fluorita en las IF nos indican, que en esa etapa, el fluido estaba saturado en fluoruro de calcio.





**Figura 47:** Temperatura de homogeneización ( $T_h$ ) versus salinidad de inclusiones primarias en fluorita. Modificado de Hill *et al.* (2000). El área punteada contiene las inclusiones fluidas de la fluorita de Puerto San Antonio. Con el símbolo  $\blacklozenge$  se representan los valores medios de fluorita de los estadios 2, 3 y 6.

Los datos de  $T_h$  versus salinidad media, máxima y mínima de las inclusiones primarias en fluorita de los estadios 2, 3, y 6 se volcaron en la figura 47. Para comprender las características de los fluidos hidrotermales del depósito Puerto San Antonio se los compara con otros depósitos epigenéticos que contienen fluorita asociada con distintos minerales metálicos (Hill *et al.*, 2000). Las IF de Puerto San Antonio tienen valores cercanos a los de la fluorita de depósitos de Ag, Cu, Au (Steeple Rocks); Pb, Zn, W (Lemitar); Cu (Independence Marion); Ag, Pb, Zn (Ruby Heiner) y Cu, Au (Lordsburg). La salinidad relativamente baja y la baja temperatura serían indicativas de mezcla de fluidos con variables proporciones de aguas meteóricas.

## 5-7 Características de los fluidos hidrotermales

Los fluidos fueron principalmente acuosos con salinidad baja y raramente moderada. Las inclusiones acuosas indican reactivación de las fracturas. Los complejos metaestables observados principalmente en fluorita, evidencian la presencia de procesos de fracturamiento y recalentamiento.

Las IF parecen indicar ciclos de enfriamiento y calentamiento con algunos episodios de ebullición. El fluido es muy diluido, complejo, con cationes de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ , y gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  disueltos en muy escasa proporción.

Las variaciones en las presiones de entrapamiento (profundidades) o formación en los diferentes minerales del depósito se deberían a cambios bruscos en la profundidad de la tabla de agua, apoyado por la presencia de brechas con clastos angulosos de roca de caja y/o fragmentos de mineralizaciones anteriores lo que sugiere descensos muy violentos en la presión de fluidos, ya sea por movimientos sísmicos o por erupciones de tipo hidrotermal (Hedenquist y Hemley, 1985). La escasa profundidad de emplazamiento de esta veta, menor a 1 Km según las texturas dominantes, en condiciones de presión hidrostática de acuerdo al modelo de Morrison *et al.* (1989), sugieren que el desplazamiento de la falla por actividad tectónica produjo aperturas que actuaron como un mecanismo de succión (Sibson, 1990) con el resultado de un ascenso de los fluidos y brusca caída de presión que favoreció la ebullición y la precipitación mineral.

## CAPÍTULO VI

### ISÓTOPOS

#### 6-1 Introducción

Para determinar las características de los fluidos y de los procesos que tuvieron lugar durante la precipitación de los minerales en el yacimiento Puerto San Antonio se analizaron las relaciones isotópicas de Sr en fluoritas, C y O en calcitas, de S y O en baritina y O en cuarzo.

Los isótopos de Sr permitirán conocer la fuente del Sr, y por extensión del Ca, y si el fluido fue homogéneo, o no, durante los distintos estadios.

En carbonatos hidrotermales la variación en los contenidos isotópicos de C y O determinará la composición isotópica de los fluidos hidrotermales involucrados como indicadora de su origen y de la naturaleza de las especies de carbono disueltas.

En un sistema epitermal de baja sulfuración (tipo adularia-sericita) la baritina es precipitada durante el enfriamiento y principalmente durante la mezcla de fluidos hidrotermales tardíos con agua meteórica. El estudio de la composición isotópica del S en la baritina informa acerca de su origen, de la relación  $H_2S/SO_2$ , si hubo cambios en el estado de oxidación durante su precipitación y de la interacción con agua superficial.

La composición isotópica de O en calcita, baritina y cuarzo permite obtener información para comprender el origen, naturaleza y evolución de los fluidos hidrotermales.

## 6-2 Materiales y métodos

Para analizar las relaciones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se escogieron 2 muestras de fluorita pertenecientes al estadio 2 y 6. Las muestras fueron analizadas en el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), CONICET. La cantidad de Rb fue insuficiente para determinar edad.

Para obtener valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  se enviaron para su análisis 3 muestras de calcita, 2 de ellas pertenecientes al estadio 2, una con textura lamelar y la otra con textura granular romboédrica, la otra muestra con textura nodular, hábito escalenoédrico, que se halla rellenando huecos, perteneciente al estadio 5. Las muestras fueron separadas manualmente y las determinaciones se realizaron en el INGEIS, CONICET, Buenos Aires.

Se seleccionaron manualmente 5 muestras de baritina pertenecientes al estadio 3 para determinar la relación  $\delta^{34}\text{S}$ . Una de las muestras se envió al INGEIS, CONICET, Buenos Aires y dos al laboratorio Geochron, Massachussets, EEUU. Los análisis fueron computados usando la fórmula:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{muestra}} \text{ ‰} = \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{muestra}}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{estandar}}} - 1 \quad \times 1000 \quad \text{donde el } {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{estandar}} \text{ es la troilita del}$$

meteorito del Cañón del Diablo (CDT).

En el laboratorio ACTLABS, Ontario, Canadá se determinaron las relaciones  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en 2 muestras de baritina y  $\delta^{18}\text{O}$  en otras 2 de cuarzo.

### 6-3 Isótopos inestables

Los isótopos son átomos de un elemento de distintas masas, de distintas cantidades de neutrones, pero de la misma cantidad de protones (mismo número atómico) y tienen similares propiedades químicas.

Los isótopos inestables o radiactivos se desintegran con una velocidad exponencial constante. La mitad de los isótopos radioactivos se desintegra en un intervalo de tiempo definido y constante formando isótopos radiogénicos. Este intervalo se denomina período de semidesintegración, y es característico para un isótopo radioactivo, y no depende de la temperatura, presión u otros factores.

#### Propiedades de algunos isótopos radioactivos:

Isótopo radioactivo	Período de semidesintegración en años (mediavida)	Producto de desintegración radioactiva = isótopo radiógeno
$^{87}\text{Rb}$	$48,6 \times 10^9$	$^{87}\text{Sr}$
$^{232}\text{Th}$	$14,0 \times 10^9$	$^{208}\text{Pb}$
$^{40}\text{K}$	$1,3 \times 10^9$	$^{40}\text{Ar}$
$^{238}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$	$^{206}\text{Pb}$
$^{235}\text{U}$	$0,7 \times 10^9$	$^{207}\text{Pb}$
$^{14}\text{C}$	5730	$^{14}\text{N}$

Principalmente hay cinco tipos de información en el uso de isótopos radiogénicos: a) determinación de la edad, b) rastreo de la fuente isotópica, ambas encuentran utilidad en el campo de la geología hidrotermal, c) Su uso es útil además para establecer la interrelación entre sistemas hidrotermales y litologías asociadas, o historias internas de los sistemas, para delinear la fuente de ciertos componentes dentro del sistema, d) las relaciones Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Pb-Pb, K-Ar,  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ , y Re-Os se utilizan como geocronómetros y e) el fraccionamiento de los elementos pesados durante el proceso natural es importante para discernir si la fuente de los metales en un depósito mineral es magmática o cortical.

### **Fluorita: Isótopos de Estroncio**

Los isótopos de estroncio proveen información útil acerca de la fuente de elementos similares como Ca, Ba y eventualmente Na y K, los cuales son importantes constituyentes de los fluidos mineralizantes. Revelan historias acerca de la interacción roca-fluido y de la paleohidrología. Usados en combinación con los isótopos de Pb y S en los minerales de mena, con el C, O, H en los minerales de ganga y con las inclusiones fluidas, constituyen una poderosa herramienta para el rastreo de la mayoría de los componentes principales de un sistema hidrotermal.

La relación de estroncio inicial es la relación entre el isótopo producido radiactivamente  $^{87}\text{Sr}$  y el isótopo ordinario  $^{86}\text{Sr}$ , no radioactivo, en el momento en que las rocas y minerales cristalizaron.

Los isótopos de Sr han sido utilizados ampliamente en estudios de procedencia de fluidos en depósitos minerales relacionados a intrusiones. Siempre el Sr ha derivado de una mezcla de fuentes ígneas y rocas de campo. Cuando la mineralización se aloja en la intrusión el isótopo de Sr refleja la composición magmática pero éste varía hacia la mineralización más distal donde aumenta la influencia de Sr derivado del exterior (Richards and Noble, 1998).

En ambientes marinos la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua de mar ha cambiado a través del tiempo geológico a causa de la adición de Sr desde rocas con variables relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . La variación en la composición isotópica del Sr marino se interpreta como diferencias en la proporción de rocas antiguas, o más ácidas y jóvenes y/o más rocas básicas que son meteorizadas sobre la superficie de los continentes (Brass, 1976). Por otra parte la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el ámbito continental es una poderosa herramienta para conocer la fuente de los fluidos hidrotermales (por ejemplo: Kesler *et al.*, 1988, Barbieri *et al.*, 1987, Strong *et al.*, 1984, Ruiz *et al.*, 1984, Canals *et al.*, 1992, Canals *et al.*, 1999).

No hay valores publicados correspondientes a fluoritas del Macizo Nordpatagónico o del Macizo del Deseado. Bonuccelli (com. pers.) realizó análisis isotópicos en fluoritas de Caliza Herrada, en el área de Sierra Grande, determinando valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   $0,71078 \pm 0,00003$  para fluorita de reemplazo en calizas y de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   $0,70831 \pm 0,0003$  para fluoritas de venillas dentro de la caliza.

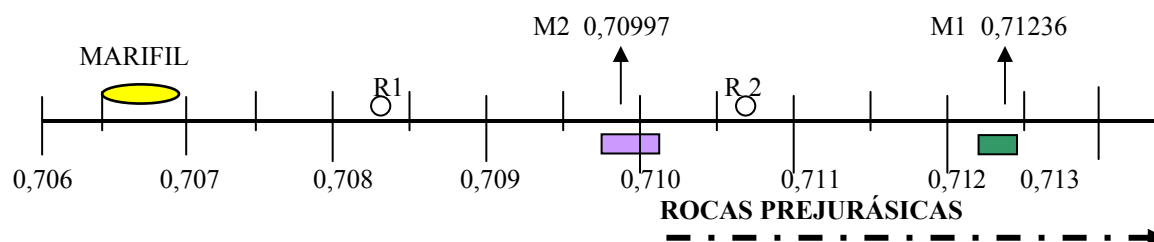
### Resultados y discusión

Los fluidos formadores de la mineralización están relacionados a la etapa póstuma de la intrusión de rocas de edad jurásica del Complejo Marifil que constituyen la caja de la mineralización. Las muestras pertenecen a 2 pulsos distintos; la muestra 1 es fluorita bandeada del estadio 2 que forma clastos redondeados, los cuales a su vez están rodeados por fluorita violeta granular muy fina, (muestra 2) tipo porcelana, del estadio 6. Se obtuvieron las siguientes relaciones isotópicas iniciales:

M1) Verde bandeada Sr: 330 ppm  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ :  $0,712360 \pm 0,00008$  (0,71228-0,71244)

M2) Violeta granular Sr: 130 ppm  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ :  $0,709970 \pm 0,00009$  (0,70988-0,71006)

En la figura 48 se comparan los valores obtenidos en las fluoritas de Puerto San Antonio con los obtenidos en fluoritas de Caliza Herrada y valores correspondientes a rocas del Complejo Marifil.



