

Composición del rutilo como indicador de las condiciones de formación del *greisen* del distrito Mazán (Sn-W), provincia de La Rioja

Raúl R. FERNÁNDEZ¹, Isidoro B.A. SCHALAMUK² y Paolo OMENETTO³

¹ Instituto de Recursos Minerales (FCNyM, UNLP-CICBA)-CICBA. Calle 64 e/119 y 120. 1900 La Plata.
E-mail: rfernand@inremi.unlp.edu.ar

² Instituto de Recursos Minerales (FCNyM, UNLP-CICBA)-CONICET. Calle 64 e/119 y 120. 1900 La Plata

³ Dipartimento di Mineralogia e Petrologia, Università di Padova (Italia). Cso Garibaldi 35, Padova, Italia.

RESUMEN. El depósito mineral del antiguo distrito minero de Mazán corresponde a pequeñas vetas de cuarzo portadoras de casiterita, wolframita y, en menor proporción, scheelita. Estas vetas encajan en un granito peraluminoso asignado al Ordovícico-Silúrico, que fue intruido por un granito de probable edad carbonífera; este último estaría relacionado a la formación de *greisen* y a las vetas estano-wolframíferas. Sobre la base de las características de campo se han distinguido dos tipos de *greisen* cuarzo-muscovítico: el granito *greisenizado* sin aparente relación con la mineralización y el “*greisen* relacionado a vetas”. En ambos *greisen* participa rutilo como mineral accesorio; los individuos de rutilo presentan rasgos morfológicos y características ópticas distintas en cada uno de estos *greisen*. Los análisis con microsonda electrónica efectuados en el rutilo presente en cada uno de estos *greisen*, permitió definir contenidos distintivos en Fe, Sn, Nb, Ta y W y una evolución diferente en la sustitución de elementos traza en el rutilo de cada *greisen*. Sobre la base de estas diferencias se propone que el rutilo presente en el “*greisen* relacionado a las vetas”, se formó fundamentalmente a partir de soluciones hidrotermales portadoras de titanio, mientras que en el del “granito *greisenizado*” debe haber tenido mayor importancia el titanio liberado durante la destrucción de los minerales de la roca. Estas diferencias pueden ser explicadas por distintas relaciones roca/fluido durante la formación del *greisen*. Bajo condiciones de predominio de fluido se depositaron casiterita y wolframita junto a rutilo.

Palabras claves: *Rutilo, Greisen, Vetas estaño-wolframio, Análisis microsonda electrónica*

ABSTRACT: *The rutile composition as indicator of greisen-forming conditions in the Sn-W Mazan District, La Rioja province.* The mineral deposits of the old mining district of Mazan consist of small quartz veins that contain cassiterite, wolframite, and minor scheelite, hosted by a peraluminous Ordovician-Silurian? granite. This granite was intruded by a Carboniferous? granite, which is probably related to greisen and quartz-cassiterite-wolframite veins. On the basis of field characters two classes of quartz-muscovite greisen were distinguished: «greisenized granite» unrelated to mineralization, and «vein-related greisen». These greisens have accessory rutile with different shapes and optical characteristics. Microprobe studies carried out on the rutile crystals present in both greisen types allow the recognition of distinctive contents of Fe, Sn, Nb, Ta and W and of the different evolution of the trace-element substitution in the rutile of each greisen type. Based on these differences it is proposed that rutile from the vein-related greisen was mainly formed from hydrothermal Ti-bearing solutions. These differences can be explained under rock buffering and fluid buffering conditions. Cassiterite, wolframite and rutile were deposited under a fluid-dominated system.

Key words: *Rutile, Greisen, Tin-tungsten veins, E-microprobe analysis*

Introducción

El rutilo es considerado como la forma más estable del dióxido de titanio (TiO₂) en gran parte de los ambientes geológicos, no obstante existe alguna incertidumbre acerca del campo de condiciones de su formación, especialmente durante la actividad hidrotermal. Ramdohr (1980) señala dudas respecto a sí, en ciertos casos, el rutilo pertenece a paragénesis formadas directamente bajo ciertas condiciones físico-químicas hidrotermales, o si su origen es residual. Este autor ha sugerido que gran parte del rutilo de Kiruna se relaciona a una fase neumatolítica tardía. También menciona que el rutilo está presente en pegmatitas portadoras de estaño y

que si bien es raro en vetas hidrotermales, se presenta comúnmente en vetas de cuarzo aurífero y relleno de fisuras alpinas.

Udubaça (1982) asignó a procesos hidrotermales de baja temperatura la formación de rutilo en vetas de cuarzo del Mioceno de Rumania. En cuanto a su origen concuerda con la hipótesis de Lawrence y Savage (1975, en Udubaça, 1982) respecto a una ebullición tardía de titanio dentro del sistema hidrotermal. Por otro lado, rutilo estannífero (*tin-rutile*) fue hallado dentro de la aureola hidrotermal de depósitos de Sn de la Cordillera Real de Bolivia por Lehmann *et al.* (1978), quienes le asignaron un probable origen metasomático hidrotermal.

Con relación a su composición química, Scott (1988) analizó las inclusiones de rutilo en filosilicatos y propuso su utilización para la caracterización de granitos estanníferos. Rabbia *et al.* (1994) han estudiado rutilo wolframífero y cromífero presente en rocas ultrabásicas de las Sierras Pampeanas de Córdoba, aunque manifiestan que su origen es incierto.

Este trabajo tiene por finalidad contribuir a la caracterización geoquímica y genética del rutilo del distrito minero Mazán a partir de individuos de este mineral provenientes de muestras de rocas graníticas con alteración hidrotermal tipo *greisen* y de muestras de un *greisen* directamente asociado a vetas cuarzo-estanníferas. Esta caracterización se basa en el estudio de las paragénesis, morfologías y microanálisis de este mineral en los *greisen* identificados en el distrito Mazán.

Geología del área

La antigua zona minera de Mazán, desde hace muchos años abandonada, está enclavada en la porción más septentrional de la Sierra de Mazán, muy cerca de la villa del mismo nombre, situada a unos 90 km al norte de la ciudad de La Rioja. Esta serranía, alargada en sentido norte-sur forma parte de las Sierras Pampeanas Noroccidentales (Caminos 1979).

