

# Los afloramientos de ópalo entre Quebrada Quirón y Quebrada Honda, Salta: ¿Raíces de *sinters* silíceos?

Raúl LIRA<sup>1,2</sup>, Stefani BULATOVICH<sup>1</sup>, Marco E. BIGLIA<sup>1</sup>, Benjamin S. UNDERWOOD<sup>3</sup> y Mario A. VALDEZ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Museo de Mineralogía y Geología "Dr. A. Stelzner", F.C.E.F. y N. - UNC, Córdoba

<sup>2</sup>CONICET

<sup>3</sup>Department of Earth and Atmospheric Sciences, Indiana University, USA

<sup>4</sup>Mineral Vector Services.

Emails: raul.lira@unc.edu.ar; stefanibulatovich@gmail.com; mbiglia@slb.com; bsunderw@indiana.edu; mario.valdez.geo@gmail.com

Editor: Mónica López de Luchi

## RESUMEN

Agregados nodulares de ópalo se hallan dispersos entre Quebrada Quirón y Quebrada Honda, Puna Austral, Salta. El ópalo en nódulos (~10 x 5 cm) se presenta a lo largo de lineamientos estructurales meridionales, en afloramientos intermitentes de hasta algunos centenares de metros y <1 m de espesor, en sedimentitas-metasedimentitas ordovícicas de la Formación Coquena. Estas manifestaciones de ópalo se restringen a vertientes actuales, cuyos canales de ascenso podrían ser los mismos que los de sistemas geotermales erodados. Los nódulos están compuestos mayoritariamente por ópalo-CT y una delgada costra superficial de ópalo-A; a lo largo de algunos craquelados se formó calcedonia a partir de ópalo-CT. La precipitación inicial de ópalo-A habría ocurrido a <100 bares, hasta 800 m por debajo del paleonivel freático, a partir de fluidos en ebullición, de muy baja salinidad (<3 % en peso NaCl<sub>eq</sub>), entrampados entre ~280 y 160°C. La transformación casi completa de ópalo-A en ópalo-CT se habría iniciado hace <30.000 años. Los afloramientos actuales de ópalo representarían zonas más profundas de un paleosistema geotermal-epitermal cuyos derrames de sinter *s.l.*, si los hubo, habrían sido erodados. Los valores calculados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  en equilibrio con la precipitación de ópalo indican su derivación de aguas meteóricas más livianas que las actuales. La calcita micrítica que cementa nódulos de ópalo fragmentados, se depositó a partir de fluidos meteóricos bicarbonatados, más fríos y más recientes. El ópalo de quebrada Quirón estaría genéticamente vinculado a las manifestaciones geotermales más recientes del Complejo Volcánico El Queva, hecho que permitiría fortalecer interpretaciones previas sobre la posible existencia de un sistema de cobre porfírico en profundidad.

**Palabras clave:** Ópalo, sinter silíceo, epitermal-geotermal, Puna.

## ABSTRACT

*The opal outcrops between Quebrada Quirón and Quebrada Honda, Salta: Roots of silica sinters?*

Nodular aggregates of opal are scattered in a large area between Quebrada Quirón and Quebrada Honda, in the Southern Puna, Salta province. Nodules of opal (~10 x 5 cm) occur in sporadic <1 m thick outcrops along a few hundred meters in dominant north-striking structural lineaments, in the Ordovician sedimentary-to low grade-metasedimentary rocks of the Coquena Formation. Opal outcrops are restricted to present-day springs that could be controlled by the same discharge channels of eroded geothermal systems. The nodules are largely composed of opal-CT with a thin rim of opal-A; locally, and along cracks, chalcedony formed at expenses of opal-CT. The initial precipitation of opal-A might have occurred below 100 bars, down to ~ 800 m below the paleo water table, from boiling fluids, of very low salinity (< 3 eq. wt. % NaCl), trapped between ~280 and 160°C. The nearly complete transformation of opal-A into opal-CT could have started <30,000 years ago. Opal outcrops would represent deeper zones of a geothermal-epitermal paleosystem in which sinter *s.l.* discharges, if ever present, could have been eroded. Calculated  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  in equilibrium with opal precipitation suggests the participation of meteoric water isotopically lighter than present day one. Micritic calcite was deposited on opal cementing fragmented nodules, from a more recent and colder bicarbonate-bearing meteoric fluid. The opal from Quebrada Quirón would be genetically related with the most recent neighboring geothermal occurrences associated with El Queva Volcanic Complex, a fact that might reinforce earlier interpretations about the possible presence of a porphyry copper system at depth.

