

# PETROGÉNESIS DE LOS *THUNDEREGGS* EN DOMOS RIOLÍTICOS DEL CENTRO DEL CHUBUT, PATAGONIA

Eugenio ARAGÓN<sup>1,2</sup>, Jorge A. SAADI<sup>3</sup>, Maria Cecilia UBALDÓN<sup>4</sup>, Alfredo M. KUCK<sup>5</sup>, Claudia E. CAVAROZZI<sup>1,2</sup>, Yolanda E. AGUILERA<sup>2,6</sup>, Alejandro RIBOT<sup>2,7</sup>, Santiago GONZÁLEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET). 1 N° 644. (1900) La Plata, Buenos Aires. Argentina. earagon@cig.museo.unlp.edu.ar

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP). 122 y 60, s/n. (1900), La Plata, Buenos Aires.

<sup>3</sup> Investigador privado. Av. Madrid 2170, Barrio Crisol (S), 5014 Córdoba. jsaadigemologo@hotmail.com

<sup>4</sup> Servicio Geológico Minero Argentino. Pasaje Peñaloza 105, Esquel, Chubut.

<sup>5</sup> Investigador privado. amkuck@fibertel.com.ar

<sup>6</sup> Dirección de Aplicación de Imágenes Satelitarias (M.O.S.P). 58 e/ 7 y 8, piso 2. 1900, La Plata, Buenos Aires.

<sup>7</sup> LEMIT – CIC, 52 entre 121 y 122, 1900, La Plata, Buenos Aires.

## RESUMEN

Se describen los *thundereggs* que se encuentran en domos vitrofíricos de la caldera de Piedra Parada. Tanto las características geológicas, petrológicas como geoquímicas sugieren que estos crecen a partir de gotas de líquidos inmiscibles que se desvitrificaron como esferulitas de anortoclasa. La expansión de la fase vapor segregada al desvitrificarse las gotas inmiscibles, rompieron las esferulitas y desarrollaron grandes vesículas tapizadas por los pedazos rotos de la esferulita. El inmediato enfriamiento del resto del magma dio lugar a la formación de un domo vítreo con textura perlítica. Posteriormente, agua a baja temperatura lixivió al vidrio esferulítico y relleno las cavidades de las vesículas y esferulitas con ópalo y/o calcedonia.

Palabras claves: *Thundereggs*, caldera, domos vitrofíricos, esferulitas, Chubut.

**ABSTRACT:** *Petrogenesis of thundereggs in Eocene rhyolite domes of central Chubut, Patagonia.*

Thundereggs at the glass domes of Piedra Parada Caldera are described. Their geological, petrological and geochemical characteristics suggest growth from immiscible liquid drops that devitrified as anorthoclase spherulites. The expansion of the segregated vapor phase of the devitrified immiscible drops broke the spherulites and made large vesicles lined with the broken pieces of the spherulite. Further cooling of the rest of the magma yielded a glass dome with perlitic texture. Low temperature water lixiviated the perlitic glass and spherulites, filling the cavities within the vesicles and broken spherulite with opal and/or chalcedony.

Keywords: *thundereggs, caldera, vitrofíric domes, spherulites, Chubut.*

## INTRODUCCIÓN

Este trabajo describe y comenta la petrogénesis de *thundereggs* en el área de Piedra Parada, Chubut, Patagonia. La gemología ha estado poco desarrollada en nuestro país, razón por la cual queda un importante camino de prospección, estudio y utilización de gemas y minerales de colección. El presente trabajo aporta a esta rama de la geología e incorpora nueva información a la comunidad geológica sobre la alternativa productiva de esta innovadora propuesta minera.

Los denominados *thundereggs* son nódulos volcánicos portadores de minerales gemológicos: calcedonias, ágatas (variedades de calcedonias), jaspes, ópalos, cuarzo microcristalino, etc. que se utilizan con fines ornamentales y sus yacimientos pueden ser potencialmente utilizados para actividades de geoturismo.

En el presente caso, su génesis está asociada a la formación de la caldera volcánica de Piedra Parada, del Paleógeno del noroeste extrandino de la provincia de Chubut, Patagonia Argentina.

El objeto del presente trabajo es informar

sobre el hallazgo, morfología, caracterización mineralógica, petrogénesis y marco geológico regional de los nódulos multiminerale de origen volcánico, conocidos en el mercado como *thundereggs*. También se hace una breve mención sobre la posibilidad de su adecuación artesanal-industrial con fines coleccionísticos y gemológicos.

## MARCO GEOLÓGICO

La presencia de *thundereggs* en el área de Piedra Parada fue señalada por Ubaldon *et al.* (1998). Dichos *thundereggs* se alojan en

domos vitrofíricos pertenecientes al complejo volcánico-piroclástico del Río Chubut Medio, descrito por Aragón y Mazzoni (1997). Estos autores confirman la existencia de una caldera volcánica de edad paleocena tardía-eocena media, de 25 kilómetros de diámetro (Fig. 1).

En la evolución de esta caldera terciaria, existieron sucesivos eventos magmáticos y piroclásticos, fundamentalmente ácidos.

En el interior de la caldera, desde su formación hasta sus últimos estadios, existió un lago cuyos sedimentos definen Aragón y Mazzoni (1997), como Tufolitas Laguna del Hunco (Depósitos del Hunco, Petersen 1946). Intruyendo e interestratificados en las Tufolitas Laguna del Hunco hay domos vítreos que alcanzan diámetros de 200 m y espesores de 80 m (los Vitrófros Buitrera de Aragón y Mazzoni 1997). La distribución de los domos vítreos está restringida al foso de la caldera (Fig. 1). Estos domos están alineados siguiendo el borde oriental, en una fractura anular interna que a lo largo de unos 50 km aloja unos nueve cuerpos dómicos (Aragón *et al.* 2002 y 2004).