En el área dominan claramente los granitoides que Keidel y Schiller (1913) discriminaron como “granito viejo” y “granito joven”. Estas rocas fueron asignadas al Ordovícico-Silúrico y al Carbonífero, respectivamente (Schalamuk *et al.* 1989); posteriormente Fogliata y Ávila (1997) denominaron al primero Granito Mazán y al segundo Granito La Quebrada. Schalamuk *et al.* (1989) relacionaron tanto la alteración hidrotermal (*greisen*) como la mineralización Sn-W a la actividad del “granito joven”.

El “granito viejo”, que predomina en la región, es de grano grueso, porfiroide y rico en feldespato potásico y biotita, con abundantes xenolitos pequeños de rocas metamórficas ricas en biotita; presenta además cordierita, andalucita, granate, turmalina y apatita. El “granito joven” es de grano mediano a fino, con menos participación de mica que el anterior y está compuesto esencialmente por cuarzo, feldespato perítico, muscovita, plagioclasas y escasa cordierita; se le asocian fases aplíticas y pegmatíticas portadoras de turmalina, fluorita y apatita. Los aspectos detallados sobre la petrología y geoquímica de las variedades graníticas que constituyen la Sierra de Mazán, fueron expuestos por Schalamuk *et al.* (1989), Toselli *et al.* (1991) y Fogliata (2000); los primeros, señalaron el carácter peraluminoso y calco-alcalino de estos granitos. Cabe destacar que algunas de las pegmatitas presentes en la región son ricas en andalucita (Garrido *et al.* 1983) y en ilmenita (Fernández *et al.* 1984).

En el distrito Mazán fueron explotadas parcialmente pequeñas vetas de cuarzo portadoras de casiterita (mina Descubridora) y de wolframita-casiterita (mina Yanacota). Estas vetas, con una orientación oeste-noroeste a este-oeste, se distribuyen en una superficie de cerca de 3 x 0,5 km y son subparalelas a la zona de falla de la quebrada de Mazán (Fig. 1). La disposición de estas vetas, con altas y bajas inclinaciones, condujeron a Keidel y Schiller (1913) a usar la denominación de “ve-

tas-mantos”. De acuerdo a Ávila *et al.* (1999) las inclusiones fluidas en el cuarzo de estas vetas son de relativamente baja salinidad (alrededor de 6% en peso de NaCl equiv.) y bajo, aunque variable, contenido en CO₂. Las temperaturas de homogeneización presentan dos modas, una alrededor de 330° C (primarias y pseudosecundarias) y la otra a los 220° C (secundarias).

Características del greisen

La alteración hidrotermal reconocida en el distrito Mazán, es de tipo *greisen* y de acuerdo a su posición espacial y relación con las vetas mineralizadas puede ser dividida en “granitos *greisenizados*” y “*greisen* asociado a vetas”.

Granitos *greisenizados* es una alteración penetrativa de contactos transicionales y sólo se la registró afectando al “granito viejo” aunque en las cercanías de los asomos del “granito joven”. Si bien en el área alterada hay algunas vetas de cuarzo, estas parecen ser posteriores a la *greisenización* del granito. En granitos *greisenizados* hay un reemplazo cuarzo-muscovítico que afecta casi totalmente a biotita; los feldespatos también están reemplazados por un agregado de cuarzo y muscovita, aunque suelen no estar afectados totalmente; se han observado sectores con albitización temprana (reemplazo de feldespato potásico por albita “en damero”), turmalinización y hematitización. Como minerales accesorios de este *greisen* se han determinado rutilo, arsenopirita y muy escasa casiterita y fluorita, en granos diseminados.

El *greisen* asociado a vetas consiste en una intensa *greisenización* que afecta las zonas de fractura donde se emplazan las vetas de cuarzo portadoras de Sn y W. Este *greisen* es una asociación de cuarzo y muscovita (de tonalidad verdosa), con clorita y escasa fluorita, dispuestas en bandas y lenticillas aplastadas en general paralelas a las vetas, conformando una estructura de aspecto esquistoso que se extiende hasta 2 metros, especialmente en el techo de las vetas. El *greisen* aloja las vetas de cuarzo con casiterita, wolframita y, en menor medida scheelita, y es portador de casiterita diseminada de tonalidades castaña-rojizas, a veces en individuos de hasta 1 cm, arsenopirita y pequeños cristales de rutilo. Este último mineral parecería ser sincrónico con la formación del *greisen*, ya que en general se dispone paralelo a su estructura planar. Casiterita, wolframita y arsenopirita podrían ser algo tardías respecto a la formación del *greisen* asociado a vetas, ya que se desarrollan cortando dicha estructuras; scheelita se formó en una etapa posterior tal vez a expensas de wolframita, a la que atraviesa en forma de delgadas venillas.

Asociaciones de rutilo

El rutilo de granitos *greisenizados* (RtGG) se presenta bajo formas prismáticas cortas, alotriomorfas a subidiomorfas, de 20 a 400 mm de largo. A menudo está agrupado en 2 ó más granos, ocasionalmente maclados. En muchos de los individuos de mayor tamaño se reconoce, al microscopio, una zonación óptica que muestra las porciones centrales amarillas con tonos castaños y bordes castaño oscuro, casi opacos. Los granos de rutilo están distribuidos irregularmente en