**Figura 48:** M1 y M2 valores isotópicos de muestras de fluorita del yacimiento Puerto San Antonio. R: valores isotópicos de Sr de fluoritas de Caliza Herrada, en la zona de Sierra Grande; R1: fluorita en vetas dentro de la caliza, R2: fluorita de reemplazo en calizas (Bonuccelli, com. pers.).

En la tabla 29 se detallan los valores isotópicos iniciales de rocas del Complejo Marifil, Chon-Aike (Macizo del Deseado) y de rocas prejurásicas del Macizo Nordpatagónico:

<b>Roca</b>	<b>Localización</b>	<b>Edad</b>	<b>Relación inicial <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>Autor</b>
Complejo Marifil	Arroyo Verde – Estancia Marifil-	183 ± 2 Ma	0,7068 ± 0,0001	Llambías <i>et al.</i> , 1984
Complejo Marifil.	Dique Ameghino-	181 ± 4 Ma	0,7065 ± 0,0004	Rapela y Pankhurst,1993
Complejo Marifil	Sierra Negra-Cerros del Ingeniero	181 ± 7 Ma	0,7068 ± 0,0002	Rapela y Pankhurst,1993
Complejo Marifil	Península Camarones	178 ± 1 Ma	0,7067 ± 0,0001	Rapela y Pankhurst,1993
Chon-Aike	Macizo del Deseado	168 ± 1.9 Ma	0,7066 ± 0,0002	Pankhurst <i>et al.</i> , 2000
Nahuel Niyeu Complejo Yaminué	Macizo Nordpatagónico	600 ± 25 Ma 850 ± 50 Ma	>0,71	Linares <i>et al.</i> , 1990

**Tabla 29:** Valores iniciales isotópicos de Sr para rocas del Complejo Marifil y Yaminué.

La fluorita de la muestra 1 que se depositó en un estadio anterior a la fluorita de la muestra 2 posee  $> ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . La diferencia no se puede explicar por un problema de edad, sino en su origen en más de una fuente: intrusión magmática y roca de caja, o fluidos provenientes de distinta intrusión magmática para cada fluorita. El estroncio de la fluorita bandeada con un valor isotópico más alto al de las rocas de caja (Figura 48), provendría de zonas más profundas, probablemente de las rocas prejurásicas que tienen relaciones isotópicas mayores a 0,71 (Linares *et al.*, 1990).

La diferencia encontrada en las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las fluoritas entre las 2 muestras analizadas es mayor que el error analítico e indicaría por una parte diferencias en la composición isotópica de los fluidos hidrotermales en el tiempo y por otra parte que los fluidos fueron isotópicamente heterogéneos excluyendo una fuente homogénea como origen del Sr.



## 6-4 Isótopos estables

Los isótopos estables son aquellos que no sufren descomposición radioisotópica.

Los más utilizados son los isótopos de los elementos ligeros, que además, son los más abundantes en la naturaleza. La razón se debe al hecho de que estos elementos, pese a su pequeña masa, poseen dos o más isótopos estables. Proveen información acerca de cuatro aspectos críticos en el entendimiento de los procesos geológicos:

- 1) Temperatura de la depositación mineral.
- 2) Fuentes de los fluidos hidrotermales.
- 3) Fuentes de azufre y carbono, y por extensión metales.
- 4) Interacciones fluido-roca de caja.

Los isótopos estables ligeros usados comúnmente en la investigación de mineralización hidrotermal incluyen:

Oxígeno	relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	estandar internacional: VSMOW (agua) VPDB (carbonatos)
Hidrogeno	relación D/H	estandar internacional: VSMOW
Carbono	relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	estandar internacional: VPDB
Azufre	relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	estandar internacional: CDT

Los isótopos de oxígeno, hidrógeno, carbono, y azufre pueden ser intercambiados entre fluidos y roca de caja a partir de reacciones hidrotermales, las cuales pueden incluir:

- 1- intercambio “críptico” de un elemento entre un fluido y un mineral sin una alteración.
- 2- Disolución-precipitación de minerales que alteran la porosidad de una roca, como el cuarzo precipitando en venillas.
- 3- Reacciones mineral-mineral durante la alteración.

Se presupone que en estos tres casos los productos de las reacciones están en presunto equilibrio isotópico con el fluido. Las relaciones isotópicas finales de los fluidos y rocas alteradas están en función de los valores iniciales del reservorio y de los parámetros que controlan las reacciones de intercambio de los minerales. Estos parámetros incluyen entre otros, la temperatura a la cual ocurre el intercambio agua-roca; la permeabilidad de la roca y las relaciones previas de intercambio entre los fluidos y las rocas.

### **Calcita: Isótopos de Carbono y Oxígeno**

Los relaciones isotópicas de carbono en la mayoría de rocas calcáreas marinas sedimentarias están cercanos al  $0 \pm 2 \text{ ‰}$  porque el estándar VPDB ( $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}$ ), es un fósil marino. La mayoría de los valores magmáticos caen entre  $-4$  y  $-8 \text{ ‰}$  (Barnes *et al.*, 1979), aunque hay medidas que caen fuera de este rango. El  $\text{CH}_4$  volcánico, tiene valores más bajos generalmente entre  $-25$  y  $-30 \text{ ‰}$ . Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de  $\text{CO}_2$  atmosférico se encuentran cercanos al  $-7$  por mil. El valor isotópico de C de la materia orgánica está relacionado al patrón fotosintético utilizado por la planta. El carbono orgánico fijado por las plantas tiene valores cercanos al  $-27 \text{ ‰}$  para  $\text{C}_3$  vegetal (Ehleringer, 1988) o  $-13 \text{ ‰}$  para  $\text{C}_4$  vegetal (Ehleringer *et al.*, 1991). Los valores cercanos a  $-13 \text{ ‰}$  son producidos solamente por algunas plantas más jóvenes al Terciario en frondas tropicales. La turba, el carbón, el petróleo tienen valores correspondientes a su fuente vegetal y el  $\text{CH}_4$  asociado con petróleo muestra un amplio rango de  $\delta^{13}\text{C}$  desde  $-30$  a  $-50 \text{ ‰}$ .

Los valores  $\delta$  de isótopos de Oxígeno para sustancias geológicas comunes están en el rango desde  $+40$  a  $-55 \text{ ‰}$ . El agua de mar tiene un valor  $\delta^{18}\text{O}$  de  $0 \text{ ‰}$  por definición porque es el estándar (VSMOW). En la naturaleza los océanos exhiben una ligera variación local ( $\pm 2 \text{ ‰}$ ) en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , en parte debido a la gran superficie de evaporación y en parte a la mezcla de aguas fundidas de origen polar. Prácticamente todas las rocas ígneas frescas caen

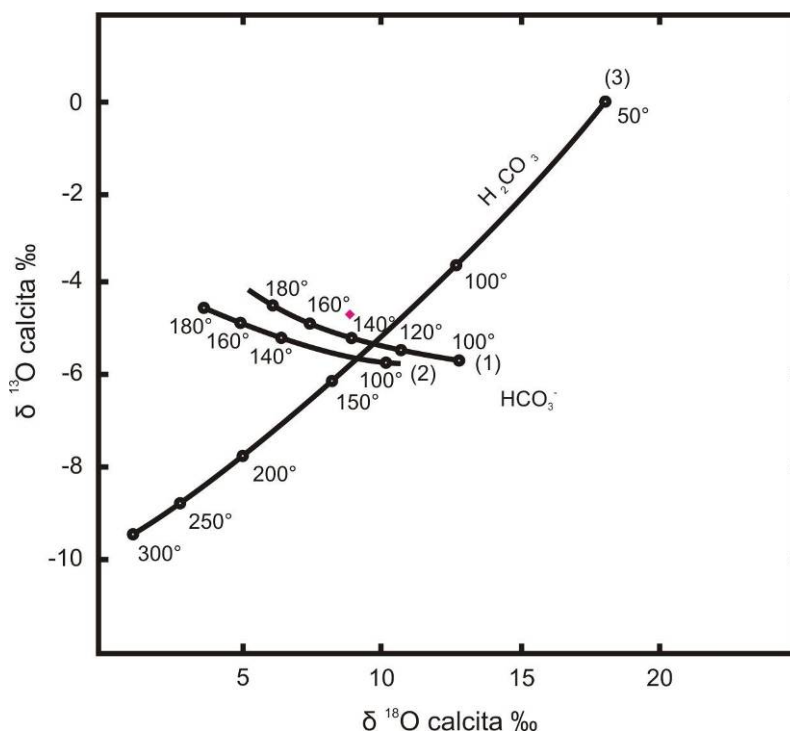
en el rango de 5 a 10 ‰, aunque hay algunos valores tan bajos como 0 ‰ en tanto que otros exceden el 15 ‰. El agua meteórica presenta valores menores al 0 ‰. Se considera agua meteórica a la que ha estado recientemente en la circulación atmosférica. El agua subterránea involucrada en muchos sistemas hidrotermales es, a menudo, de origen meteórico pero podría haber tenido intercambio o mezcla con otros fluidos y su composición podría no concordar con la composición de la precipitación original.

Para distinguir el origen de los carbonatos se estudian en forma combinada los isótopos de carbono y oxígeno. En las calcitas hidrotermales las variaciones isotópicas se deben principalmente a los siguientes procesos: (1) mezcla de dos diferentes fluidos que producen la precipitación de la calcita; (2) interacción entre fluido y roca: (a) precipitación de calcita debido a la interacción fluido-roca, (b) alteración secundaria de calcita primaria por interacción de un fluido posterior. Otras variables que controlan la composición isotópica final de las calcitas hidrotermales incluyen la composición isotópica inicial del fluido y de la roca de caja, temperatura y especies de carbón disueltas.