Los domos son cuerpos vítreos con escasos microfenocristales, la coloración es oscura adoptando tintes azulinos o verdes, tienen textura perlítica en toda su extensión en tanto que hacia los márgenes (preferentemente el techo), se puede desarrollar textura esferulítica. Las esferulitas muestran una distribución con pasajes graduales: a los 2 - 3 m del borde son pequeñas (1 a 2 mm), y poco abundantes (dispersas en la masa vítrea sin alteración), en tanto que entre los 0,5 y 1 m del borde incrementan su tamaño (1 a 2 cm), y son tan abundantes que conforman un agregado continuo de esferulitas intercrecidas (no queda vidrio intersticial). En los sectores del borde donde las esferulitas alcanzan los 2 cm de diámetro, es frecuente observar que algunas de éstas se fragmentan en forma radial dejando un núcleo hueco que puede ser rellenado total o parcialmente por ópalo y/o calcedonia (litophisas). A estas esferulitas fragmentadas con relleno de ópalo y calcedonia se las denomina desde el punto de vista gemológico *thunderreggs* y son el objeto del presente trabajo.

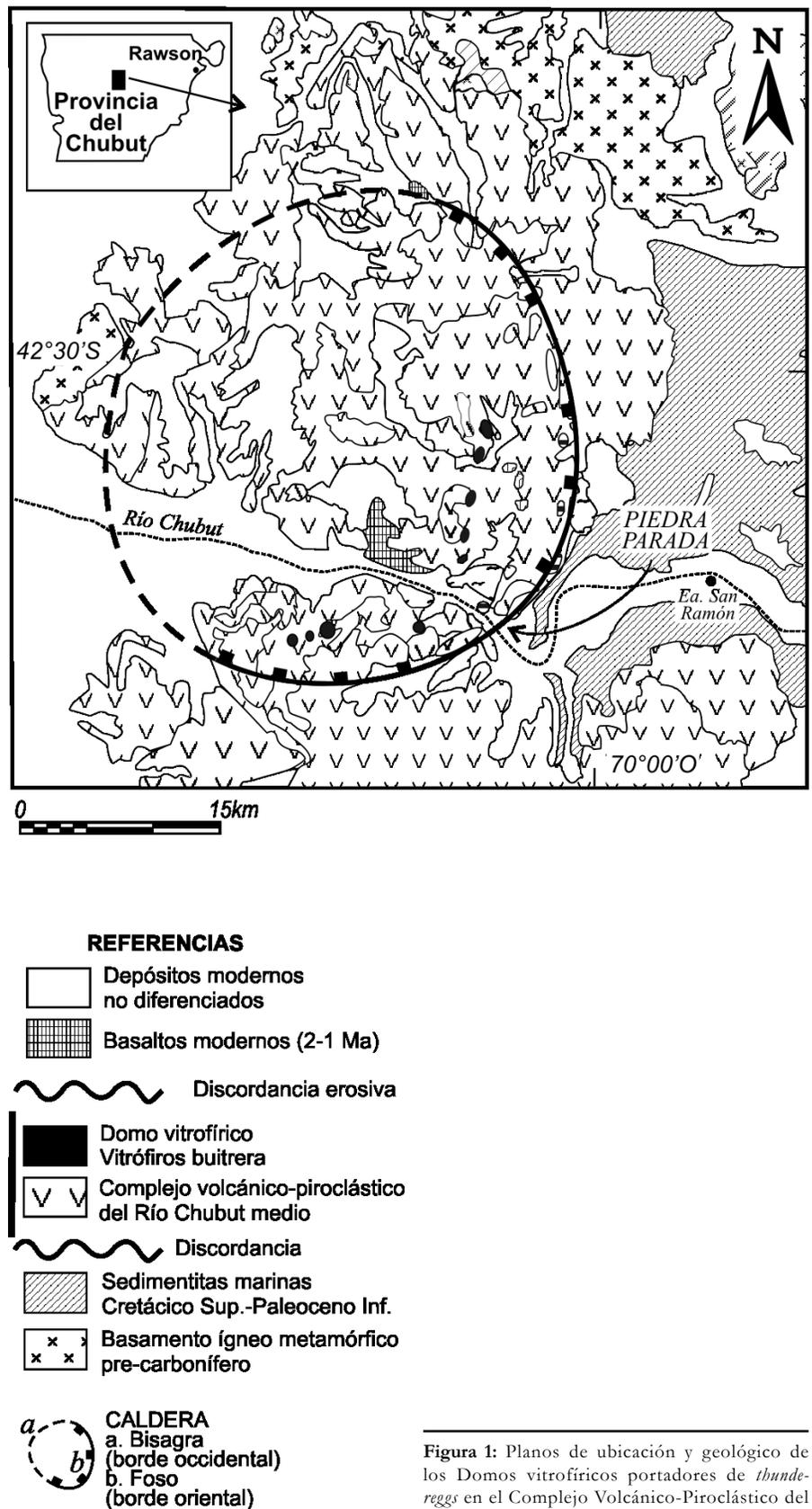


Figura 1: Planos de ubicación y geológico de los Domos vitrofíricos portadores de *thunderreggs* en el Complejo Volcánico-Piroclástico del Río Chubut Medio.