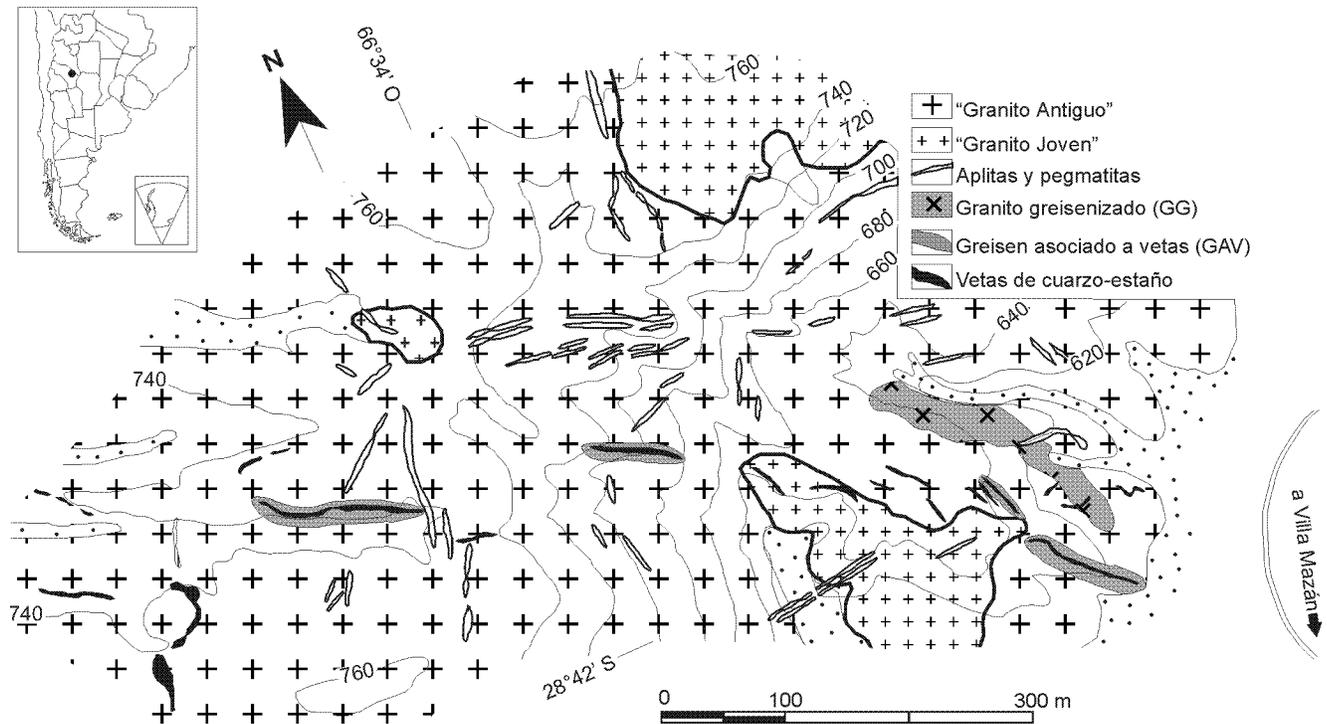


Figura 1: Geología del sector oriental del Distrito Minero Mazán (mina Descubridora y sector oriental de mina Yanacota). Simplificado de Schalamuk *et al.* (1989).

muscovita y más raramente en los feldespatos alterados; los más pequeños en general se encuentran orientados conforme al clivaje de la muscovita. Probablemente el rutilo sea uno de los primeros minerales formados acompañando al *greisen* cuarzo-muscovítico y es anterior a arsenopirita, ya que ésta encierra total o parcialmente individuos de rutilo.

El rutilo presente en el *greisen* asociado a vetas (RtGAV) se halla normalmente como granos prismáticos largos, con tendencia al idiomorfismo y ocasionalmente con bordes corroídos. Su tamaño varía entre 50 y 250 mm y está generalmente hospedado en cuarzo. Se ha observado que RtGAV es, en general, ópticamente uniforme, sin aparente zonación y que ocasionalmente presenta maclas lamelares. Los individuos más pequeños son granos columnares cortos y siempre orientados dentro de bandas cuarzosas. En estas bandas suele hallarse cuarzo idiomorfo, dispuesto paralelo a ellas. Estas bandas ricas en cuarzo alternan con las de muscovita y se disponen con orientación paralela a las vetas. Dentro de estas zonas alteradas se presentan importantes cantidades de casiterita diseminada.

Muestras y métodos analíticos

El rutilo fue hallado en muchas secciones delgadas y pulidas de las muestras del distrito Mazán, de las cuales, para los análisis con microsonda electrónica, se seleccionaron aquellas que presentaban los individuos mayores y permitían cubrir la gama de aspectos de este mineral, detectada bajo el microscopio.

En concordancia con las dos asociaciones de *greisen* men-

cionadas precedentemente, se procedió a analizar individuos de rutilo de cada una de ellas. Las muestras seleccionadas para analizar los RtGG provienen del granito (biotítico-feldespático) *greisenizado* situado en la porción sudoriental del distrito. En el caso de RtGAV, las muestras provienen del *greisen* del piso de una veta de cuarzo portadora de casiterita (wolframita), localizada en la zona oeste noroeste del área. Se analizaron 5 individuos (16 puntos) de RtGG y 4 (18 puntos) de RtGAV.

Sobre secciones pulidas y grafitadas, se realizaron análisis puntuales por Ti, Fe, Sn, Nb y Ta con una microsonda electrónica CAMECA de 4 canales, en el Servicio de Microsonda del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Padua (Italia). Las condiciones operativas fueron: aceleración de voltaje de 20 kV y haz electrónico sobre las muestras de 20 nA con tiempo de conteo de 10 segundos. Las líneas medidas (espectrómetro y patrón) fueron las siguientes: FeK (LiF, Fe metal), TiKa (PET, óxido de Ti y Mn); SnLa (PET, casiterita); NbLa (PET, Nb metal) y TaLa (LiF, Ta metal). Además fue analizado el wolframio, en general semicuantitativamente y sólo en algunos puntos cuantitativamente, sobre la línea La, con el espectrómetro de cristal LiF y W metálico como patrón. Los análisis cuantitativos de W se realizaron en una etapa posterior a los de Ti, Fe, Sn, Nb y Ta ya que no había sido incluido en la rutina.

Resultados

La composición química de los cristales de rutilo analizados, expresada en % en peso de óxidos y como número de

Cuadro 1: Resultados analíticos de microsonda electrónica (en % en peso) y cálculo de átomos cada dos átomos de oxígeno.