Teóricamente una calcita depositada desde un fluido dominado por  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (en realidad,  $\text{CO}_2$  acuoso +  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) a temperaturas entre 100 y 300° C puede tener una correlación positiva entre los valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  debido a una disminución de la temperatura, porque los factores de fraccionamiento entre calcita- $\text{CO}_2$  para carbono y entre calcita- $\text{H}_2\text{O}$  para oxígeno son linealmente correlacionables con la temperatura (Ohmoto y Rye, 1979; O'Neil, 1986).

La solubilidad de la calcita en un fluido hidrotermal se incrementa con la disminución de la temperatura (Holland y Malinin, 1979), por lo tanto la calcita no puede ser depositada desde un fluido por simple enfriamiento bajo las condiciones de un sistema cerrado. En un sistema abierto se asume que tanto la desgasificación de  $\text{CO}_2$  o la interacción fluido-roca pueden ser responsables de la depositación de calcita. Si la calcita es depositada por una solución  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dominante debido a una desgasificación de  $\text{CO}_2$  y acompañada de un

progresivo cambio en la temperatura, la calcita resultante tiene una correlación positiva  $\delta^{13}\text{C}$  -  $\delta^{18}\text{O}$ . La pendiente resultante es más pequeña que la de un sistema cerrado, y los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcita resultante son más bajos que los de un sistema cerrado porque el  $\text{CO}_2$  desgasificado está enriquecido en  $^{13}\text{C}$  relativo a la calcita precipitada (Zheng 1999). En un sistema abierto la pendiente de la correlación es mayor que para un sistema cerrado excluyendo la desgasificación de  $\text{CO}_2$  (Figura 49).



**Figura 49:** Gráfico de valores  $\delta^{13}\text{C}$  contra valores  $\delta^{18}\text{O}$  de carbonatos. Las curvas 1, 2 y 3 son líneas de fraccionamiento en equilibrio como una función de la temperatura para calcita, asumiendo  $\text{HCO}_3^-$  (curvas 1 y 2) y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (curva 3) donde son las especies dominantes. Las curvas 1 y 3 fueron calculadas para un agua clorurada con  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -4,5 \text{ ‰}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = -7,5 \text{ ‰}$ ; la curva 2 está calculada para agua calentada por vapor con valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -7 \text{ ‰}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = -7,5 \text{ ‰}$  (tomado de Simmons y Christenson, 1994). ♦ Calcita del estadio 2 de Puerto San Antonio.

La composición química e isotópica de los fluidos mineralizantes cambia progresivamente durante su flujo a través de las rocas de caja, por esta razón las rocas están sujetas a la interacción con los fluidos, produciéndose así la alteración hidrotermal.

## Resultados

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  determinados para las calcitas del yacimiento Puerto San Antonio (tabla 29) son semejantes a los de carbonatos hidrotermales con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre +2 y -8, formados por fluidos magmáticos (Ohmoto and Rye, 1979). Se calculó el valor isotópico del oxígeno del agua y del carbono del  $\text{CO}_2$  en equilibrio con la calcita, considerando: a) las temperaturas de formación que se determinaron con inclusiones fluidas, b) el pH moderadamente ácido dado que la alteración de la roca de caja es principalmente sericita y c) que en el fluido predomina el  $\text{CO}_2$  como especie dominante de C ya que en el promedio de los fluidos hidrotermales con pH menores de 6 éste predomina por encima de  $\text{HCO}_3^-$  (Faure, 1998). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 30.

Calcita		Fluidos en equilibrio			
PDB	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ PDB ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ SMOW ‰	T °C
SA2	$-6,0 \pm 0,2$	$+ 11,4 \pm 0,2$	-8,4	-2,8	T: 130° C
SA2	$-5,9 \pm 0,2$	$+ 11,4 \pm 0,2$	-7,1	-1,07	T: 158 ° C
SA5	$-9,3 \pm 0,2$	$+ 22,8 \pm 0,2$	-10	+14,05	T: 220° C

**Tabla 30:** Datos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  obtenido en muestras de calcita de los estadios 2 y 5 con los valores calculados de los fluidos en equilibrio a las temperaturas correspondientes.

Para determinar el fraccionamiento isotópico calcita-agua para oxígeno se utilizó la fórmula de Zheng (1999) para temperaturas de 0-1200° C donde:

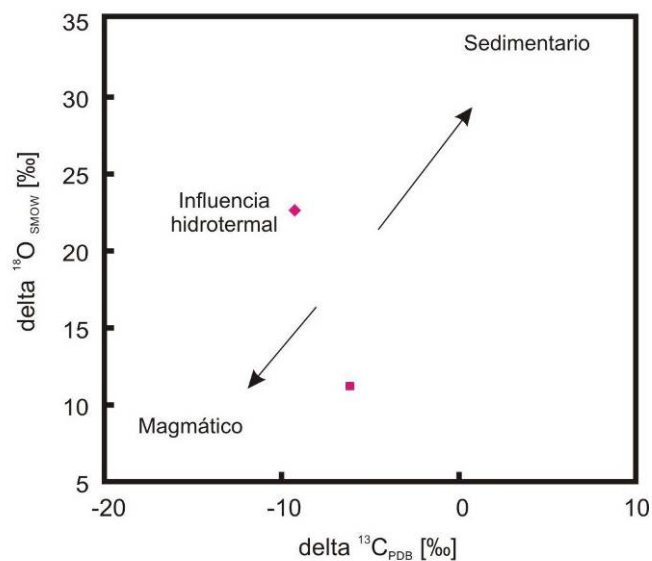
$$1000\ln\alpha = D10^6 + E \frac{10^3}{T^2} + \frac{F}{T} \quad D: 4,01 \quad E: -4,66 \quad F: 1,71$$

Para el fraccionamiento calcita -  $\text{CO}_2$  del carbono se utilizó la fórmula de Ohmoto & Rye (1979) para temperaturas < 600° C donde

$$1000\ln\alpha = C (10^9) + \frac{D}{T^3} (10^6) + \frac{E}{T^2} (10^3) + \frac{F}{T} \quad C: -0,891 \quad D: 8,557; E: -18,11 \quad F: 8,27$$

En la figura 50 se observa una correlación negativa con relaciones isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  semejantes en las dos calcitas del estadio 2, tanto la lamelar como la rombohédrica. La calcita nodular del estadio 5, tiene un  $\delta^{13}\text{C}$  ligeramente más negativo lo que indicaría que se ha enriquecido en carbono liviano y  $\delta^{18}\text{O}$  es mucho más alto. El enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  puede ser causado tanto por una disminución de la temperatura como por un incremento en el contenido del mismo en el fluido (Faure, 1998). En este caso se descarta el efecto de la temperatura ya que el mayor contenido de  $^{18}\text{O}$  corresponde con una temperatura de precipitación más alta.

Se infiere que los fluidos responsables de la depositación de la calcita tenían distinto origen en cada uno de los dos estadios. En el estadio 2 los fluidos tienen  $\delta^{18}\text{O}$  ligeramente más livianos para la calcita lamelar coincidentes con la precipitación desde aguas en ebullición, ricas en  $\text{CO}_2$  vapor, enriquecido en  $^{16}\text{O}$ . En el estadio 5 el fluido está enriquecido en oxígeno pesado indicando una gran participación de agua meteórica. Esta calcita habría precipitado en un sistema abierto (quizás con ebullición) y escasa interacción con la roca de caja, similar a los de tipo travertínico, enriquecido en oxígeno pesado (Lopez Vera, 1989).



**Figura 50:** Relación entre  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  entre las muestras de calcita.  $\blacklozenge$ : calcita perteneciente al estadio 5.  $\blacksquare$ : calcitas pertenecientes al estadio 2. Modificado de Götze et al (2001).

La composición isotópica del carbono del fluido en equilibrio con la calcita varía muy poco en los 2 estadios. El fluido en equilibrio con la calcita lamelar tiene una composición isotópica de carbono ligeramente más liviana y en el estadio 5 está enriquecido en carbono ligero con una diferencia entre 2,9 y 1,6 ‰.

### **Baritina: Isótopos de azufre y oxígeno**

Los tres más importantes reservorios de azufre en depósitos minerales hidrotermales son: el azufre magmático, el sulfato marino y los sulfuros sedimentarios. El azufre en sistemas magmáticos puede ser liberado adentro de una fase fluida o fundido sulfuroso vía exholución magmática o cristalizado como sulfuros o sulfatos magmáticos. En un fundido dominado por sulfuros ocurre un pequeño fraccionamiento entre el fundido, cristales y las fases fluidas, todas tienen valores  $\delta^{34}\text{S}$  entre +2 y -2. Bajo condiciones oxidantes el fluido magmático exuelto podría tener valores mayores a +5 ‰ (Ohmoto, 1972). Los sulfuros magmáticos lixiviados por fluidos tardíos aportan azufre magmático a los fluidos hidrotermales y podría preservarse el valor isotópico del azufre magmático. Esto ocurre porque la lixiviación es un proceso de no-equilibrio.

### **Resultados**

En la tabla 31 se consigna el  $\delta^{34}\text{S}$  medido y el calculado para el  $\text{H}_2\text{S}$  en equilibrio con la baritina a la temperatura de 200° C que es la media de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas. Para el cálculo se utilizó la fórmula de Ohmoto and Rye (1979) para T° entre 200° y 350° C, donde:

$$1000\ln\alpha = D10^6 + E \frac{10^3}{T^2} + \frac{F}{T} \quad D: 5,260; E: 0,00; F: 6,00$$

Además se detallan los resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  de dos muestras de baritina y el valor del agua fluidos en equilibrio. Para el cálculo se usa la fórmula de fórmula de Zheng (1999) para temperaturas de 0-1200° C donde:

$$1000\ln\alpha = D10^6 + E \frac{10^3}{T^2} + \frac{F}{T} \quad D: 3,94; E: -5,47 F: 1,86$$

Un valor homogéneo indica que la fuente del S es una sola, sin cambios importantes en el estado de óxido-reducción durante la depositación de la baritina. Este valor implica una fuente de S cortical, no mantélica ( $\delta^{34}\text{S} \pm 0 \text{‰}$ ).