## MÉTODOS

Para llevar a cabo los trabajos de campo se utilizaron fotografías aéreas a escala aproximada 1: 40.000, sobre las cuales se cartografió la zona de estudio. Los estudios petrográficos y geoquímicos se hicieron sobre un grupo de muestras seleccionadas por su escasa alteración. La molienda se realizó en un molino con discos de *vidia* (contaminando con W, Co y Ni). Los análisis químicos se efectuaron en los laboratorios ACTLABS (*Activation Laboratories Ltd.* Ontario, Canadá) por el método ICP (*Inductively Coupled Plasma Techniques*) para los elementos mayoritarios, además de Ba, Sr, Y y Zr, mientras que los demás elementos traza entre ellos los elementos del grupo de las tierras raras fueron analizados por el método INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*). Los estudios mineralógicos se realizaron con microscopio de luz polarizada, difracción de rayos X, y respuesta a la luz ultravioleta. Los espectros de difracción de rayos X fueron hechos en un difractor Philips PW3710 equipado con: goniómetro PY1050/37, detector PW3011/00, radiación Cu/Ni, tensión 40 kV, intensidad 20 mA, *slit* divergencia 1°, *slit* detector 0,1 mm.

## MORFOLOGÍA Y MINERALOGÍA

La forma de los *thundereggs* es, en general, redondeada, con frecuencia elipsoidal y aplanada, con tamaños de los especímenes recolectados que varían desde los 2 y 10 cm hasta varios decímetros de diámetro (Fig. 2).

Externamente presentan una superficie mamelonar o coliforme en la mayoría de los casos, teniendo algunos textura superficial esferulítica y rugosa. El color exterior es variado, predominando el castaños rojizos y verdosos claros a grises. Superficialmente, y en especial en la unión entre mamelones, están surcados por venillas irregulares que tienen zonas blancas y verdosas-amarillentas claras, un poco más blandas que el resto.

Interiormente muestran estructura heterogénea; constan de un borde y un núcleo. El borde esta conformado por un solo individuo esferulítico que ha sido fracturado en

gajos los que a su vez están desplazados radialmente respecto del centro original de la esférula. El espacio que genera este desplazamiento es ocupado por un núcleo en forma de estrella, generalmente de ópalo y calcedonia. El núcleo puede ser totalmente relleno y homogéneo, o tener una pared o capa externa de una composición diferente al resto, y también ser hueco con espacios geódcios. La relación volumétrica entre los gajos de esferulita respecto del espacio del núcleo es de 4:6.

Al microscopio se observa que para el sector del domo donde las esferulitas todavía están dispersas en la masa de vidrio, los crecimientos esferulíticos no se difunden en las distintas estructuras y discontinuidades texturales del vidrio, sino que conforman cuerpos esféricos de bordes netos y de coloración castaña que contrasta con el color del vidrio. La estructura perlítica no corta a las esferulitas, muy por el contrario, cuando una fractura perlítica se encuentra con una esferulita se desvía y la envuelve, demostrando la existencia previa de la esferulita respecto de la estructura perlítica. Las esferulitas con más de 0,5 cm de diámetro muestran fracturas radiales de escaso espesor y con relleno amorfo. El crecimiento de las esferulitas es desde el centro hacia los bordes, lo que está indicado por el crecimiento ramificado de los microcristales de hábito fibroso cuarzo feldespáticos.

Por difracción de rayos X se determinó que el componente principal de la pared, de color castaño rojizo, es un feldespato del tipo anortoclasa con estructura desordenada de alta temperatura. Asimismo, las inclusiones blancas son de plagioclasa anortítica, también con estructura desordenada de alta temperatura. Las inclusiones cristalinas turbias incoloras son de cuarzo. Su morfología, bien visible en la superficie externa del nódulo, es de bipirámides hexagonales sin caras prismáticas, sugiriendo que cuando cristalizaron eran cuarzo  $\beta$ , es decir serían cristales de cuarzo  $\alpha$  seudomorfo (paramorfo) según cuarzo  $\beta$ . Las venillas blancas microcristalinas que se observan en la superficie externa, entre mamelones, por difracción de rayos X, revelaron ser cristobalita. En cambio, las zonas de tono verdoso amarillento son de clinoptilolita.

Toda el área de la superficie externa del núcleo está revestida de una capa de aproximadamente 1 mm de espesor, de color blanco, en su contacto con el feldespato anortoclásico, e incolora en la zona de superficie interior. La cara interna de esa capa no es lisa, y muestra un aspecto de drusa minibotroidal, en la que las formas globulares miden entre 25 y 50 micrones y siendo transparentes e incoloras. Por difracción de rayos X, se determinó que esa capa también es cristobalita, lo cual muestra que las venillas blancas que se observaban en la superficie son una extensión de esa capa interna, ya algo meteorizada.

En el espécimen estudiado, la cavidad original está rellena en las 2/3 partes de su volumen. El mineral del relleno tiene una disposición de bandas alternantes, rectas y paralelas de diferentes colores y espesores variables, desde fracciones de mm hasta varios milímetros. Los colores de las vetas son blancos muy intensos hasta grises semitransparentes a turbios, con alguna banda amarillenta. Las vetas muy blancas están constituidas por ópalo y las otras por cuarzo criptocristalino en su variedad calcedonia-ágata. Las proporciones minerales varían según los especímenes.

Se examinó el comportamiento de los minerales integrantes bajo luz ultravioleta de dos tipos: SUV 254nm y LUV 366 nm. La capa de cristobalita que tapizaba la cavidad, bajo SUV, mostró fluorescencia amarilla, con diferente intensidad según la zona, y bajo LUV fue inerte. Las capas de ópalo del relleno, bajo SUV, tuvieron fluorescencia blanquecina rosada. El resto de los minerales, calcedonia y feldespatos, no mostraron fluorescencia.