Punto	% en peso					átomos c/ 2 átomos de oxígeno (x 100)				
	Ti	Fe	Sn	Nb	Ta	Ti	Fe	Sn	Nb	Ta
	RtGG					RtGG				
556	57.85	0.38	1.91	0.25	0.03	98.02	0.55	1.22	0.21	0.00
557	57.89	0.56	1.79	0.24	0.00	97.76	0.81	1.22	0.21	0.00
558	57.63	0.39	1.71	0.44	0.00	97.88	0.56	1.17	0.39	0.00
559	56.80	0.25	1.90	0.44	0.00	97.91	0.38	1.33	0.39	0.00
510	55.60	0.40	1.77	0.08	0.01	98.06	0.60	1.26	0.08	0.00
511	56.33	0.56	2.00	0.30	0.00	97.51	0.83	1.40	0.27	0.00
512	56.35	0.61	1.94	0.34	0.02	97.44	0.91	1.36	0.30	0.00
515	58.21	0.34	1.66	0.20	0.02	98.20	0.50	1.13	0.17	0.01
516	55.29	0.65	2.04	0.24	0.08	97.31	0.98	1.45	0.22	0.04
517	53.61	1.43	2.13	0.37	0.08	95.89	2.20	1.54	0.34	0.04
522	58.99	0.37	1.64	0.16	0.00	98.23	0.53	1.10	0.14	0.00
524	53.15	1.14	1.97	0.38	0.19	96.35	1.77	1.44	0.35	0.09
525	52.73	1.26	2.16	0.36	0.01	96.10	1.97	1.59	0.33	0.01
526	56.03	0.78	1.85	0.24	0.00	97.33	1.16	1.29	0.22	0.00
527	58.12	0.42	1.49	0.08	0.04	98.83	0.61	1.02	0.07	0.02
528	57.36	0.42	1.48	0.27	0.02	98.13	0.62	1.02	0.24	0.00
	RtGAV					RtGAV				
41	59.85	0.29	0.68	0.20	0.00	98.97	0.41	0.45	0.17	0.00
42	58.34	0.45	0.97	0.16	0.00	98.55	0.66	0.66	0.14	0.00
43	58.35	0.47	0.96	0.11	0.00	98.57	0.68	0.65	0.10	0.00
44	51.34	0.41	0.69	0.35	0.03	98.44	0.67	0.53	0.34	0.02
413	60.18	0.26	0.94	0.21	0.05	98.88	0.36	0.62	0.13	0.01
414	60.18	0.27	0.82	0.15	0.03	98.93	0.38	0.55	0.13	0.01
415	60.02	0.32	0.80	0.25	0.09	98.77	0.45	0.53	0.21	0.04
416	59.05	0.34	0.79	0.20	0.00	98.80	0.49	0.53	0.18	0.00
417	58.89	0.30	0.41	0.20	0.04	99.10	0.43	0.28	0.17	0.02
418	59.60	0.20	0.43	0.31	0.10	99.12	0.28	0.29	0.26	0.05
419	59.80	0.26	1.10	0.17	0.04	98.74	0.36	0.73	0.15	0.02
420	59.02	0.33	1.01	0.25	0.01	98.63	0.48	0.68	0.21	0.00
421	59.88	0.14	0.67	0.12	0.08	99.21	0.20	0.45	0.10	0.04
422	59.75	0.21	0.91	0.11	0.01	98.99	0.30	0.61	0.10	0.01
423	58.30	0.25	0.77	0.12	0.06	98.97	0.37	0.53	0.11	0.03
424	53.26	1.27	0.60	0.31	0.03	97.26	1.99	0.44	0.29	0.01
425	59.49	0.26	0.62	0.24	0.03	99.00	0.37	0.42	0.20	0.01
426	56.28	0.81	0.72	0.22	0.05	98.06	1.21	0.51	0.20	0.03

caciones por cada dos átomos de oxígeno, se expone en el Cuadro 1. Cabe señalar que en ninguno de los 2 grupos de rutilo analizados se observaron inclusiones de otras fases minerales, por lo tanto se asume que sus composiciones responden a la sustitución del titanio por los elementos traza analizados, a nivel de su estructura cristalina. Debe destacarse que el deficiente cierre estequiométrico obtenido en algunos de los puntos analizados puede responder, al menos en parte, a la presencia de wolframio, problemática que se abordará más adelante.

Comparados con los datos de Deer *et al.* (1991), en general,

los individuos de rutilo analizados tienen contenidos normales a débilmente superiores en elementos traza, con un máximo de 4,01% en peso de la suma de los metales Fe, Sn, Nb y Ta (sin considerar el W). Si bien lo señalado implicaría una relativa normalidad respecto a los contenidos de elementos traza de este óxido de titanio, el presente estudio pretende demostrar algunas diferencias composicionales entre el rutilo presente en cada uno de los *greisen*, además de las morfológicas y paragenéticas ya señaladas.

A grandes rasgos, esas diferencias radican en los contenidos más elevados en elementos traza de RtGG, con un prome-

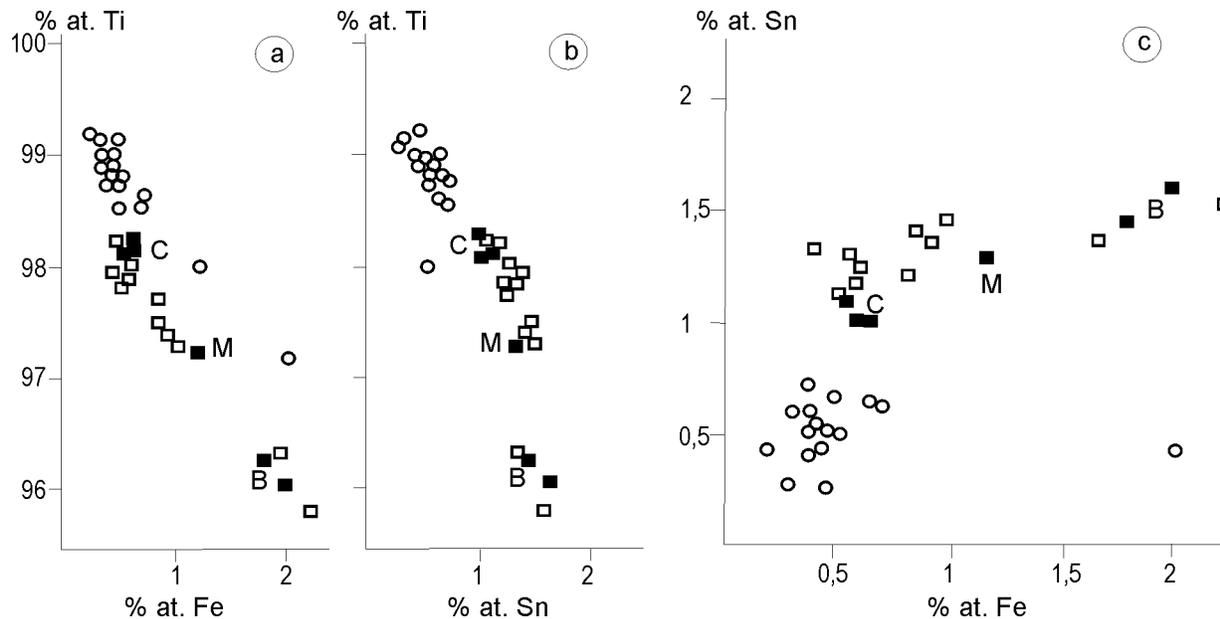


Figura 2: Variaciones de Fe (a) y Sn (b) respecto al Ti y de Fe y Sn entre si (c), expresadas en % atómico del metal correspondiente. C: centro, M: medio, B: borde.

dio de la suma de Fe, Sn, Nb y Ta de 2,77% en peso, mientras que en RtGAV ese valor llega a 1,39%. Esto es más notorio en el contenido de Sn, que alcanza en promedio a 1,84% en peso en RtGG y 0,77% en RtGAV. En los gráficos de la Figura 2, se muestran las mencionadas diferencias pero expresadas en % atómico; en la última de ellas (Fig. 2c) puede hacerse una clara distinción en cuanto al contenido de Sn, con un límite entre ambos grupos cercano a 1 % atómico. Se deduce de esto que, sistemáticamente, la mayor sustitución del Ti se verifica en RtGG, consecuentemente en este rutilo se presenta el mayor rango de variación.