Baritina	Fluidos en equilibrio			
	$\delta^{34}\text{S}$ CDT ‰	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ CDT ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ SMOW ‰
Baritina 1	+ 7,2 ± 0,07	-----	-22,29 ± 0.07	----- ( INGEIS)
Baritina 2	+ 7,4	-----	-22,09	----- (GEOCHRON)
Baritina 3	+ 7,7	-----	-21,79	----- (GEOCHRON)
Baritina 4	+ 9,2	+11,4	-20,29	+3,5 (ACTLABS)
Baritina 5	+ 6,9	+12,5	-22,59	+4,6 (ACTLABS)

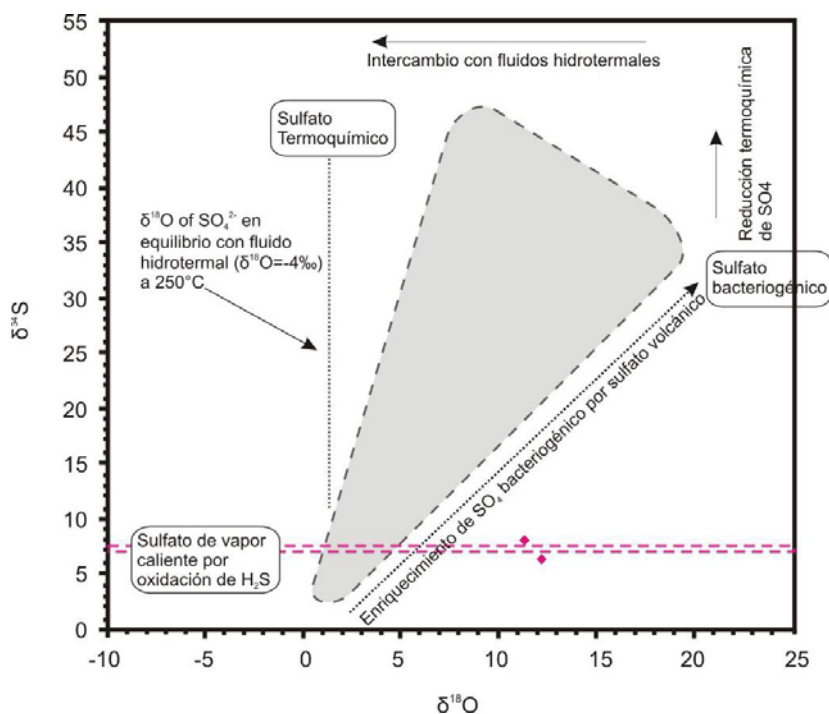
**Tabla 31:** Valores isotópicos del  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de la baritina y del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del fluido en equilibrio.

El agua marina tiene un  $\delta^{34}\text{S} \pm +21 \text{‰}$ . El valor intermedio entre ambos corresponderá a mezclas de dos fuentes o a modificaciones en la composición inicial de las mismas debido a procesos físicos, químicos u orgánicos. Un valor bajo podría indicar que el azufre proviene de la oxidación de sulfuros de composición isotópica semejante, o por mezcla de dos fuentes. En este caso el ambiente es de baja profundidad, temperatura media (200° C), la roca de caja está formada por vulcanitas y piroclastitas ácidas jurásicas. La alteración de la



roca de caja principalmente sericitica indica un pH ácido y la baritina se deposita junto con fluorita y cuarzo-calcedonia.

Tanto la temperatura como los cambios en el estado de oxidación de las soluciones (relación  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ ) constituyen los factores más importantes para el fraccionamiento isotópico del S (Ohmoto y Goldhaber, 1997). En este caso, soluciones hidrotermales generadas en ambiente plutónico evolucionan o se mueven hacia ambientes más superficiales de temperatura más baja con hematita como fase estable. Un cambio de esta naturaleza implica que las especies oxidadas, en este caso probablemente  $\text{SO}_2$ , se enriquecen en el isótopo pesado con respecto al  $\text{H}_2\text{S}$ . El  $\text{SO}_2$  enriquecido en S pesado es el que se oxida dando lugar a la formación de sulfatos también enriquecidos en el isótopo pesado con respecto a la solución hidrotermal. Los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de la baritina coinciden con los rangos de valores magmáticos (Figura 51).



**Figura 51:** Gráfico mostrando la evolución en la composición de los miembros finales de los isótopos de oxígeno y azufre en baritina hidrotermal. La línea punteada horizontal representa el  $\delta^{34}\text{S}$  de la baritina del estadio 3 del yacimiento Pto. San Antonio y  $\blacklozenge$  representan las muestras que se analizaron por  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . Modificado de Rye (2005).

La composición isotópica del S derivó posiblemente directamente desde una fuente magmática o indirectamente por lixiviación de rocas volcánicas. El angosto rango de los valores isotópicos sugiere que durante la depositación de la baritina el valor  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido fue constante.

### **Cuarzo: isotópos de O**

Estudios de equilibrio isotópico de la relación cuarzo-fluido han demostrado que el cuarzo es muy resistente al intercambio isotópico (Clayton and Steiner, 1975) y por lo tanto sus valores isotópicos no varían con la recristalización.

### **Resultados**

Las muestras analizadas corresponden a cuarzos de forma prismática alojados en bordes de fracturas y huecos, correspondientes al estadio 6. En la tabla 31 se resumen los resultados obtenidos en dos muestras de cuarzo y las relaciones isotópicas del fluido en equilibrio para una temperatura de 239,5° C determinada por inclusiones fluidas. Para calcular el fraccionamiento isotópico de las aguas en equilibrio se utilizó la ecuación de Zheng (1993a) para temperaturas de 0-1200° C donde:

$$1000 \ln\alpha = \frac{D10^6}{T^2} + E \frac{10^3}{T} + F \quad D: 4,48 \quad E: -4,77 \quad F: 1,71$$

Los valores isotópicos obtenidos estarían indicando una importante y variable participación de aguas meteóricas similares a los de la calcita y de la baritina. Comparando los valores isotópicos con los de cuarzo de vetas en el Macizo del Deseado (Schalamuk *et al.*, 1999a, 1999b; Guido *et al.*, 2001; Moreira *et al.*, 2004) se observa que la variación es muy importante entre las distintas áreas y dentro de cada área con valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  de los fluidos en equilibrio con el cuarzo que se encuentran entre -9,94 y +5 ‰.

Los fluidos serían isotópicamente más pesados y similares a los del cuarzo del área La Josefina, provincia de Santa Cruz en vetas de cuarzo asociado a Au/Ag (Schalamuk *et al.*, 1999a) con temperaturas de formación similares y valores isotópicos para el fluido entre 4,4 y 6,35 ‰. El enriquecimiento en oxígeno pesado indica mayor participación de aguas meteóricas. Los resultados se presentan en la tabla 32.

	<b>Cuarzo</b>	<b>Fluidos en equilibrio</b>	
	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ SMOW ‰	
Cuarzo 1	+25,9	+16,42	(ACTLABS)
Cuarzo 2	+14,8	+ 5,32	(ACTLABS)

**Tabla 32:** Valores isotópicos de  $\delta^{18}$  en cuarzo del estadio 6 de Puerto San Antonio.

## 6-5 Discusión

Las variaciones en las relaciones isotópicas de Sr de la fluorita en los distintos estadios indican fuentes heterogéneas para el mismo y por extensión para el Ca.

En la calcita la fuente de carbono es homogénea con una signatura magmática, mientras que la variación isotópica del oxígeno señala mezclas de fluidos con variable intervención de aguas meteóricas durante la depositación de la mineralización.

El azufre de la baritina tiene un origen magmático probablemente derivado desde una fuente magmática o de la lixiviación de rocas volcánicas. El angosto rango de los valores isotópicos sugiere que el  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido fue constante durante la depositación de la baritina. El valor isotópico del O en la baritina en las 2 muestras analizadas varía en +1,1 ‰ podemos asumir que no cambió durante la depositación o que se debe a cambios en la temperatura y la variación podría ser más importante ya que la  $T_h$  tomada para el cálculo es un promedio de las obtenidas que varían entre 131° y 280° C y se consideraría mezcla de aguas con variables cantidades de aguas meteóricas lo mismo que para la calcita.

El caso del cuarzo es el mismo que para calcita y baritina, las  $T_h$  son muy variables y como para el cálculo tomamos un promedio puede pasar: 1-que el valor isotópico de oxígeno en el fluido sea variable, 2- que sea un problema de variación de las temperaturas de formación o 3- lo más probable ambas cosas a la vez. Cualquiera de las opciones estaría indicando mezcla de aguas.

A partir del estudio isotópico de los diferentes minerales determinamos que la proveniencia del Sr (Ca) en los dos estadios estudiados es diferente, que la fuente del C y S fue más homogénea con una impronta magmática y que la fuente del O en los diferentes estadios y aún dentro de un mismo estadio fue versátil, con variables proporciones de agua meteórica, correspondiendo a mezcla de aguas profundas y superficiales.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES

La fluorita de Puerto San Antonio se depositó en un marco tectónico inestable, evidenciado por numerosos episodios de brechación y depositación. La brechación se debió posiblemente a la obstrucción de las fracturas por depositación de mineral con aumento de la presión, nueva fracturación, etc, donde la liberación de presión en la veta y el movimiento de las soluciones fueron repetidos en el tiempo.

Las rocas que forman la caja del depósito pertenecen al Complejo Marifil de edad Jurásico medio – superior. La depositación fluorítica está asociada a la fase póstuma de este vulcanismo. En el área del yacimiento se reconocieron riolitas, traquiandesitas, ignimbritas riolíticas, tobas y areniscas tobáceas.

Parte de la veta está constituida por brechas cuyos clastos son de fluorita y de roca de caja (ignimbritas y tobas) redondeados y angulosos. Las texturas de las fluoritas, fibrosas, bandeadas y cristales cúbicos, octaédricos y dodecaédricos coexistentes indica condiciones muy cambiantes para los mismos en presión, temperatura, redox y composición principalmente. Los fluidos, según las texturas, fueron sobresaturados con alta tasa de flujo (fluorita fibrosa y clastos redondeados) o baja tasa de flujo (fluorita porcelana). En sistemas acuosos de baja salinidad y pH 5 se forman cristales cúbicos que pasan a octaedros y dodecaedros con aumento de pH y/o temperatura, su coexistencia está indicando variaciones rápidas en T° y pH de los fluidos.

Durante la precipitación de la mineralización hubo episodios de ebullición indicados por la presencia de calcita lamelar y adularia en los estadios 2 y 6. En el caso de la calcita la ebullición inicial, como consecuencia de la rápida pérdida de CO<sub>2</sub>, no se sostiene en el tiempo ya que el reemplazo por cuarzo y adularia es parcial. Las diferentes texturas en la calcita están relacionadas a presencia de complejos con SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> y aumento en la alcalinidad

del medio. Las texturas observadas en los minerales del grupo de la sílice reflejan cambios mineralógicos y texturales producto de variaciones en las condiciones de los fluidos como velocidad de enfriamiento, mezcla de fluidos, relación con la roca de caja y ebullición. La crustificación podría deberse a pérdidas episódicas de presión por repetidos procesos de fracturación y brechamiento, mientras que la textura en peine del cuarzo estaría señalando condiciones relativamente estables durante su depositación. Las lamelas de baritina intercrecidas son típicas de cristales precipitados en la interfase entre soluciones oxidadas y reducidas. La solubilidad de la baritina es tan baja que se sobresatura y precipita cuando trazas de Ba y sulfato entran en contacto. La adularia rómbica de estructura desordenada indica condiciones de precipitación con cambios rápidos en las condiciones del sistema con temperatura alta que va descendiendo mientras se mantiene la ebullición.