## GEOQUÍMICA

Los domos vitrofíricos tienen composiciones riolíticas (Fig. 3), con variaciones composicionales que marcan una diferenciación que conduce a una composición muy próxima a la de un mínimo térmico de baja presión (Aragón *et al.* 2004). Por otra parte, las esferulitas también son de composición riolítica (Cuadro 1). En relación con el vidrio que las engloba, se puede observar (Fig. 4) que respecto a los elementos mayoritarios, las esferulitas



Figura 2: Ejemplares de *thundereggs* cortados y pulidos.

están enriquecidas en  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , este último duplica la concentración en la esferulita. Los elementos traza, muestran que las tierras raras, incluido el Y, denominados elementos de potencial iónico elevado (*high field strength* o HFS), (muchas cargas iónicas en poca superficie específica), triplican su concentración en las esferulitas (Fig. 5). Igual tendencia se observa para otros HFS como Pb, As, U, Ga, y Nb (en ese orden decreciente). Los elementos traza que se concentran en el vitrófiro son esencialmente elementos de potencial iónico bajo ó LFS *low field strength* (poca carga iónica en mucha superficie específica) como el Cs, Rb, Ba y Sr (en ese orden decreciente de afinidad). También hay elementos HFS pero con potencial iónico superior a 4,5 como el Tl, Hf y Zr con la excepción del Th y Bi que tienen un potencial iónico inferior al 4,5. Los elementos de transición se reparten entre el vitrófiro y la esferulita respecto de un potencial iónico igual a 2,5.

## DISCUSIÓN DEL ORIGEN DE LOS NÓDULOS

Los *thundereggs* fueron descubiertos y mencionados en Oregon, USA, en 1890. Fueron redescubiertos por coleccionistas en el año 1920 y denominados con los siguientes nombres: “bombas riolíticas”, “amígdalas”, “nódulos”, “nodulitas”, “nódulos septarios” y “esferulitas”.

Existen dos posibles orígenes para los *thundereggs* uno epigenético y otro singenético: Para el epigenético, a finales de 1700, Chevalier de Dolomieu, desarrolla para las ágatas la teoría de la cavidad gaseosa infiltrada. La teoría epigenética siguió aceptada y aplicada a los *thundereggs*, en ella se proponen cuatro fases para el proceso. Las lavas, con elevado contenido gaseoso, habrían determinado el marco amigdaloides y alveolar para la conformación de los nódulos suponiéndose que, como consecuencia de la posterior descompresión, se produjo un proceso expansivo que habría derivado en la formación de un centro hueco, del que parten grietas que pueden ser de contracción, o escape gaseoso. Fenómenos hidrotermales posteriores habrían producido el relleno total o parcial de la cavidad y la soldadura de las grietas con calcedonia y ópalo. La teoría singenética actual es propuesta por Shaub (1989), y sostiene que la formación de los nódulos sería simultánea con la consolidación del magma, a través de la segregación y posterior contracción por secado de un gel silíceo coloidal.

Dado que los *thundereggs* en consideración constan de un borde esferulítico y un núcleo de ópalo-calcedonia, y están emplazados en la periferia superior de un domo vítreo, es menester discutir en primer término las condiciones de formación de las esferulitas y su vinculación con el vidrio del domo.

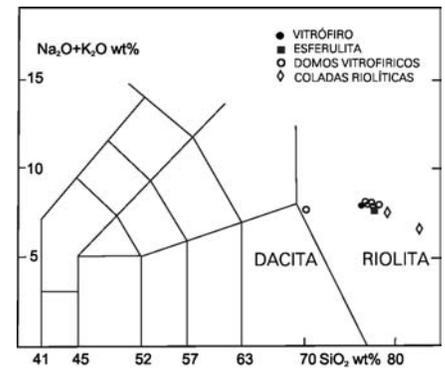


Figura 3: Diagrama de clasificación TAS (conforme Le Maitre 1984).

La presencia de esferulas en un vidrio implica el enfriamiento rápido de un líquido que, a su vez, ya se encuentra en un estado sobre-enfriado (Fig. 6) a temperaturas próximas a la temperatura de transición del vidrio. Las condiciones físicas adicionales para que un líquido en estas circunstancias permita el desarrollo de esferulitas fue establecido por Keith y Padden (1963) para líquidos de polímeros grandes. Luego Lofgren (1971 a y b) aplica estos principios para líquidos magmáticos. El principio se basa en que para un líquido sobre-enfriado en el que se produce la nucleación y el desarrollo de cristales, es imprescindible que el calor de cristalización que se libera sea disipado con eficiencia, de modo que el líquido que rodea al cristal no pierda su carácter de sobre-enfriado. Para este fin se postula la formación de una delgada capa ( $d$ ) que se genera por la acumulación de aquellos polímeros de menor temperatura que no forman parte del cristal en crecimiento y que no alcanzan a difundirse nuevamente en el resto del líquido. El espesor de esta capa queda expresado por la ecuación  $d = D/G$ , donde  $D$  es la tasa de difusión, y  $G$  es la tasa de crecimiento. Por otra parte, el diámetro de las fibras individuales de las esferulitas está también vinculado en una primera aproximación al espesor de la capa  $d$ . Por lo tanto para bajos valores de  $d$  están dadas las condiciones para el crecimiento de esferulitas, en tanto que para mayores valores de  $d$  se produce el crecimiento dendrítico, y finalmente para valores aún mayores de  $d$  se produce el desarrollo de cristales normales. Tanto la tasa de difusión  $D$ , como la tasa de