Por otro lado, en un individuo RtGG con zonación visible al microscopio, se realizó una serie de microanálisis puntuales sobre una línea transversal, lo cual evidenció la zonación composicional desde el centro al borde; dicha variación cubre aproximadamente todo el rango composicional hallado en el grupo de RtGG. Esta zonación responde a:

Centro:	Ti _{0,9838}	Fe _{0,0058}	Sn _{0,0105}	(Nb+Ta) _{0,0015}	O ₂	(n= 3)
Medio:	Ti _{0,9733}	Fe _{0,0116}	Sn _{0,0129}	(Nb+Ta) _{0,0022}	O ₂	(n= 1)
Borde:	Ti _{0,9623}	Fe _{0,0187}	Sn _{0,0152}	(Nb+Ta) _{0,0038}	O ₂	(n= 2)

Tanto el Fe como el Sn y (Nb + Ta) aumentan hacia el borde, pero el Fe se incrementa en más de 3 veces, el (Nb+Ta) en 2,5 veces y el Sn, en menor proporción, casi 1,5 veces.

A diferencia de lo señalado para RtGG, los análisis en centro y borde de cristales no detectaron ninguna variación zonal en RtGAV.

Además de la zonación mencionada, a partir de los resultados de los análisis microquímicos efectuados surgen diversos aspectos que generan diferencias entre los 2 grupos de rutilo, las cuales apoyarán las interpretaciones posteriores. Para una mejor comprensión de esas diferencias se ha confeccionado un diagrama (Fig. 3) donde se indican, para cada tipo de rutilo, las tendencias estadísticas de las relaciones de un ele-

mento o grupo de ellos respecto al titanio, expresadas en % atómico, a partir de un análisis de regresión. Las rectas de la Figura 3 representan las líneas de regresión cuyas ecuaciones se señalan en el Cuadro 2 con sus respectivos coeficientes de correlación (r) y errores típicos.

De la Figura 3 se deduce que la variación atómica porcentual del Ti en función de (Sn+Fe+Nb+Ta), tienen muy buena correlación en ambos grupos de rutilo (-0,999 y -0,932). Esto, si bien puede interpretarse como el comportamiento normal de datos composicionales y por lo tanto no es una expresión de las variaciones, podría indicar una buena coherencia analítica; esta forma de correlación ha sido interpretada del mismo modo por Izoret *et al.* (1985) en su estudio cristalóquímico de casiterita.

Los coeficientes de correlación de Ti contra el resto de los elementos o grupos (Cuadro 2), son en general significativos al nivel de confianza del 95% con excepción del Sn en RtGAV. Los de Ti contra (Nb+Ta) son bajos; el de RtGG es significativo al nivel de confianza de 95% (valor crítico= 0,468, n=16), mientras que no lo es en el RtGAV (valor crítico= 0,444, n= 18), el que con un r= -0,43 está ligeramente por debajo de ese valor. Los pares que presentan coeficientes de correlación por debajo del nivel crítico (en valor absoluto), no han sido graficados en la Figura 3.

Por otra parte, en razón de que el análisis de regresión es un método estadístico y obviamente representa cierta manipulación (operaciones matemáticas) de los datos originales, los resultados obtenidos y graficados en la Figura 3 se utilizarán a los fines interpretativos de estas tendencias, bajo el título correspondiente más adelante

El problema del wolframio

El wolframio fue detectado semicuantitativamente (SQ) en algunos puntos con espectrómetro de barrido. Posteriormente