**Keywords:** Opal, silica sinter, epitermal-geothermal, Puna.

## INTRODUCCIÓN

Los *sinters* síliceos son manifestaciones comunes en los depósitos epitermales de baja sulfuración en numerosas regiones del mundo (e.g., White *et al.* 1989, Sherlock *et al.* 1995, Sillitoe 1997, Sánchez-Yáñez *et al.* 2015, Taksavasu *et al.* 2018, entre otros) y también en campos geotermales (White *et al.* 1956, 1964, Meixiang y Wei 1987, Lynne *et al.* 2007, 2008, 2012, Lynne 2013), considerados actualmente como los análogos contemporáneos en superficie de los yacimientos epitermales (e.g., Henley y Ellis 1983, Roedder 1984, Sillitoe 2015).

Además de su importancia en la exploración de yacimientos de Au y Ag (e.g., Hedenquist 2018), el estudio de los *sinters* síliceos puede devenir en una herramienta imprescindible en reconstrucciones paleoambientales como sistemas análogos de condiciones de vida temprana en sistemas hidrotermales, pues tanto los paleosistemas como los *sinters* actuales tienen la capacidad de preservar abundante vida microbiana (Lynne *et al.* 2007 y referencias allí citadas, Lynne *et al.* 2008). Por otro lado, el envejecimiento de los *sinters* síliceos en tiempos geológicos relativamente breves del orden de las decenas de miles de años, se manifiesta a través de cambios mineralógicos y texturales que pueden ser útiles como guías en estudios paleohidrológicos y/o en sistemas epitermales de metales nobles en regiones donde la actividad termal ha declinado o cesado (Herdianita *et al.* 2000).

Entre las quebradas Quirón y Honda, Puna salteña, se han identificado depósitos de ópalo a lo largo de lineamientos meridionales en las sedimentitas y metasedimentitas ordovícicas de bajo grado de la Formación Coquena, localmente intruidas por cuerpos hipabisales pérmicos y parcialmente cubiertas por expresiones volcánicas del Mioceno y del Plioceno. Los agregados nodulares de ópalo están asociados a sectores blanqueados de las metasedimentitas, normalmente debido a la depositación de costras de calcita. Estas manifestaciones síliceas se localizan alineadas en vertientes actuales de aguas frías, que podrían tratarse de los mismos canales de ascenso de fluidos paleogeotermales. No se han observado evidencias

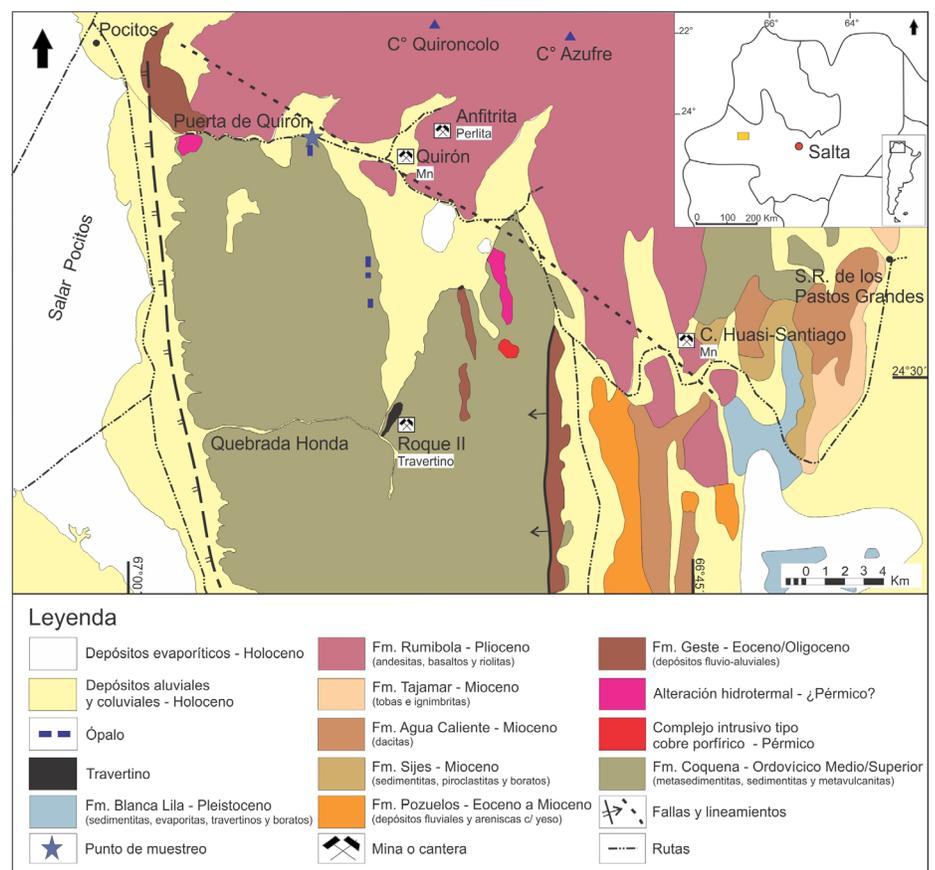
que permitan establecer semejanzas con fuentes geotermales, por lo que se piensa que si hubo formación de *sinters*, éstos fueron erodados. El objetivo de este trabajo es hacer notar su existencia, dar a conocer su mineralogía e información microtermométrica e isotópica, así como discutir su potencial vínculo genético con el volcanismo de la región, particularmente el de los Nevados de Pastos Grandes.

## UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se halla al noroeste de la provincia de Salta, en la Puna Austral, en la Quebrada Quirón y al sur de ésta, en las cercanías de Pocitos y el salar homónimo. Se ubica entre los paralelos 24°30' y 24°36' de latitud Sur y los meridianos 66°54' y 67°00' de longitud Oeste, a aproximadamente 280 km de la ciudad capital de Salta, a través de la Ruta Nacional N° 129 (Fig. 1).

## GEOLOGÍA REGIONAL Y LOCAL- ANTECEDENTES

La Formación Coquena (Blasco *et al.* 1996; Zimmermann 2000) está representada por sedimentitas y metasedimentitas silicoclásticas y volcanoclásticas ordovícicas de plataforma somera depositadas en el margen continental gondwánico. Hacia el norte de Quebrada Quirón estas sedimentitas y metasedimentitas se hallan intruidas por cuerpos subvolcánicos básicos y cubiertas por lavas del Mioceno superior-Plioceno de la Formación Rumibola, principalmente andesitas (andesitas Azufre, Quironcolo y Mamaturi, Goddard *et al.* 1999) que yacen discordantes sobre lavas dacíticas, ignimbritas y tobas de las Formaciones Tajamar, Aguas Calientes y Pucará (Robl *et al.* 2009). A ~6 km al E de la zona de Quebrada Quirón se han intruido domos de lava riolítica (Riolita Quirón, parte de la Formación Rumibola, e.g., mina Anfritra) que ocurren como cuerpos de perlita gris verdosa fracturada envueltos en piso y techo por obsidiana pobre en fe-



**Figura 1.** Mapa geológico modificado de Petiti y Brito (1993), Blasco *et al.* (1996) y Lira (2011), con la ubicación de las venas de ópalo muestreadas.

nocristales (> 5%), rápidamente enfriada (Bigazzi *et al.* 2005). Estas perlitas erupcionadas unos 5 km al SSO del cerro El Queva (también denominado El Quevar) y al oeste del cerro Azufre, forman parte del Complejo Volcánico El Queva de edad miocena tardía (Goddard *et al.* 1999); los cerros El Queva, Gordo y Azufre topográficamente en conjunto integran los Nevados de Pastos Grandes.

En el área de estudio las coladas de la Formación Rumibola ocurren a modo de relictos erosivos de coladas lávicas andesíticas y basalto-andesíticas de distribución saltuaria que se han depositado sobre las metasedimentitas de la Formación Coquena y sobre intrusivos subvolcánicos dioríticos y sistemas de alteración asociados del tipo cobre porfírico de edad pérmica (Lira 2011).

Sillitoe (1975) realizó un estudio de la mineralización epitermal de Pb-Ag y zonas de alteración hidrotermal alojadas en el Complejo Volcánico El Queva; distinguió alteración argílica avanzada con emanaciones fumarólicas de azufre en las zonas cuspidadas (*e.g.*, cerro o volcán Azufre), mineralización de sulfuros y sulfosales de Pb-Ag y mineralización marginal distal de óxidos de Mn. De interés en este trabajo es la mineralización de óxidos de Mn asociada o no a travertinos, dado que algunos de estos depósitos afloran en las cercanías de los afloramientos de ópalo (*i.e.*, mina Quirón, Petiti y Brito 1993), controlados por la misma estructura regional (Fig. 1). Para Sillitoe (1975), quien distinguiera seis depósitos de Mn y pronosticara mayor número de afloramientos, éstos son el producto de vertientes termales periféricas al estratovolcán El Queva, desvinculadas espacialmente de las zonas de alteración hidrotermal, algunas de ellas activas al menos hasta mediados de la década de 1970. Sillitoe (1975) describió a estos depósitos de Mn (principalmente criptomelano, asociado a calcedonia, goethita y yeso), como precipitados coliformes cementantes de derrubios de talud, material aluvial y coluvial, localmente como venillas en grietas de dacitas.