**CUADRO 1:** Análisis químicos de elementos mayores, menores y trazas, agrupados por unidad efusiva.

Elementos mayoritarios en % en peso

	Domos vitrofíricos		Thunderegg		Riolitas Foliadas	
	Nasif	Escuela	Borde	Núcleo	Dique	Colada
		EPP-1	Anortoclasa	Op/Agata	Di-EPP	R-1
SiO <sub>2</sub>	72,78	71,66	76,47	98,53	76,72	81,13
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,1	0,15	<0,001	0,1	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	11,2	11,58	0,08	11,13	9,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,53	1,63	1,23	0,04	1,1	0,75
MnO	0,03	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
MgO	0,15	0,07	0,09	<0,01	0,06	0,01
CaO	0,7	0,49	0,57	0,03	0,36	0,13
Na <sub>2</sub> O	3,33	3,39	3,96	0,04	3,49	2,75
K <sub>2</sub> O	4,21	3,86	3,73	0,03	3,84	3,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,02	0,08	0,01	0,02	0,03
LOI	5,62	7,32	1,95	1,59	2,18	1,18
Total	100,75	99,76	99,8	100,45	99	99,26

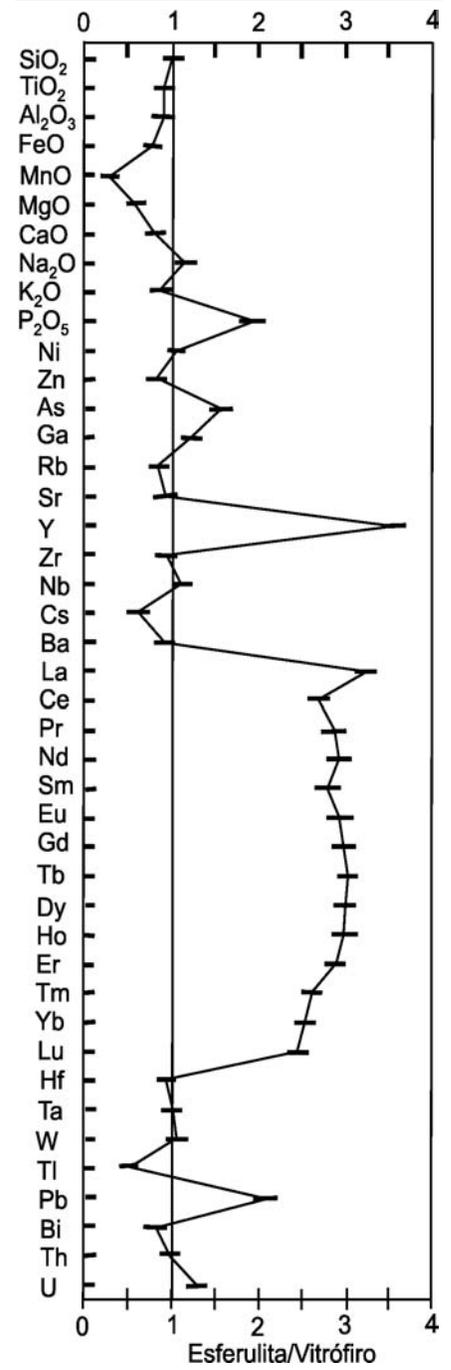
Elementos traza en ppm

Ba	612	671	547	4	834	580
Sr	77	18	68	2	22	14
Y	48	74	169	3	54	37
Sc	2	2	2	2	<1	<1
Zr	222	341	205	6	301	275
Be	3	4	3	<1	3	3
V	<5	<5	12	<5	<5	<5
Cr	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Co	94	12	64	318	18	25
Ni	22	<15	23	96	<15	21
Cu	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	68	135	57	<30	66	40
Ga	22	23	27	6	24	19
Ge	1,3	<0,5	1,8	19,6	4,6	4,4
As	7	<5	11	<5	<5	<5
Rb	141	181	119	<2	94	111
Nb	28,1	40	30,9	5,1	35	28
Mo	3	3,7	<2	<2	<2	<2
Ag	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
In	<0,1	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sn	5	7,4	4	<1	4	1
Sb	0,3	0,27	0,4	4,9	<0,2	<0,2
Cs	6,2	9,4	3,8	<0,1	2,9	2,5
Hf	6,8	10	6,3	<0,1	8,8	8,4
Ta	6,8	3,38	6,8	21,8	3,7	4,3
W	782	191	817	4390	234	397
Tl	0,82	1,87	0,43	<0,05	0,2	0,38
Pb	12	22	25	<5	9	6
Bi	0,18	<0,05	0,15	<0,06	0,42	0,12
Th	13,1	12,8	12,8	0,22	11,8	10,2
U	3,89	3,32	5,04	0,34	3,31	1,58

El signo < indica por debajo del límite de detección explicitado.

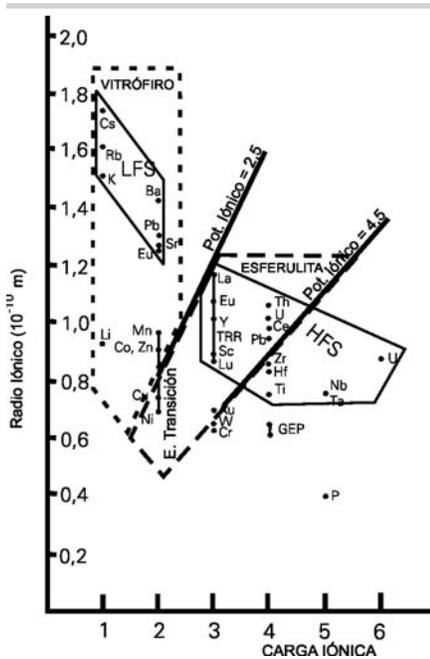
crecimiento G están influidas esencialmente por la viscosidad y por ende por cambios

de temperatura, presión y composición. La interacción de estos parámetros es muy



**Figura 4:** Diagrama de partición de elementos mayoritarios y traza entre la esferulita y el vitrofiro que la contiene.

compleja y una variable puede actuar en uno u otro sentido conforme la situación del conjunto. Dicho de otro modo, una caída brusca de la temperatura favorece el incremento de la viscosidad y la nucleación y el descenso de la difusión de los componentes lo que conduce a un bajo valor de d



**Figura 5:** Diagrama de potencial iónico que muestra la distribución de los elementos traza. Los elementos se distribuyen entre la esferulita y el vitrófiro a partir de un potencial iónico igual a 2,5.

y al crecimiento esferulítico. Pero si el coeficiente de conducción de calor del líquido que rodea a los cristales es bajo, entonces el calor de cristalización no se disipará, lo que bajará la viscosidad del entorno e incrementará la tasa de difusión y por ende aumentará el sacando al sistema de la situación de crecimiento esferulítico.