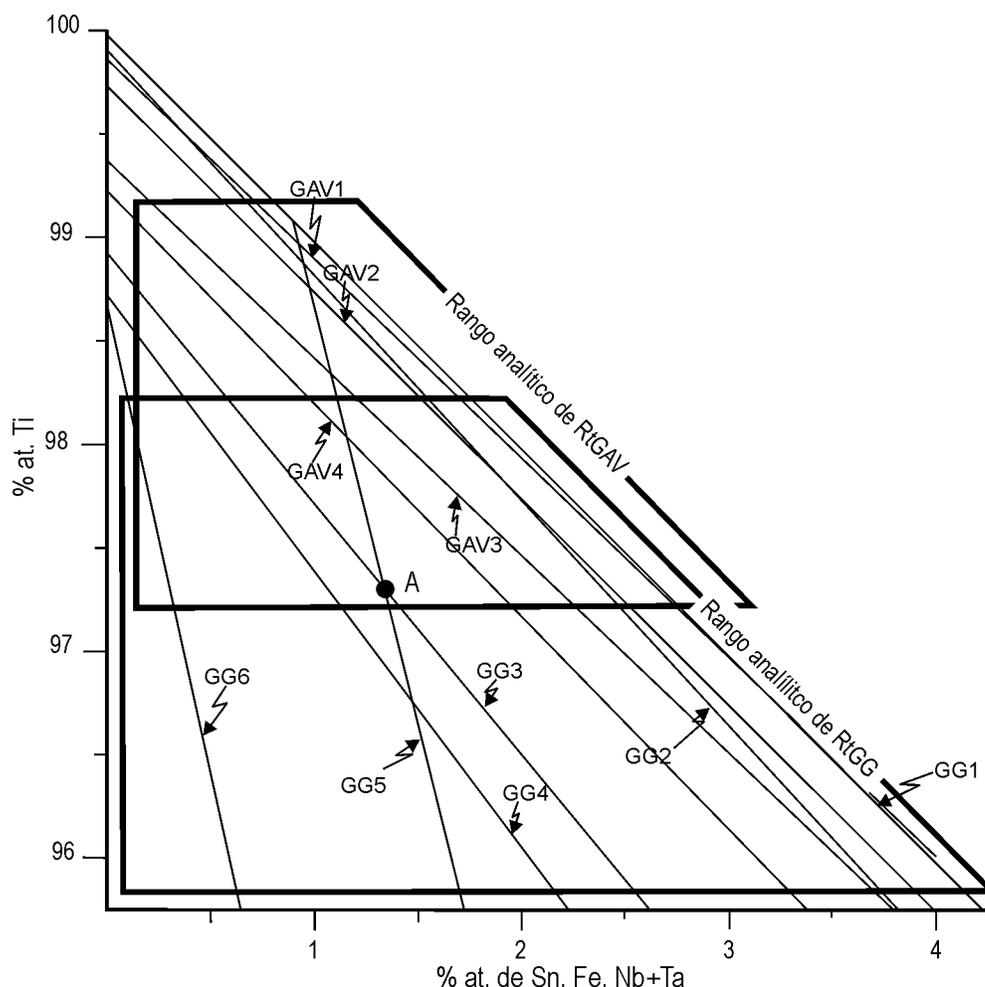


Figura 3: Rectas de regresión y campos de los contenidos hallados en los individuos de rutilo (Rt) de los dos tipos de *greisen*: *greisen* asociado a vetas (GAV) y granito *greisenizado* (GG). Los números que siguen a las siglas corresponden a: 1= Ti vs (Sn+Fe+Nb+Ta), 2= Ti vs (Fe+Sn), 3= Ti vs (Fe+Nb+Ta), 4= Ti vs Fe, 5= Ti vs Sn y 6= Ti vs (Nb+Ta).

se realizaron algunos microanálisis cuantitativos por W en los sitios donde se lo había detectado de aquella forma. El Cuadro 3 muestra las concentraciones elementales, en % en peso, en las cercanías de los puntos donde el W fue detectado semicuantitativamente. Los puntos 524 y 525 del Cuadro 3, en el borde de un rutilo zonado del grupo RtGG, mostraron altas concentraciones de W (SQ), dichos puntos están situados a menos de 10 μm del punto 523, que arrojó 5,7 % en peso de W; en las porciones centrales de ese individuo de RtGG, no se detectaron valores de W por el método SQ. En RtGAV los contenidos de W parecen libremente distribuidos.

Estos datos sugieren que en RtGG primero se incorporaría el Sn y luego, además de Fe, Nb y Ta, lo hace el W. No obstante, las características y escasez de análisis cuantitativos de W, no permiten sacar conclusiones nada más que orientativas sobre estas relaciones.

Cabe por último mencionar que los relativamente altos contenidos de W en algunos sectores, puede ser el motivo por el cual no hay un cierre estequiométrico adecuado en los valores en % en peso de algunos de los puntos analizados.

Interpretación

Aspectos mineralógicos

Si bien desde el punto de vista cristalquímico no hay suficiente información como para emitir un juicio definitivo sobre los individuos de rutilo aquí analizados, con los datos obtenidos se puede arribar a una interpretación razonable acerca de sus características, en gran parte deducida de la Figura.3.

Con la disminución del contenido en Ti, el Fe es el elemento que muestra la mayor variación en ambos grupos de rutilo. El contenido en Fe para un mismo tenor de Ti, tiende a ser mayor en RtGAV. No obstante, sobre este punto es importante destacar que la mayoría de los puntos analizados en RtGAV muestran escaso incremento en Fe (hasta 0,70 % at.) y sólo 2 puntos son los que sugieren un fuerte enriquecimiento en este metal, los cuales corresponden a un sector de un individuo con abundantes maclas lamelares. Esta característica permite señalar que para RtGAV, la recta de regresión y el coeficiente de correlación, están fuertemente influenciados por esos valo-

Cuadro 2: Coeficientes de correlación, ecuaciones de regresión y error típico de las rectas de regresión de la figura 3. GAV5 y GAV6 no se han trazado en esa figura.

Recta	x	y	Coefficiente de correlación	Recta de regresión	Error típico
GG1	Fe+Sn+Nb+Ta	Ti	-0,9989	y= 99,97 - 1,003x	0,037
GG2	Fe+Sn	Ti	-0,9927	y= 99,91 - 1,090x	0,095
GG3	Fe+Nb+Ta	Ti	-0,9909	y= 98,93 - 1,215x	0,106
GG4	Fe	Ti	-0,9787	y= 98,72 - 1,335x	0,163
GG5	Sn	Ti	-0,8655	y= 102,67 - 4,025x	0,397
GG6	Nb+Ta	Ti	-0,6414	y= 98,65 - 4,522x	0,708
GAV1	Fe+Sn+Nb+Ta	Ti	-0,9328	y= 99,88 - 0,966x	0,268
GAV2	Fe+Sn	Ti	-0,9141	y= 99,73 - 0,9999x	0,198
GAV3	Fe+Nb+Ta	Ti	-0,9153	y= 99,37 - 0,954x	0,197
GAV4	Fe	Ti	-0,9135	y= 99,22 - 1,027x	0,199
GAV5	Sn	Ti	-0,0875	y= 99,82 - 0,334x	0,487
GAV6	Nb+Ta	Ti	-0,4365	y= 99,22 - 2,910x	0,440

res altos. En cambio en RtGG, el incremento de Fe resulta progresivo y continuo, especialmente desde centros a bordes de granos, evidenciando una correlación de Ti-Fe mucho más efectiva.

Las proporciones atómicas de Sn contra Ti, tienen un rango más amplio y son siempre mayores en RtGG (rango de 1,02 a 1,59 % at. de Sn), con una buena correlación ($r = -0,83$). Por el contrario, en RtGAV (0,28 a 0,73 % at. Sn), no hay correlación entre Sn y Ti ($r = -0,09$).

Las líneas de tendencia GG3 y GG5 (rectas de regresión) de la Fig.3, que corresponden al grupo RtGG, muestran respectivamente el comportamiento del Fe+Nb+Ta y Sn durante el crecimiento de un individuo de rutilo zonado. En el punto A (Fig.3), se igualan las proporciones atómicas de estos elementos (alrededor de 1,40 % at. de cada uno de ellos). Hacia el borde del rutilo (debajo de A) la proporción atómica de Fe+Nb+Ta es mayor que la del Sn, mientras que en el centro del grano (encima de A) es menor. Esto sugiere que el Sn se incorpora tempranamente al rutilo.

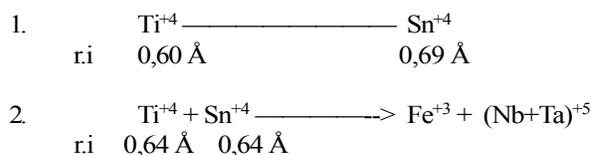
Conforme a la tendencia del Sn, representada por la recta de regresión de la Figura 3, una vez comenzada la formación de rutilo del grupo RtGG deben haber habido átomos de Sn que entraron en la estructura del rutilo con una relación aproximada de 99/1 (Ti/Sn); alcanzada esta relación el Sn disminuyó su entrada en la estructura del rutilo (Fig. 3; recta GG5) y comenzaron a acomodarse átomos de Fe+Nb+Ta.