La relación genética entre la roca de caja y la mineralización se evidencia por la concordancia entre los diagramas de ETR aunque con variable relación fluido/roca ya que la  $\sum ETR_{roca} / \sum ETR_{fluorita}$  es de 12/1 promedio con respecto a las lavas y 2/1 con respecto a las piroclásticas indicando una depositación en las primeras etapas de evolución. Las rocas son de alto flúor capaces de generar la extensa mineralización fluorítica del macizo Nordpatagónico.

La geoquímica de las fluoritas, calcitas y baritinas con enriquecimiento en La y Sr da una evidencia de la alcalinidad del medio, producido por la alteración de los feldespatos de la roca de caja. La baja cantidad de ETR y la preponderancia de ETRL indican un estadio temprano de cristalización, similar a la de fluoritas hidrotermales analizadas por Ganzeyeb y Sotskob, (1976). Usando los diagramas genéticos de Möller se observa que caen dentro del campo hidrotermal típico aunque la fluorita del estadio 6 podría ser recrystalizada. Las fluoritas de Puerto San Antonio tienen anomalías de Eu y de Ce cercanas a 1, indicando que el fluido desde el que se depositaron fue débilmente oxidante. Las características

geoquímicas de las fluoritas son similares a las de fluoritas asociadas a vetas epitermales de Au-Ag.

No hay una relación directa entre trazas, deformación de la celda y color de la fluorita, sin embargo el color verde parece relacionarse a mayor contenido de ETR y el violeta a menor contenido de estos elementos igual que el tono ámbar y el bandeado. La variedad de colores es un indicio de la heterogeneidad en la composición de los fluidos desde los cuales se precipitó la fluorita.

Las IF están caracterizadas por el amplio rango en las temperaturas de homogeneización, debido a diferentes generaciones de fluidos o a fluidos heterogéneos atrapados durante el crecimiento de los cristales. En los diferentes estadios fluorita y cuarzo se depositan a temperaturas relativamente altas, la calcita y la baritina a temperaturas más bajas indicando distintos pulsos de un fluido que se va enfriando paulatinamente. La diferencia en la  $T_h$  para minerales de un mismo estadio puede deberse a un descenso abrupto de la tabla de agua o mezcla de aguas. La salinidad de los fluidos es principalmente baja a moderada con mayor variación en baritina, tal variación podría ser el resultado de ebullición o mezcla de fluidos. En el estadio 3 hay descenso de temperatura desde la depositación de fluorita a calcita cuyas temperaturas son coincidentes con la  $T_h$  de las inclusiones secundarias en esa fluorita. Las salinidades de las IF en calcita son ligeramente mayores que en fluorita sugiriendo para este estadio un proceso de ebullición reafirmado por la textura lamelar de la calcita. En todos los minerales estudiados, principalmente en fluorita, algunas inclusiones mostraron comportamiento metaestable impidiendo determinar su salinidad exacta. Valores tan bajos son comunes en depósitos vetiformes de fluorita y este comportamiento es usual en depósitos epitermales formados por fluidos superficiales esencialmente calientes entrampados en condiciones de ebullición o similares. La profundidad de emplazamiento calculada está entre 428 m y 571 m por debajo de la tabla de agua (nivel freático) correspondientes a 42 y

56 bares para la fluorita, entre 17 m y 60 m correspondientes a 1,5 y 5,7 bares para la calcita del estadio 2, una profundidad de 243 m correspondientes a 24 bares para la calcita del estadio 5, una profundidad de 160 m correspondientes a 14,2 bares para la baritina y una profundidad de 344 m correspondientes a 34 bares para el cuarzo asumiendo condiciones hidrostáticas. Estos resultados indican variaciones en las presiones por descompresión violenta, descenso de la tabla de agua y enfriamiento del fluido con ligero aumento de la salinidad. Las temperaturas de los eutécticos varían entre  $-37^{\circ}\text{C}$  y  $-61,4^{\circ}\text{C}$  indicando que otros cationes como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  están presentes además del  $\text{Na}^{+}$  determinando un fluido químicamente complejo con gases disueltos como  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . La probable fuente de nitrógeno puede ser la destrucción de minerales como la biotita, el  $\text{SO}_2$  es más soluble en agua que el  $\text{H}_2\text{S}$ , se encuentra a bajas concentraciones en los fluidos hidrotermales con pH variable y se forma probablemente por oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  durante la mezcla de fluidos hidrotermales con agua subterránea de bajo pH.

Los fluidos fueron principalmente acuosos, la salinidad y temperatura relativamente bajas serían indicativas de mezcla de fluidos magmáticos con aguas meteóricas. Las inclusiones acuosas y los complejos metaestables observados principalmente en fluorita evidencian la ocurrencia de procesos de fracturamiento y recalentamiento con algunos episodios de ebullición.

A partir del estudio isotópico de los diferentes minerales se determinó que la proveniencia del Sr (Ca) en los dos estadios estudiados es diferente. En el estadio 2 es afín a los valores isotópicos de las rocas del Complejo Nahuel Niyeu (Prejurásico) y en el estadio 6 es cercano a los valores isotópicos del Complejo Marifil (Mesojurásico). La fuente del C y S fue más homogénea con una impronta magmática y la fuente del O en los diferentes estadios y aún dentro de un mismo estadio fue versátil, con diferentes proporciones de agua meteórica, correspondiendo a mezcla de aguas profundas y superficiales.



**LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO**

- Abruzky, H. 1976. Mina Puerto San Antonio. Valcheta-Provincia de Río Negro. Yacimientos de Fluorita. Informe inédito. 12 pp.
- Aliotta, G. 1983. Estudio genético, roentgenográfico y geoquímico de fluoritas de yacimientos de Río Negro y Chubut. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca. Inédita.
- Aliotta, G. 1985. Estudio genético de yacimientos de fluorita de Río Negro y Chubut. *Revista de la Asociación Argentina* 40 (1-2): 69-82.
- Aliotta, G. 1986. Estudio geoquímico de fluoritas de yacimientos de Río Negro y Chubut. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología* 17 (1-4): 27-37.
- Aliotta, G. y Luna, L. 1996. Geoquímica de fluorita de Puerto San Antonio comparada con las de otros yacimientos del Macizo Nordpatagónico, Río Negro. III Reunión de Mineralogía, Petrografía y metalogénesis de rocas máficas y ultramáficas. La Plata. Publicación N° 5. Actas: 17-26.
- Allen, R. D. 1952. Variations in chemical and physical properties of fluorite. *American Mineralogist* 37 (11-12): 910-930.
- Anders E. y Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 197-214.
- Andreis, R. 1965. Petrografía y paleocorrientes de la Formación Río Negro (tramo Gral Conesa-boca del Río Negro). *Revista del Museo de La Plata. V. Geología* 36: 245-310.
- Angelelli, V. 1962. Evaluación de los recursos naturales de la República Argentina (1° Parte). *Recursos Minerales*, Tomo VI.
- Angelelli, V., Schalamuk, I. y Arrospide, A. 1976. Los yacimientos no metalíferos y rocas de aplicación de la región Patagonia- Comahue. Ministerio de Economía, Secretaría

- de Estado de Minería, Anales XVII. Buenos Aires
- Angelelli, V. Schalamuk, I. y Fernández, R. 1980. Los yacimientos de minerales metalíferos y rocas de aplicación de la región centro-cuyo. Anales de la Secretaría de Estado de Minería 19. Buenos Aires.
- Aragón, E., Iñiguez Rodríguez, A. y Benialgo, A. 1996. A calderas field at the Marifil Formation, new volcanogenic interpretation, Norpatagonian Massif, Argentina. *Journal of South American Earth Science* 9(5-6): 321-328.
- Ardolino, A. 1981. El vulcanismo cenozoico del borde suroriental de la meseta de Somún Curá. VIII Congreso Geológico Argentino. Actas III: 7-23.
- Baranov, E. 1966. Uranium content in fluorite. *Geochemistry* 4: 795-797.
- Barnes, H. 1979. *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, 2° ed. Wiley, New York, 798 p.
- Barbieri, M., Tolomeo, L. y Voltaggio, M. 1983. Yttrium, lanthanum and manganese geochemistry in fluorite deposits from Sardinia (Italy). *Chemical Geology* 40: 43-50.
- Barbieri, M., Bellanca, A., Neri, R. y Tolomeo, L. 1987. Use of strontium isotopes to determine the sources of hydrothermal fluorite and barite from North-Western Sicily (Italy). *Chemical Geology* 66: 273-278.
- Bau, M. y Dulski, P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119: 213-223.
- Bau, M. y Moller, P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology* 45: 231-46.
- Bill, H., Sierro, J., y LaCroix, R. 1967, Origin of coloration in some fluorites. *American Mineralogist*, 52, 1003-1008.
- Bill, H. y Mareda, J. 1975. Endor Investigation of a  $V_F$  center in natural  $CaF_2$  crystals. *Chemical Physical Letters* 36: 218-221.

- Bill, H. y Calas, G. 1978. Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. *Physical Chemical Minerals* 3: 117–131.
- Bill, H. 1979. An  $O_2^-$  molecule ion in  $CaF_2$ : structure and dynamical features. *Journal Chemical Physical* 70: 277–283.
- Bill, H. 1982. Origin of the coloration of yellow fluorites: the  $O_3^-$  center structure and dynamical aspects. *Journal Chemical Physical* 76: 219–224.
- Bodnar, R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of  $H_2O$ - $NaCl$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 683-684.
- Bodnar, R.J. y Bethke, P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions. I: Fluorite and Sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Economic Geology* 79:141-161.
- Bouhlef, S. 1985. Composition chimique, fréquence et distribution de la série barytine – célestite dans le gisement de fluorine de Hammam Jédidi et Hammam Zeriba–Jebel Guébli (Tunisie nord orientale). *Bulletin Mineral* 108: 403–420.
- Braithwaite, R.S., Flowers, W.T., Haszeldine, R.N. y Russell, M. 1973. The cause of the colour of Blue John and other purple fluorites. *Mineralogical Magazine* 39: 401– 411.
- Brass, G.W. 1976. The variation of the marine  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 721-730.
- Brown, C. 1967. Fluorite in crystal-lined vugs in the Maquoketa Shale at Volga, Clayton County, Iowa. *American Mineralogist* 52 (11-12): 1735-1750.
- Browne, P.R., 1978. Hydrothermal alteration in active geothermal fields, *Annales Review Earth Planetary Science* 6: 229.
- Buchanan, L.J. 1981. Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest. En Dickinson, W. R. and Payne, W.D. (Eds.) *Relations of tectonics to the ore deposits in the South Cordillera*. *Arizona Geological Society Digest* 14: 237-262.
- Camino, R. 1983. Descripción geológica de las Hojas 39g, Cerro Tapiluke y 39h,