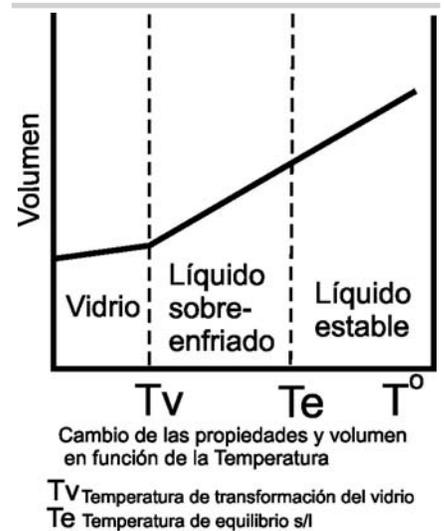
Dada la complejidad del líquido magmático, existen dos situaciones para el crecimiento esferulítico: 1) desvitrificación a partir de un líquido. 2) desvitrificación de gotas de un segundo líquido inmisible Roedder (1979). Los procesos físico-químicos que controlan el desarrollo de la esferulita son idénticos para ambos casos, la única diferencia radica que en el caso de inmiscibilidad, tan sólo uno de los dos líquidos alcanza las condiciones de composición y d para el crecimiento esferulítico. Desde el punto de vista textural, sólo difieren en la continuidad espacial del desarrollo esferulítico, ya que en el caso de ser en una gota de líquido inmisible la continuidad de las esferulitas se verá limitada al volumen de la gota. En tanto que para el caso de un solo líqui-

do la esferulita se sobrepone a las estructuras o heterogeneidades previas tales como bandeamiento por flujo, etc. Las esferulitas generadas por inmiscibilidad tienen por característica la presencia de un borde neto que representa el menisco que se produce entre los dos líquidos por la diferencia de tensión superficial (Roedder y Weiblen 1970).

En experimentos a presiones de 0,5 a 4 kb en presencia de H<sub>2</sub>O y álcalis, Lofgren (1971 b) reconoce tres estados de solidificación de un líquido magmático silíceo; a) vítreo, con escasas esferulitas dispersas en el vidrio. Se debe al enfriamiento rápido de fundidos subsaturados en agua. b) esferulítico, conforma una pasta totalmente microcristalina constituida principalmente por agregados de esferulitas. Está dado por un enfriamiento más lento, con mayor concentración de agua, lo que mantiene las temperaturas por encima del estado vítreo. c) granofírico, se observa un mosaico equigranular cuarzo-feldespático. Requiere de presiones más altas que las anteriores para que promueva contenidos de agua en el fundido cercanos a la saturación y la presencia de la fase vapor, todo esto acompañado de una tasa de enfriamiento más lenta.

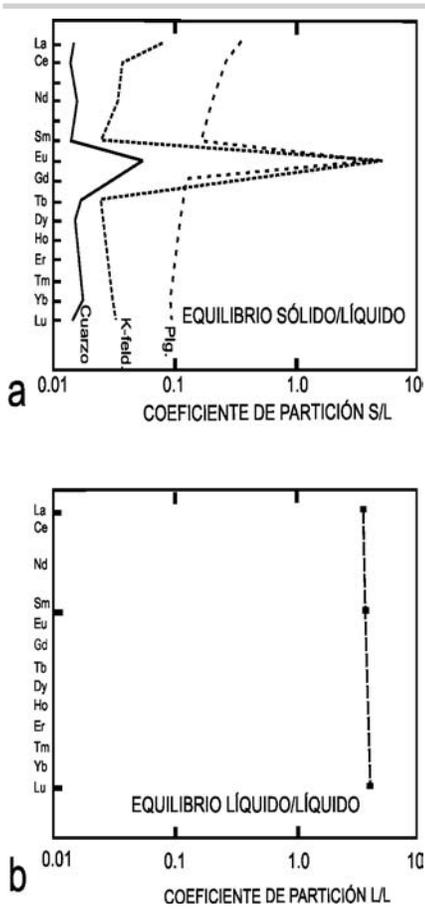
Desde el punto de vista geoquímico se pueden utilizar los elementos HFS para reconocer si la esferulita creció directamente del magma o de una gota de líquido inmisible. Respecto de la partición de los elementos en líquidos magmáticos inmiscibles, los desarrollos teóricos de Hess y Rutherford (1974) y experimentales de Watson (1976) demuestran que los cationes HFS que no pueden colocarse en la coordinación tetraédrica con oxígeno son incompatibles con líquidos ricos en sílice con polímeros de gran tamaño, y por ende estos cationes migrarán al líquido con polímeros más sencillos, pues contienen más oxígenos libres y más oxígenos vinculados a cada Si. Por el contrario los cationes LFS se particionarán preferentemente hacia el líquido con polímeros de gran tamaño.

De lo expuesto, el fraccionamiento líquido-líquido (inmiscibilidad) para elementos HFS como las TRR dará un perfil de coeficiente de partición (Fig. 7b) con TRR enriquecidas en el líquido con polímeros menos complejos (Watson 1976).