En RtGAV el Sn permanece constante o su entrada en la estructura del rutilo es aleatoria; los metales Fe+Nb+Ta entrarían tempranamente (Fig. 3; recta GAV 3) y aumentan débilmente respecto al Ti. Puede ser posible que el W entre en el rutilo junto a los 3 elementos citados en segundo término, ya que, como se señalara precedentemente, hay contenidos relativamente elevados en algunos de los puntos analizados.

El esquema general para estas sustituciones atómicas es que en la red cristalina del rutilo el Sn^{+4} comienza a sustituir átomos de Ti^{+4} (sustitución homovalente); estos metales tienen radios iónicos (coordinación VI) de 0,69 Å y 0,60 Å respectivamente (Shannon y Prewitt 1969). Esto debe producir cierta distorsión en la estructura cristalina del rutilo debido al incremento de volumen del octaedro, lo cual permite la subsecuente entrada de Fe^{+3} (de radio iónico entre el Sn^{+4} y Ti^{+4}) y por compensación de cargas, la del Nb^{+5} y Ta^{+5} (sustitución

heterovalente). El hierro trivalente es, en efecto, el que mejor se corresponde con este mecanismo; de la misma forma al considerar un mineral estructuralmente similar al rutilo, como la casiterita, Izoret *et al.* (1985) han propuesto un fenómeno similar.

La sustitución mencionada puede describirse como:



Los individuos RtGAV no presentan zonación, o al menos no son detectables; en cambio, las variaciones composicionales de los RtGG, como se ha señalado al comentar los resultados analíticos, indican una disminución del Ti y un aumento de Fe+Sn+Nb+Ta hacia las partes externas de los individuos analizados.

En RtGAV, el enriquecimiento de Fe detectado en algunos puntos, probablemente se produjo por un proceso de maclado, posiblemente tardío. En efecto, en un sector del cristal con maclas lamelares, se halló una composición de Fe distintiva y diferente que el resto de los puntos analizados.

Los aspectos señalados demuestran que, además de diversidad morfológica y paragenética de los dos tipos de rutilo, hay diferencias composicionales marcadas a nivel de los elementos traza y de los mecanismos en que estos entran en la estructura de este óxido de titanio, es decir diferencias cuantitativas y cualitativas.

Aspectos genéticos

Las diferentes asociaciones de rutilo investigadas pueden considerarse de orígenes distintos: metasomático e hidrotermal, aunque ambos se habrían formado durante un proceso de *greisenización*.

En el *greisen* formado sobre el "granito viejo" el rutilo está estrechamente asociado a moscovita, la cual se generó por alteración hidrotermal de biotita y de feldspatos. La fuente de titanio sería la biotita primitiva que liberó el Ti al ser desequilibrada por las soluciones químicamente agresivas que produ-

Cuadro 3: Análisis de wolframio, valores en % en peso.

Punto	Análisis	W	Ti	Fe	Sn	Nb	Ta
RtGG							
523	Q	5.73	NA	1.30	NA	0.91	0.05
524	SQ	Si	53.15	1.14	1.97	0.38	0.19
525	SQ	Si	52.73	1.26	2.16	0.36	0.01
RtGAV							
45	Q	0.57	NA	0.21	NA	0.44	0.02
41	SQ	Si	59.85	0.29	0.68	0.20	<0,01
46	Q	1.38	NA	0.46	NA	0.28	<0,01
43	SQ	Si	58.35	0.47	0.96	0.11	<0,01
427	Q	3.44	NA	1.03	NA	0.52	<0,01
428	Q	2.89	NA	0.82	NA	0.34	<0,01
424	SQ	Si	53.26	1.27	0.60	0.31	0.03

* Q: análisis cuantitativo, SQ: análisis semicuantitativo por wolframio, el resto igual que en Cuadro 1. Si: wolframio detectado, NA: no analizado.

cen el *greisen*. En este *greisen* (granito *greisenizado*) se presenta muy escasa casiterita formando fases discretas y no han sido halladas evidencias de crecimiento epitáxico de este mineral con rutilo, como las detectadas por Lehmann *et al.* (1978) en Bolivia, lo cual indicaría alta solubilidad del Sn en este ambiente. Es muy probable que las soluciones hidrotermales que produjeron el *greisen* hayan tenido Sn en solución, ya que este habría entrado tempranamente en la estructura del rutilo, pero posiblemente no se alcanzaron las condiciones de precipitación de casiterita (neutralización de la acidez) en proporciones como para formar un depósito de mena, en un sistema dominado por una roca hospedante rica en feldespato (Heinrich 1990). Otra posibilidad podría ser la baja proporción de Sn en solución de los fluidos que formaron este *greisen*.

La zonación de RtGG podría corresponder a dos etapas sucesivas; una temprana en donde el Ti proveniente de la descomposición de las rocas huésped, forma el rutilo con bajas proporciones del Sn aportado por las soluciones; luego tiene lugar un cambio en la composición del fluido y durante la formación del rutilo disminuye la entrada de Sn, el que podría mantenerse en solución, y se produce una mayor incorporación de Fe, Nb y Ta con -probablemente- algo de W tardío (se detectó sólo en los bordes).

En el *greisen* formado directamente en contacto con las vetas, el rutilo es más puro y no posee zonación óptica o microquímica evidente. La mayor anomalía corresponde al incremento relativo de Fe; no obstante, esto puede ser asignado a procesos de maclado asociados a los eventos que han tenido lugar en las zonas de falla que hospedan las vetas de Sn-W.

La casiterita es abundante en el *greisen* asociado a vetas y es el principal mineral de mena en algunas de las vetas del distrito y el rutilo tiene contenidos de Sn muy bajos. Esto puede significar que existieron condiciones que hacen posible una neta separación en la formación de estos dos minerales. La

casiterita, en efecto, parece haberse formado tardíamente respecto al rutilo, y ha crecido formando una discontinuidad respecto a la estructura planar visible en la zona de falla *greisenizada*.