- Chipauquil, provincia de Río Negro. Servicio Geológico Nacional. Inédito
- Camino, R. 1999. Hoja Geológica 4166-I Valcheta. Provincia de Río Negro. Geología. SEGEMAR. 121 pp.
- Camino, R. 1999. *Geología Argentina*. Subsecretaría de Minería de la Nación, Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 29, Buenos Aires.
- Camino, R y Parica, C. 1985. El significado de nuevas edades Rb- Sr de rocas ígneas de Patagonia septentrional. Departamento de Geología, Universidad Nacional de Chile. Comunicaciones 35: 41-43.
- Camino, R., Chernicoff, C. y Varela, R. 1994. Evolución tectónico-metamórfica y edad del Complejo Yaminué, Basamento pre-Andino norpatagónico, República Argentina. 7° Congreso Geológico Chileno, Concepción. Tomo II: 1301-1305.
- Campbell, A., Banks, D., Phillips, R. y Yardley, B. 1995. Geochemistry of Th-U-REE mineralizing magmatic fluids, Capitan Mountains, New Mexico. *Economic Geology* 90: 1271-1287.
- Canals, A., Cardellach, E., Rye, D.M. y Ayora, C. 1992. Origin of the Atrevida Vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain): Mineralogic, Fluid Inclusion and Stable Isotope Study. *Economic Geology* 87: 142-153.
- Canals, A., Cardellach, E. Moritz, R. y Soler, A. 1999. The influence of the enclosing rock type on the barite deposits (Eastern Pyrenees, Spain): fluid inclusion and isotope (Sr, S, O, C) data. *Mineralium Deposita* 34: 199-210.
- Cerny, P. y Chapman, R. 1986. Adularia from hydrothermal vein deposits: extremes in structural state. *Canadian Mineralogist* 24: 717-728.
- Ciciarelli, M. 1990. Análisis estructural del sector oriental del macizo Nordpatagónico y su significado metalogénico. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata, 152 p.

(Inédita)

- Clayton, R.N. y Steiner, A. 1975. Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39: 1179-1186.
- Constantopoulos, J. 1988. Fluid inclusion and REE geochemistry of fluorite from south-central Idaho. *Economic Geology* 83: 626-636.
- Corbella, H. 1974. Informe sobre las minas de fluorita de Sierra Grande. (SAMI y C en la provincia de Río Negro), Buenos Aires.
- Corbella, H. 1984. El vulcanismo de la altiplanicie del Somuncurá. Relatorio IX Congreso Geológico Argentino. Tomo 1: 267-300.
- Cortes, J. 1981a. El sustrato precretácico del extremo noreste de la provincia del Chubut. *Revista de la Asociación Argentina XXXVI (3): 217-235.*
- Cortes, J., Caminos, R. y Leanza, H. 1984. La cobertura sedimentaria paleozoica. En *Geología y Recursos Naturales de la provincia de Río Negro. IX Congreso Geológico Argentino, Bariloche. Relatorio 1 (3): 65-84.*
- Christiansen, E.H., Burt, D.M. y Sheridan, M.F. 1983. The petrogenesis of topaz-rhyolite from the western United States, *Contribution Mineralogy and Petrology* 83: 16-30.
- Christiansen, E.H., Bikun, J., Sheridan, M. y Burt, D.M. 1984. Geochemical evolution of topaz rhyolites from the Thomas Ranger and Spor Mountain, Utah. *American Mineralogist* 69: 223-236.
- Church T. M. y Bemat, M. 1972. Thorium and Uranium in marine barite. *Earth and Planetary Science Letters* 14: 139-144.
- Croce, R. 1952. Los afloramientos fluoríticos en las rocas cristalinas del Bajo de Valcheta. *Comunicaciones Museo Argentino Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia I (10): 1-55.*
- Croce, R. 1956. Formaciones características en las estructuras basales de la altiplanicie de Somuncurá. *RAGA XI (3): 158-201.*

- Cuerda, A. 1964. Los depósitos de fluorita de Sierra Grande (provincia de Río Negro).  
Revista de Minería 18: 14-16.
- Dalponte, M., Giacosa, R., Franchi, M., Busteros, A. y Lema, H. 2008. Reinterpretación  
estratigráfica de la mina El Verde, distrito minero fluorítico Sierra Grande, Río Negro.  
Actas del XVII Congreso Geológico Argentino, Jujuy. Tomo 5: 828-829.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussmann, J. 1998. An Introduction to Rock-Forming Minerals.  
Longmans Scientific and Technical, 696 pp.
- Delouie, E. 1982. The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at Montroc and Le Burc  
(Tarn) deduced from analysis of fluid inclusions. Economic Geology 77: 1867-1874.
- Demichelis, A.H., M.J. Haller, H. Miller y Cabrerros, J. 1994. Effusionsmechanismen im  
Jurassischen Ignimbrit-Plateau Nordpatagoniens. 14. Geowissenschaftliches  
Lateinamerika - Kolloquium, Tübingen. Terra Nostra, Schriften del Alfred- Wegener-  
Stiftung 2-94: 16-17, Hamburgo.
- Dill, H., Hansen, B. y Webwer, B. 2011. REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of  
granite- and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the  
Bohemian Massif: With special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE  
Germany. Ore Geology Reviews 40: 132-148.
- Ducart, D.F. 2007. Alteração hidrotermal do prospecto aurífero Cerro La Mina, Los  
Menucos, Patagonia Argentina: geologia, sensoramento remoto e isótopos estáveis.  
Tesis Doctoral. Instituto de Geociencias, Universidad Estadual de Campinas (inérita),  
174 p. Campinas.
- Dong, G., Morrison, G. y Jairet, S. 1995. Quartz textures in epithermal veins, Queensland  
-Clasiffication, origin and implications. Economic Geology 90(6): 1841-1856.
- Dunham, K.C. 1990. Geology of the Northern Pennine orefield, v. I, 2º Ed. British  
Geological Survey, London, 299 pp.

- Echavarría, L. 2000. Mineralización Epidermal de oro y plata en el área del Dorado-Monserrat, Macizo del Deseado, Santa Cruz, Argentina. Tesis Doctoral. Inédita.
- Ehleringer, J. 1988. Carbon isotope ratios and physiological processes in ariland plants. In: Rundell, P., Ehleringer, J., Nagy, K. (Eds.). Applications of stable isotopes ratios to ecological research. New York, Springer-Verlag: 41-54.
- Ehleringer, J.R., Sage, R.F., Flanagan L.B. y Pearcy, R.W. 1991. Climate change and the evolution of C4 photosynthesis. Trends Ecological Evolutions 6: 95-99.
- Ekambaram, V., Brookins, D.G., Rosenberg, P.E. y Emanuel, K.M. 1986. Rare-earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in western Montana, USA, Chemical Geology 54: 319-331.
- Elderfield, H. y Greaves, M. 1982. The rare-earth elements in sea-water. Nature 296: 214-219.
- Eppinger, R.G., 1988. Trace and REE variation in fluorites collected from skarn and epithermal mineral deposits in the Sierra Cuchillo area, southcentral New Mexico. US Geol. Surv., Open-File Rept. 88-0566: 108 p.
- Eppinger, R. y Closs, L. 1990. Variation of trace elements and REE in fluorite: a possible tool for exploration. Economic Geology 85: 1896-1907.
- Faure, G. 1998. Principles and Applications of Geochemistry. 2º ed.: New Jersey, Prentice-Hall, 600 p.
- Fernandez, C.J. 1984. Las mineralizaciones filonianas de barita del área minera de Priero (Salas), Asturias. Boletín Geológico y Minero 95 (2): 129-141.
- Fleischer, M. y Altschuler, Z. 1969. The relationship of the rare-earth composition of minerals to geological environment, Geochimica et Cosmochimica Acta 3: 725-732.
- Fournier, R.O. 1985. The behaviour of silica in hydrothermal solutions, En Berger, B.R. y Bethke, P.M. (eds.) Geology and Geochemistry of Epithermal Systems, Reviews in

Economic Geology 2: 45-59.

Franchi, M. y Sepúlveda, E. 1983. Descripción geológica de la Hoja 41h, Cona Niyeu, provincia de Río Negro. Servicio Geológico Nacional, Inédito.

Franchi, M., Ardolino, A., Remesal, M., Caba, R. y Dalponte, M. 2001. Hoja Geológica 4166-III, Cona Niyeu, provincia de Río Negro. Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina 1:250.000, Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales. Boletín 262, 82 pp, Buenos Aires.

Frei, R. 1995. Evolution of mineralizing fluids in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Economic Geology* 90: 746-762.

Galindo, C., Baldo, E., Pankhurst, R., Casquet, C, Rapela, C. y Saavedra, J. 1996. Edad y origen de la fluorita del yacimiento de La Nueva (Cabalango, Córdoba, Argentina) en base a geoquímica de isótopos radiogénicos (Nd y Sr). *Geogaceta* 19: 67-69.

Ganzeyeb, A. y Sotkov, Y. 1976, Rare Earth Elements in Fluorites of different origin. *Geochemistry International* 13 (2): 51-56.

Gelós, E. y Hayase, K. 1969. El yacimiento de fluorita "La Malena", Provincia de Río Negro. Su mineralización. *Actas IV Jornadas Geológicas Argentinas*. Tomo I: 347-363.

Ghaderi, M., J. M. Palin, Y., Campbell y Sylvester, P. 1999. Rare Earth Element Systematics in Scheelite from Hydrothermal Gold Deposits in the Kalgoorlie-Norseman Region, Western Australia. *Economic Geology*, v. 94, 423-438.

Goldberg, E.D., Somayajulu, L.K., Galloway, J., Kaplan, I.R. y Faure, G. 1969. Differences between barites of marine and continental origins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33: 287-289.

Goldschmidt, V. 1926. *Skryt Norsk Vidensk. Acd. Oslo. Mat-K*: 88.