**Figura 6:** Diagrama mostrando los cambios en volumen y de las propiedades de un líquido en función de la temperatura.

Como contraparte, el fraccionamiento sólido-líquido (cristalización) de feldespatos y cuarzo de las esferulitas, y teniendo en cuenta que elementos HFS como las TRR en líquidos riolíticos tienen un coeficiente de partición sólido/líquido (Fig. 7a) en el orden de 0,05 a 0,5, para feldespatos salvo el Eu cuyo coeficiente es del orden de 2 a 6 (Nash y Crecraft 1985, Mahood y Hildreth 1983), se esperaría que las esferulitas tuvieran concentraciones 10 veces inferiores a la del líquido del cual crecieron y una anomalía positiva de Eu. O, en su defecto, si el crecimiento esferulítico es tan rápido que impide la difusión, entonces debería tener la misma concentración del líquido del que crece. Muy por el contrario, la relación de las tierras raras y otros elementos traza entre la esferulita y el vidrio (Fig. 4) señala que las esferulitas tienen una distribución plana de TRR e Y con una concentración tres veces superior a la del vidrio (sin anomalía de Eu). En forma similar el Ba no se concentra, como es de esperar, en la anortoclasa, sino que lo hace en la perlitita. De lo expuesto se demuestra que para la distribución de los elementos traza entre las esferulitas y el vitrófiro no existe un control cristaloquímico. Por lo tanto las esferulitas no pudieron formarse directamente a partir del líquido del vitrófiro. Esta distribución plana sugiere que se trata de una gota de un líqui-



**Figura 7:** Diagramas mostrando posibles modelos de fraccionamiento de elementos traza HFS. a) modelo de fraccionamiento por equilibrio sólido-líquido. b) modelo de fraccionamiento por equilibrio líquido-líquido.

do inmiscible (previa a la desvitrificación como esferulita), que estuvo en equilibrio líquido-líquido con lo que ahora permanece como vitrófiro. Desde el punto de vista de elementos mayoritarios, estas gotas de líquido inmiscible tendrían elevada concentración de  $P_2O_5$  y  $Na_2O$ .

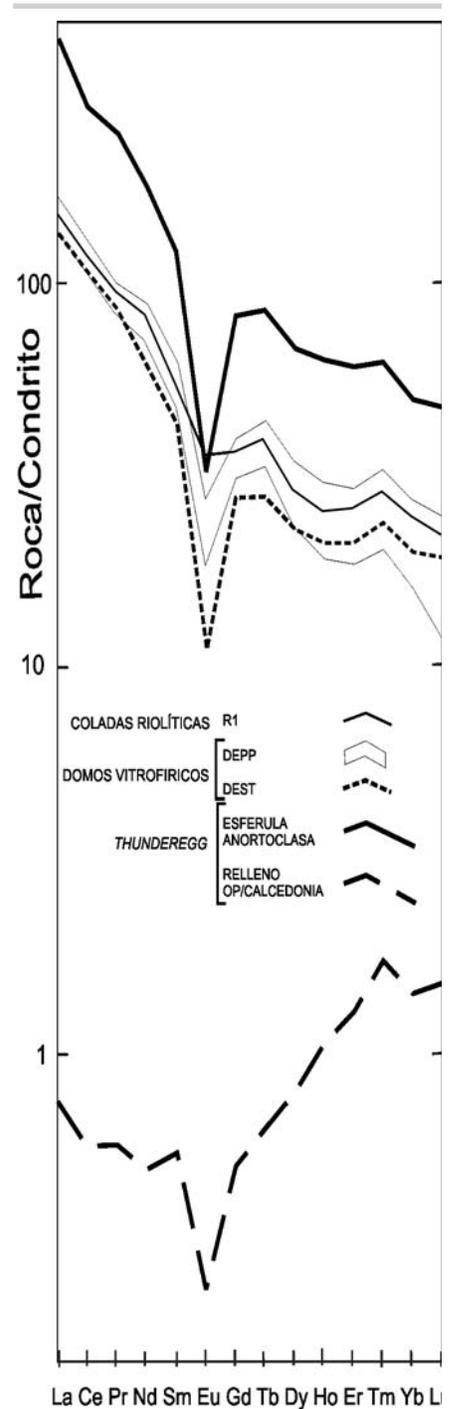
Estas observaciones se cumplen entre las esferulitas (gotas inmiscibles) y el domo vitrofirico (líquido principal). Dado que las esferulitas son las que se enriquecen en elementos HFS, entonces las esferulitas representan el líquido con polímeros relativamente más sencillos, esto puede ser así ya que el líquido esferulítico tuvo muy alta concentración de  $P_2O_5$ , este elemento entra en el líquido síliceo mediante la doble sustitución  $Si^{+4} + Si^{+4} = Al^{+3} + P^{+5}$

(Visser y Koster von Gross 1979). Pero probablemente también debió tener mayor contenido de volátiles, ya que estos actúan muy eficientemente en la ruptura de los polímeros alúmino-silicáticos y en el desarrollo esferulítico (Lofgren 1971 b, Barker y Freda 2001).

Los *thundereggs* de los domos vitrofiricos de la caldera de Piedra Parada se generaron a partir de un magma ácido que tomó contacto con la superficie atravesando y siendo cubierto (interestratificado) por sedimentos finos (arcilla, limo, polvo volcánico) inconsolidados y saturados en agua, pertenecientes a las Tufolitas Laguna del Hunco. El desarrollo de los *thundereggs* está restringido preferentemente al techo del domo, donde las esferulas que les dieron origen muestran un pasaje transicional desde el borde hacia el interior del domo, pero limitado a los primeros metros del borde del domo. Esto restringe las condiciones de formación a ser de muy baja presión y muy bajo contenido de volátiles compatible con el estado vítreo de Lofgren (1971 a y b). Esto concide con la presencia de cristobalita asociada a la anortoclasa de alta temperatura. Por otra parte, dado que las esferulitas tienen límites netos respecto del vidrio circundante, y que la textura perlítica del entorno se acomoda respetando a las esferulitas (no las cortan), y que los elementos traza se particionan conforme una distribución líquido-líquido y no como sólido-líquido, se concluye que estas esferulitas se formaron previamente a la vitrificación del domo y a partir de gotas de un segundo líquido inmiscible con polímeros más sencillos y relativamente más rico en volátiles.