Con respecto a las fuentes del Ti, si bien en parte pueden provenir de la *greisenización* de las rocas hospedantes, es muy probable que cierta parte haya sido aportada por las soluciones hidrotermales. La presencia de este elemento en soluciones tardiomagmáticas relacionadas al "granito joven" puede inferirse a partir de la presencia de grandes cristales de ilmenita en pegmatitas portadoras de andalucita, localizadas en las inmediaciones del distrito (Fernández *et al.* 1984). En ese caso podría deducirse un cambio en la fugacidad de oxígeno (fO_2) de las soluciones, pasando del campo de estabilidad de la ilmenita al del rutilo+hematita (no se ha observado magnetita); este cambio, utilizando los diagramas presentados por Losada-Calderón y McPhail (1997), indicaría para una temperatura cercana a la estimada por Ávila *et al.* (1999) un aumento de la fO_2 de -28 a -26,5 o aún mayor (350°C), es decir condiciones mucho más oxidantes que las de las pegmatitas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten interpretar que la formación de rutilo debe haber tenido dos mecanismos diferentes de acuerdo con sus paragénesis. Su presencia, conjuntamente con la ausencia o escasez de casiterita en granitos *greisenizados*, debe ocurrir por interacción entre fluidos y roca de caja, con fuerte predominio de esta última sobre los fluidos, es decir que actúa como tampón (*buffer*) sobre las soluciones hidrotermales a temperaturas debajo de los 400°C (*rock buffering evolution*, Heinrich 1990). En estas condiciones, diversos elementos traza pueden entrar en la estructura del rutilo.

La alteración tipo *greisen* de las rocas hospedantes de las vetas se produce por el flujo de grandes proporciones de fluidos en zonas de alta permeabilidad y las condiciones de formación del rutilo, y desde luego de la casiterita, dependen del equilibrio alcanzado por las soluciones durante el descenso de la temperatura y presión (*fluid buffering evolution*, Heinrich 1990), proceso durante el cual el Sn no entra en el rutilo y forma fases oxidadas discretas. En estas condiciones se ha producido la mineralización de casiterita, con sectores ricos en wolframita y algo de scheelita tardía.

Agradecimientos

Un especial agradecimiento al Servicio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Padua-CNR (Italia) por brindar todo el equipamiento necesario para la preparación y análisis de muestras, especialmente al técnico Raúl Carampin por su apoyo en la programación de la rutina adecuada para los análisis por microsonda electrónica. También se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo con una Beca Externa Postdoctoral a uno de los autores (RRF), durante la cual se realizaron los

microanálisis incorporados en este trabajo. La Dra. Milka K. de Brodtkorb aportó valiosas sugerencias en las etapas preliminares de la confección de este trabajo, por las que expresamos nuestro reconocimiento.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Ávila, J.C., Lazarte, J.E., Gianfrancisco, M. y Fogliata, A.S., 1999. Metalogénesis de estaño y wolframio de la Sierra de Mazán, La Rioja. En Zappettini, E. (Ed), Recursos Minerales de la República Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales. SEGEMAR. Anales 35: 575-579, Buenos Aires.
- Caminos, R., 1979. Sierras Pampeanas Noroccidentales. Salta, Tucumán, Catamarca, La Rioja y San Juan. Academia Nacional de Ciencias. Geología Regional Argentina, 1: 225-292, Córdoba.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman Science & Technics, 693 p. 2nd. Edition.
- Fernández, R.R., Etcheverry, R., Aragón, E. y Palacios, T., 1984. Estudio de la ilmenita de las pegmatitas de "La Dichosa", Mazán, provincia de La Rioja, Argentina. Actas 9° Congreso Geológico Argentino, 3: 328-338, Bariloche.
- Fogliata, A.S. y Ávila, J., 1997. Manifestaciones minerales de la ladera occidental del cerro Mazán, provincia de La Rioja, Argentina. 8° Congreso Geológico Chileno, 12: 961-965.
- Garrido, L., Etcheverry, R., Fernández, R. y Schalamuk, I.B., 1983. La andalucita de Mazán (prov. de La Rioja) y sus características tecnológicas. Revista Museo de La Plata (Nueva Serie) IX, Geología 78.
- Heinrich, C.R., 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition. Economic Geology, 85: 457-481.
- Izoret, L., Marnier, G. y Dusausoy, Y., 1985. Caractérisation cristalochimique de la cassitérite des gisements d'étain et de tungstène de Galice, Espagne. Canadian Mineralogist, 23: 221-231.
- Keidel, J. y Schiller, W., 1913. Los yacimientos de casiterita y wolframita de Mazán en la provincia de La Rioja. Revista del Museo de La Plata, 20: 124-152.
- Lehmann, B., Willgallis, A. y Heyer, H., 1978. Anomalous Sn-rutile in wall rocks of Bolivian tin deposits. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Mh., H.11: 498-505.
- Losada-Calderón, A.J. y McPhail, D.C., 1997. Porphyry and High-sulfidation epithermal mineralization in the Nevados del Famatina Mining District, Argentina. In Camus, F., Sillitoe, R.M., Petersen, R. and Sheahan, P. (Eds): Andean Copper Deposits: New Discoveries, Mineralization, Styles and Metallogeny. SEG Special Publication 5: 91-117.
- Rabbia, O.M., Hernández, L.B., Coniglio, J.E. Otamendi, J. y Demichelis, A.H., 1994. Presencia de rutilo wolframífero en rocas ultramáficas de las Sierras Pampeanas de Córdoba. 2° Jornada de Mineralogía, Petrología y Metalogenia de Rocas Ultrabásicas. Publicación del Instituto de Recursos Minerales, 3: 599-606, La Plata.
- Ramdhor, P., 1980. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, 2nd English edition. 1207 p.
- Schalamuk, I.B., Toselli, A., Saavedra, J., Echeveste, H. y Fernández, R., 1989. Geología y mineralización del sector Este de la Sierra de Mazán, La Rioja, Argentina. Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología 20: 1-12.
- Scott, K.M., 1988. Phyllosilicate and rutile compositions as indicators of Sn specialization in some southeastern Australian granites. Mineralium Deposita, 23 (3): 159-165.
- Shannon, R. y Prewitt, C.T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallographica B25: 925-946.
- Toselli, G.A., Saavedra, J., Córdoba, G.V. y Medina, M.E., 1991. Petrología y geoquímica de los granitos de la zona Carrizal-Mazán, La Rioja y Catamarca. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 46 (1-2): 36-50.
- Udubaça, G., 1982. Rutile of postmagmatic mineral formation. In: Amstutz et al. (Eds): Ore genesis. The State of the Art. SGA Special Publication 2: 784-793.

Recibido: 26/04/04

Aceptado: 01/02/05