Gonzalez Bonorino, F. 1954. *Principios de Óptica Mineral*. Instituto Nacional de



- Investigacion de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia. 147 pp.
- Götze, J., Tichomirowa, M., Fuchs, H., Pilot, J. y Sharp, Z. 2001. Geochemistry of agates: a trace element and isotope study. *Chemical Geology* 175: 523-541.
- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S. y Touray, J.C. 1979. Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que margueur des proprietes du milieu de depot et des interactions entre solution mineraisantes et roches sources. *Mineralium Deposita* 14: 297–309.
- Greco, E. 1971. Reconocimiento expeditivo de la mina de fluorita Puerto San Antonio. Estación Musters. Departamento de Valcheta. Provincia de Río Negro, Centro Minero Los Alamos, San Antonio Oeste.
- Greco, E. y Vallés, J. 1971. Geología de los yacimientos de fluorita del distrito Sierra Grande, provincia de Río Negro. 1° Simposio Nacional de Geología Económica, San Juan. Tomo 1: 233-244.
- Guichard F., Church T. M., Trevil M., y Jaffrezic H. 1979. Rare earths in barites: Distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 983-997.
- Guido, D., de Barrio, R. y Schalamuk I. 2001. Valores isotópicos de oxígeno en sinters silíceos jurásicos del macizo del Deseado. VII Congreso Argentino de Geología Económica. Tomo 2: 47.52.
- Haas, J. 1971. The effect of Salinity on the Maximum Thermal Gradient of a Hydrothermal System at Hydrostatic Pressure. *Economic Geology* 68: 940-946.
- Haller, M.J., Demichelis, A.H., Cabrerros, J.B. y Pardo, M.I., 1990. Litología y geoquímica del vulcanismo Triásico-Jurásico en la Patagonia extrandina y su relación con el rifting gondwánico. Actas 11° Congreso Geológico Argentino San Juan. Tomo 1: 56-59.

- Hannah, J.L y Stein, H.J. 1990. Magmatic and hydrothermal processes in ore-bearing systems: Geological Society of America Special Paper 246: 1-10.
- Harrington, H. 1962. Paleogeographic development of South America. Bulletin American Associate Petrology and Geology 46 (10): 1773-1814.
- Hayase, K. y Manera, T. 1973. A statistical analysis of experimental data on filling temperature of fluid inclusions in fluorite from fluorite deposits of Patagonia Argentina. Mining Geology 23: 1-12.
- Hayes, W. 1974. Crystal with the fluorite structure. Clarendon Press (Eds.) Oxford, 448 pp.
- Hedenquist, J. W. 1990. The thermal and geochemical structure of the Broadlands-Ohaaki geothermal system. Geothermics 19: 15.
- Hedenquist, J.W. y Henley, R.W. 1985. The importance of CO<sub>2</sub> on freezing point measurements of fluid inclusions: Evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. Economic Geology 80:1379-1406.
- Henley, R. W., 1986. The goethermal framework of epithermal deposits. In: Berger, B., Bethke, P., and J. Robertson (Eds.) Geology and Geochemistry of Epithemal Systems. Reviews in Economic Geology, v. 2: 1-24.
- Hill, G., Campbell, A. y Kyle P. 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite ocurrences implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. Journal of Geochemical Exploration 68: 1701-1721.
- Holmberg, E. y Methol, E. 1974. Geología de la región de Talcahuala, provincia de Río Negro. Servicio Nacional Minero Geológico, inédito: 1-12.
- Hollister, L.S. y Crawford, M.L., 1981. Fluid inclusions: Applications to Petrology. 2º Edición. Calgary, Alberta, Canada. p. 304.

- Holland, R y Malinin, S. 1979. The solubility and occurrence of non-ore minerals. En Barnes H. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, p. 461-508. New York.
- Ivanova, A. y Kormilitsyn, V. 1967. On the Supply of Mineral Substance from the Country Rocks during the Formation of Vein Deposits. In: *International Union Geological Sciences. Series A, N° 2*: 41-47.
- Irvine, T.N. y Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8: 523-548.
- Jebrak, M., Smejkal, V. y Albert, D. 1985. Rare earth and isotopic geochemistry of the fluorite-barite vein deposits from the western Rouergue District (France). *Economic Geology* 80 (7): 2030-2034.
- Jovic, S. 2009. *Geología y metalogénesis de las mineralizaciones polimetálicas del área El Tranquilo (Cerro León), sector central del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz.* Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata. CDD 521: 278 pp.
- Kesler, S., Jones, L., y Ruiz, J. 1988. Strontium isotope geochemistry of Mississippi Valley-type deposits, East Tennessee: Implications for age and source of mineralizing brines. *Geological Society of American Bulletin* 100: 1300-1307.
- King, R.J. 1982. The Boltsburn mine, Weardale, County Durham, England. *Mineralogical Record* 13:1, 5-18.
- Kiryanova, E. y Glikin, A. 1999. The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept. *Journal of Crystal Growth* 198/199: 697-703.
- Kozlova, O. 1957. RE in fluorides from different USSR localities. *Geochemica* 1: 53-68.
- Kreulen, R. y Schuiling, R., 1982. N<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluids during formation of the Dome de L 'Acount, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 193-203.
- Lapidus, A. 1950. Relevamiento geológico de la zona sur de los depósitos ferríferos de Sierra

- Grande, Territorio de Río Negro. Instituto Nacional de Geología y Minería. Informe Inédito.
- Le Maitre, R.W. 1984. A proposal by the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rock for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Austral. Journal Earth. Sci.*, Bd. 31: 243-255.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre, J., Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R. y Zanettin, B. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K. 193 pp.
- Levresse G., González-Partida, E., Tritlla J., Camprubí A., Cienfuegos-Alvarado E., y Morales-Puente, P. 2003. Fluid origin of the World-class, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosí, México). *Journal of Geochemical Exploration* 78-79: 537-543.
- Linares, E., Caminos, R. y Parica C. 1990. Edades radimétricas preliminares del basamento cristalino de las vecindades de Mina Gonzalito y de Valcheta, prov. de Río Negro, República Argentina. XI Congreso Geológico Argentino, Actas II: 251-253.
- Llambías, E. 1971. Reconocimiento geológico al SE del departamento Telsen, provincia del Chubut. Universidad Nacional del Sur. Informe inédito. Bahía Blanca
- Llambías, E., Caminos, R. y Rapela, C.W. 1984. Las plutonitas y vulcanitas del ciclo eruptivo gondwánico. En: Ramos, V. (Ed.) *Geología y Recursos Minerales de la Provincia de Río Negro*. IX Congreso Geológico Argentino, Relatorio1: 85-117.
- Llambías, E. J., Kleiman, L. E. y Salvarredi, J. A. 1993. El magmatismo gondwánico. En: *Geología y Recursos Naturales de Mendoza*. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos (Mendoza), Relatorio: 53-64.

- Lopez Vera, F. 1989. Significado paleoambiental de los isótopos estables de oxígeno y carbono en espeleotemas y travertinos de la Meseta Sur Española. *Boletín Geológico y Minero* 100 (4) : 666-673.
- Mackenzie, K.J.D.y Green, J.M. 1971. The cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites. *Mineralogical Magazine* 38: 459-470.
- MacKay, G. 1989. Partitioning of Rare Earth Elements between Major Silicate Minerals and Basaltic Melts. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Lipin, B. & G. MacKay (Eds.). Chapter 3: 45-77.
- Mallimacci, H. 1999. Yacimientos de fluorita del Bloque de San Rafael, Mendoza. En: *Recursos Minerales de la República Argentina*. (Ed. E. Zapettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, *Anales* 35: 881-892.
- Malvicini, L. y Llambías, E. 1974. Metalogénesis del manganeso en el macizo Nordpatagónico. *Actas del V Congreso Geológico Argentino II*: 203-221.
- Manera, T. 1972. La mineralización de yacimientos de fluorita de la Provincia de Río Negro. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca. Inédita.
- Maniar, P.D. y Piccoli, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101: 635-643.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C. y Treuil, M. 1976. Criteres d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides - application au gite de Maine (71—Cordesse, France). *Mineralium Deposita* 11 (3): 357-379
- Márquez M., Giacosa R.E., Pezzuchi H.D. y Fernández M. 1994. Las mineralizaciones portadoras de fluorita en el Macizo del Deseado. Prov. de Santa Cruz. II Minmet, La Plata. *Actas*: 225-234.
- Mas, G., Bengochea, L. y Maiza, P. 1981. Análisis termométrico-estadístico de los yacimientos de baritina- fluorita, Tacuru y Bari, Los Menucos, Prov de Río Negro.

- 8° Congreso Argentino, San Luis. Actas 4: 273-284.
- Menoyo, E. y Brodtkorb, A. 1975. Fluorita y siderurgia en Argentina. II Congreso Iberoamericano de Geología Económica. Actas III: 235-258.
- Möller, P., Parekh, P. y Schneider, H. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. *Mineralium Deposita* 11 (1): 111-116.
- Möller, P y Mortiani, G. 1983. P. On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In: *The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies*, (S.S. Augsthitis, Ed.), Theophrastus, Athens: 747–791.
- Moreira, P., Fernández, R., Echeverry, R. y Schalamuk, I. 2004. Isotopos estables de las manifestaciones epitermales del area La Josefina, Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. 7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. Actas 1: 243-248.
- Morgan, J. y Wandle, G. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 973-980.
- Morrison, G., Dong, G. y Jaireth S. 1989. Textural zoning in epithermal quartz veins in Queensland. Manual de campo. Tomesville, James Cook Univesity of North Queensland. AMIRA project (P247), 25 p.
- Naldrett, D.L., Lachaine, A., y Naldrett, S.N. 1987. Rare-earth elements, thermal history, and the colour of natural fluorites. *Canadian Journal of Earth Science* 24: 2082-2088.
- Nilni , A., Fraccia, D. y Guzman, S. 2004. Inclusiones fluidas en cuarzo, fluorita y calcita de Estancia La Beatriz, sector NE del Macizo del Deseado, Provincia de Santa Cruz. 7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Río Cuarto, Córdoba. Actas 1: 103-108.
- Nuñez, E. 1975. Informe preliminar de la Hoja 39i, Valcheta, provincia de Río Negro. Servicio Geológico Nacional. Inédito

- Nuñez, E., E. De Bachmann, I. Ravazzoli, A. Britos, M. Franchi, A. Lizuaín y Sepúlveda, E. 1975. Rasgos geológicos del sector oriental del Macizo Somuncurá, provincia de Río Negro, República Argentina. II Congreso Iberoamericano de Geología Económica. Actas IV: 247-266.
- Ohmoto, H. 1972. Systematic of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 67: 551-578.
- Ohmoto, H. y Rye, R. 1979. Isotope of sulfur and carbon. In: Barnes, H. (Ed.). *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, 2° ed. Wiley, New York, p. 509-567.
- Ohmoto, H y Goldhaber, M. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H. (Ed.). *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, 2° ed. Wiley, New York, p. 517-611.
- O'Neil, J.R. 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (eds. J.W. Valley, H.P. Taylor, Jr., and J.R. O'Neil) *Rev. Mineral.* 16: 1-40.
- Pankhurst, R., Riley, T., Fanning, C. y Kelley, S. 2000. Episodic Silicic Vulcanism Patagonia and the Antarctic Peninsula: Chronology and Magmatism Associated with the Break-up of Godwana. *Journal of Petrology* 41: 605-625.
- Pankhurst, R.J. y Rapela, C.W. 1995. Production of Jurassic rhyolite by anatexis of the lower crust of Patagonia. *Earth and Planetary Science Letters* 134: 23-36.
- Phillips, R.S. 1990. *Geochemistry of Hydrothermal Th-U-REE Quartz=Fluorite Veins from the Capitan Pluton*. Unpubl. M.S. Thesis, New Mexico Inst. of Mining and Technology, Socorro. 202 pp.
- Philpotts, J. 1970. Redox estimation from a calculation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations in natural phases. *Earth and Planetary Science Letters* 9: 257-268.
- Pi, T., Solé, J., y Taran, Y. 2005. (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorite deposit in the Taxco mining district, Mexico. *Mineralium Deposita* 39: 976-982.