Desde el punto de vista metalogenético se destaca el comportamiento del Pb. En la figura 5 se ha graficado el  $Pb^{+2}$  y  $Pb^{+4}$ , y se puede observar que el Pb se comportará como elemento LFS o HFS conforme el estado de oxidación. Dado que el Pb se concentra preferentemente en la esferulita (Fig. 4) conjuntamente con los elementos HFS se concluye que el Pb está como  $Pb^{+4}$  y por lo tanto el líquido inmiscible tiene una alta fugacidad de oxígeno y le es imposible cristalizar sulfuros.

El posterior relleno de ópalo-calcedonia, es de baja temperatura. La distribución de TRR (Fig. 8), es unas 100 veces inferior a las



**Figura 8:** Diagrama multielementos de tierras raras normalizadas respecto del promedio de condritos según los valores de Sun (1982). La traza DEPP sombreada en gris corresponde a el Domo Vitrofirico de la Escuela de Piedra Parada de Aragón *et al* (2004). R1 corresponde a la colada de riolita foliada que cubre al domo. DEST corresponde al domo vitrofirico próximo al Puesto Blanco de Nasif y que es portador del *thunderegg* analizado.

del vidrio y la anortoclasa que lo contienen y muestra un enriquecimiento relativo en las TRR pesadas. Este enriquecimiento gradual coincide con la disminución relativa del potencial iónico para las TRR (Fig. 4), sugiriendo que las soluciones que depositan el ópalo y/o calcedonia son el producto de un proceso de lixiviación por aguas meteóricas del vidrio y la esferulita anortoclásica.

## CONCLUSIONES

Tratándose de formaciones que tienen un patrón textural de diseño interior atractivo y variado, muchas veces de gran colorido y belleza, compuesto de minerales gemológicos importantes como son las calcedonias, ágatas y ópalos, los *thundereggs* ofrecen buenas posibilidades comerciales en el mercado coleccionístico, ornamental y gemológico. Respecto de su génesis, se puede establecer que se trata de un origen singenético, donde las esférulas crecieron a partir de gotas de un líquido inmiscible sobre-enfriado que se concentró hacia el techo del domo. Estas gotas inmiscibles se desvitrificaron formando esferulitas previas a la solidificación del líquido circundante en la forma de un vitrófiro perlítico. Dado que el líquido circundante aún está en estado plástico, la desvitrificación de las gotas en esferulitas (pasaje de líquido a sólido microcristalino) generó dos procesos: el primero, la contracción que puede producir la fracturación radial de la esferulita, y el segundo, la segregación de los volátiles con la consecuente expansión. La expansión de los volátiles en un entor-

no en estado plástico genera una gran vesícula tapizada por los gajos piramidales de la esferulita (previamente fracturada) y una cavidad (voluminosa) con forma de estrella, en la cual soluciones posteriores de baja temperatura depositan ópalo o calcedonia.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio se realizó en el marco del proyecto Petrogenesis y metalogenesis del volcanismo terciario en el área de Piedra Parada, financiado por la UNLP y CONICET. También se desea agradecer a INTI-Química por la autorización de uso del equipo de difracción de rayos X.

## TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Aragón, E. y Mazzoni, M. 1997. Geología y estratigrafía del complejo volcánico piroclástico del río Chubut medio (Eoceno), Chubut, Argentina. *Revista Asociación Geológica Argentina* 52 (3): 243-256, Buenos Aires.

Aragón, E., González, P., Aguilera, E.Y., Cavarozzi, C., Balalciaga, M., D'Elia, L., Jovic, S. y Muravchik, M. 2002. Los Domos Vitrofiricos y de Riolitas Foliadas del foso de la Caldera Paleogena de Piedra Parada rio Chubut medio. 15<sup>o</sup> Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 64-68, El Calafate.

Aragón, E., González, P., Aguilera, Y., Marquetti, C., Cavarozzi, C.E. y Ribot, A. 2004. El domo vitrofirico Escuela Piedra Parada del Complejo volcánico

piroclástico del río Chubut Medio". *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59(4) 16.

- Baker, D.R. y Freda C. 2001. Eutectic crystallization in the undercooled Orthoclase-Quartz-H<sub>2</sub>O system: experiments and simulations. *European Journal of Mineralogy*, 13: 453-466.
- Hess P.C. y Rutherford, M.J. 1974. Element fractionation between immiscible melts Lunar Science Institute, Lunar Science (Abstract) 5: 328-329, Houston.
- Keith, H.D. y Padden, F.J. J. 1963. A phenomenological theory of spherulitic crystallization. *Journal of Applied Physics* 34: 2409-2421.
- Le Maitre, R. 1984. A proposal by the IUGS Subcommittee on the systematics of Igneous Rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences* 31: 243-255.
- Lofgren, G. 1971 a. Spherulitic Textures in Glassy and Crystalline Rocks. *Journal of Geophysical Research* 76(23): 5635-5648.
- Lofgren, G. 1971 b. Experimentally Produced Devitrification Textures in Natural Rhyolitic Glass. *Geological Society of America Bulletin* 82: 111-124.

Recibido: 15 de julio, 2005

Aceptado: 20 de marzo, 2006