- Putnam, B. III, 1980. Fluid Inclusion and Microchemical Analysis of the Hansonburg Mississippi Valley-Type Ore Deposits in Central New Mexico. Unpubl. M.S. Thesis, New Mexico Inst. of Mining and Technology, Socorro, 156 pp.
- Puzanov, L. y Koplus, A. 1973. Genetic significance of K, Na, Ba and Sr distributions in fluorite in USSR fluorspar deposits. *Geochemistry International* 10 (2): 441-450.
- Ramos, V. 1983. Evolución tectónica y metalogénesis de la cordillera patagónica. 2º Congreso Nacional de Geología Económica, 1: 107-124, San Juan.
- Ramos, V. A. y Cortés, J. M. 1984. Estructura e interpretación tectónica. In V.Ramos (ed) *Geología y Recursos Naturales de la provincia de Río Negro, IX Congreso Geológico Argentino, Relatorio 1* (12): 317-346.
- Ramos, V. 1999. Evolución tectónica de la Argentina. En: *Geología Argentina* (Ed. R. Caminos) Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, *Anales* 29 (24): 715-759.
- Rapela, C. y Pankhurst, R., 1993. El volcanismo riolítico del noreste de la Patagonia: un evento meso-jurásico de corta duración y origen profundo. XII Congreso Geol. Argentino y II Congreso de Explotación de Hidrocarburos, *Actas IV*: 179-188.
- Rapela, C. y Pankhurst, R. 1996. Monzonite suites: the innermost Cordilleran plutonism of Patagonia. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences* 87: 193-203.
- Reed, M.H. y Spycher, N.F. 1985. Boiling, cooling and oxidation in epithermal system, a numerical modeling approach. *Reviews in Economic Geology*, v.2: 249-272.
- Richards, J. y Noble, S. 1998. Application of Radiogenic Isotope Systems to the Timing and Origin of Hydrothermal Processes. In: *Review in Economic Geology* 10. Cap. 9: 195-228.
- Richardson, C. K. y Holland, H. D. Fluorite deposition in hydrothermal systems *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, Issue 8: 1327-1335.



- Richwood, P.C. 1989. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements. *Lithos* 22: 247–263.
- Riechler, V. y Camacho, H. 1991. Bioestratigrafía del Terciario marino entre los Cerros Fuerte Argentino y Bandera, Provincia de Río Negro, República Argentina. Sociedad Científica Argentina, *Anales* 225: 19-34.
- Riechler, V. 1995. *Hercoglossa rionegrensis* nov. sp. (Cephalopoda, Nautiloidea) en la Formación El Fuerte (Daniano), Provincia de Río Negro, República Argentina. Sociedad Científica Argentina, *Anales* 225: 121-128.
- Riechler, V. 2010. Estratigrafía y paleontología del Cenozoico marino del Gran Bajo y salinas del Gualicho, Argentina, y descripción de 17 especies nuevas. *Andean Geology* 37(1): 177-219.
- Rimstid, D. 1997. Gangue Mineral Transport and Deposition. En Barnes H. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, p. 487-515. New York.
- Roedder, E. 1967. Metaestable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science* 155: 1413-1417.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. En: Ribbe, P. H. (Ed.). *Reviews in Mineralogy*, vol. 12. Springer, Newark, 646p.
- Rogers A. y Kerr, P. 1942. *Optical Mineralogy*. Hardcover (Eds.) 126 pp.
- Rollinson, H. 1992. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. LongmanScientific and Technical, John Wiley & sons, Inc (Eds.). New York. 344 pp.
- Ruiz, J., Kesler, S., Jones, L. y Sutter, J. 1980. Geology and geochemistry of the Las Cuevas fluorite deposit, San Luis Potosi, Mexico. *Economic Geology* 75: 1200-1209.
- Ruiz, J., Jones, L., y Kelly, W. 1984. Rubidium-strontium dating of ore deposits hosted by Rb-rich rocks, using calcite and others common Sr-bearing minerals. *Geology* 12: 259-262.

- Rye, R. 2005. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems. *Chemical Geology* 215: 5-36.
- Salani, F. and Chernicoff, C. 2009. The Marifil Formation in Northeastern Patagonia, Argentina. *International Lateinamerika-Kolloquium. Göttingen. Actas*: 247-249.
- Schalamuk, I., de Barrio, R., Zubia, N, Genini, A. y Echeveste, H. 1999a. Provincia auroargéntifera del Deseado, Santa Cruz. *Recursos minerales de la República Argentina. (Ed. E. Zappettini) SEGEMAR, Anales* 35: 1177- 1188.
- Schalamuk, I, Echeveste, H., Etcheverry, R. y Ametrano, S. 1999b. Prospecto Manantial Espejo, Santa Cruz. *Recursos minerales de la República Argentina. (Ed. E. Zappettini) SEGEMAR, Anales* 35: 1211-1217.
- Schalamuk, I., Ríos, F.J., de Barrio, R., Moreira, P. Fuzikawa, K. Echeveste, H., Cunningham, C. y Vieira Alves, J. 2005. Mineralized fluids related to Ag-Au in selected districts of epithermal province Macizo del Deseado, southern Patagonia, Argentina. *Actas XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Buenos Aires. Tomo 5*
- Schneider, H.J., P. Möller y Parekh, P.P. 1975. Rare earth elements distribution in fluorites and carbonate sediments of the East-Alpine Mid-Triassic sequences in the Nordliche Kalkalpen, *Mineralium Deposita* 10: 330–344.
- Schneider , H.J., P. Möller, P.P. Parekh y Zimmer, E. 1977. Fluorine contents in carbonate sequences and rare earths distribution in fluorites of Pb–Zn deposits in East- Alpine Mid-Triassic, *Mineralium Deposita* 12: 22–36.
- Shand, S. J. 1927. *The eruptive rocks*. John Willey (Ed.) New York. 360 pp.
- Shannon R.D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A* 23: 751-761.

- Shannon R. y Prewitt, C. 1970. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica Section B. Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26 (7): 1046-1048.
- Shepperd, T.J., Rankin, A.H. y Alderton, D. H. M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, Glasgow. 239 p.
- Shuang, Y., Wu Bi X., Zhong Hu, R., Tang Peng, J., Li, H. Hua Li, D. y Sheng Zhu, Ch. 2010. REE, Mn, Fe, Mg and C, O Isotopic Geochemistry of Calcites from Furong Tin Deposit, South China: Evidence for the Genesis of the Hydrothermal Ore - forming Fluids. *Resource Geology* 60 (1): 18-34.
- Sibson, R.H. 1990. Faulting and fluid flow. En Nesbitt, B.E. (ed.) Short course on fluids in tectonically active regimes of the continental crust. Mineralogical Association of Canada: 93-132.
- Simmons, S. y Christenson, B. 1994. Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science* 294: 361-400.
- Simmons, S. F. y Browne, P. 2000. Hydrothermal Minerals and Precious Metals in the Broadlands-Ohaaki Geothermal System: Implications for understanding Low-Sulfidation Epithermal Environment. *Economic Geology*, 95(5): 971-999.
- Sorby, H. C. 1858. On the microscopical structure of crystals indicating the origin of rocks and minerals. *O. J. Geological Society London* 14: 453-500.
- Stark, A., Wogelius, R., Collins, I. y Vaughan, D. 2004. Kinetic and thermodynamic controls on the precipitation and morphology of barite (BaSO<sub>4</sub>). Extended abstract, Goldschmidt conference proceedings, Copenhagen. Theme 2: The dynamic interface, p. A148.
- Stipanovic, P. y Methol, E. 1972. Macizo de Somuncurá. En *Geología Regional Argentina*, Leanza, A. (Eds.) Córdoba: 581-599.

- Strong, D., Fryer, B.J. y Keruck, R. 1984. Genesis of the St. Lawrence fluor spar deposits as indicated by fluid inclusion, rare earth element, and isotopic data. *Economic Geology*, v. 79: 1142-1158.
- Subías I. y Fernández-Nieto, C. 1995. Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusions and trace element distribution from fluorite deposits. *Chemical Geology* 124(3-4): 267-282.
- Valvano, J. 1954. Génesis de los yacimientos de hierro de Sierra Grande. *Revista de la Asociación Argentina IX (4): 193-209.*
- Van-den-Kerkhof, A.L., y Hein, U.F., 2001. Fluid inclusion petrography. In: *Fluid inclusions; phase relationships-methods-applications; Special Volume in honour of Jacques Touret.* (Ed. by Andersen, T., Frezzotti, M. L. y Burke, E.). *Lithos* 55: 27-47.
- Vasil'kova, A. y Kukushkina, O. 1973. Composition, properties and conditions of crystallization of fluorite in deposits related to granitoids. *Geochemistry International* 10 (39): 530-540.
- Wagner, T., Kirnbauer, T.; Boyce, A. y Fallick, A. 2005. Barite–pyrite mienralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids* 5: 124–139.
- Weber, E. I. 1983. Descripción Geológica de la Hoja 40j, Cerro El Fuerte, Provincia de Río Negro, Escala 1:200.000. *Boletín del Servicio Geológico Nacional* 196: 69 p.
- Wilkins, R.W. 1986. The mechanisms of stretching and leaking of fluid inclusions in fluorite. *Economic Geology* 81: 1003-1008.
- Winchester, J.A. y Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20: 325-343.
- Windhausen, A. 1931. *Geología Argentina.* Peuser J. Lda. (Eds.). Segunda parte: 304-314.

- Xu, Y., M. Schoonen, D. Nordstrom, K. Cunningham y Ball, J. 1998. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: I. The origin of thiosulfate in hot springs waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (23/24): 3729-3743.
- Zanettini, J.C.M. 1981. La Formación Sierra Grande (Provincia de Río Negro). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 36(2): 160- 179.
- Zapettini, E. 1999. Depósitos de fluorita del Distrito El Alto, Catamarca. En: Recursos Minerales de la República Argentina. (Ed. E. Zapettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35: 655-656.
- Zheng, Y. F. 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 1079-1091.
- Zheng, Y. 1999. Oxigen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, v. 33: 109-126.
- Zinder, S. y Brock T. 1977. Sulfur dioxide in geothermal waters and gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 73-79.