Posteriormente, Petiti y Brito (1993), en otro estudio de los depósitos manganesíferos relacionados con el Complejo Volcánico El Queva, concentraron su trabajo

en la mina Quirón, localizada en la vertiente suroeste del volcán El Queva, a ~ 4 km al ENE de los afloramientos de ópalo de este trabajo, y en las minas Cóndor Huasi-Santiago, en su vertiente sur, ~ 20 al SE de nuestra zona de trabajo (Fig. 1). En esa zona se localizan dos lineamientos ONO-ESE paralelos, uno en el cerro Azufre y otro un poco más al sur, a lo largo de Abra de Quirón hasta más allá del salar de Pastos Grandes, al SE, fuera del mapa de la figura 1. Las manifestaciones de Mn de las minas Quirón y Cóndor Huasi-Santiago acompañan por el margen norte a este importante lineamiento estructural; el ópalo estudiado en este trabajo yace en el margen sur del mismo lineamiento. Según Petiti y Brito (1993), se ha desarrollado un gran número de fallas menores paralelas a las dos mayores y otras distensivas, transversales a las primeras; a través de las transversales se habrían emplazado los conos adventicios del Complejo Volcánico El Queva. Los autores señalan que las mineralizaciones polimetálicas y los óxidos de Mn y travertinos se habrían canalizado a partir de la reactivación tectónica que afectó a las vulcanitas y a los sedimentos pedemontanos. Por relaciones estratigráficas y analogías, las alteraciones y mineralizaciones metalíferas serían post miocenas (posteriores a la Fm. Pucará) y pre pliocenas (anteriores a las andesitas y tobas de la Formación Rumibola que no manifiestan alteración).

En una descripción generalizada de los depósitos de Mn del área, Blasco *et al.* (1996), se refieren a la mina Quirón, como integrante de los depósitos de Mn que cementan brechas volcánicas de talud, a modo de lentes en diamictitas derivadas de niveles perlíticos, interbandeados con niveles de material tuffítico y localmente en depresiones endorreicas.

Petiti y Brito (1993) también describen a las minas Cóndor Huasi-Santiago (Fig. 1); en éstas observan que la mineralización de Mn cementa conglomerados y brechas modernas con disposición subhorizontal, con espesores de hasta 2 m sin llegar a la base que suponen deben ser las vulcanitas Rumibola o Pucará. Los minerales que acompañan al Mn son calcita (hasta 3 generaciones), aragonita, sílice y yeso. Estos autores no definen

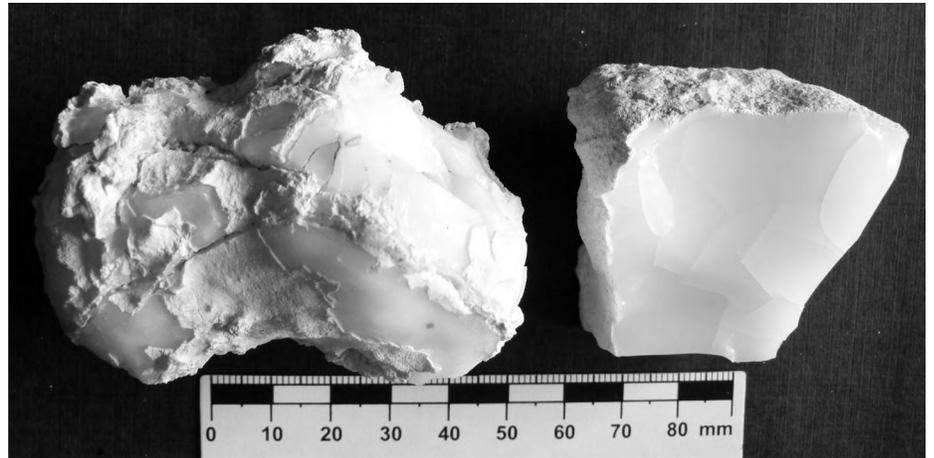
la especie de sílice, sino que la describen como gel impregnado con óxidos de Fe y Mn, botrioidal, compacto, formando vetillas de poco espesor o en medio de los niveles travertínicos, y la interpretan como de origen hidrotermal. Las minas Cóndor Huasi-Santiago se ubican en la discordancia existente entre las lavas shoshoníticas del Pleistoceno superior y los sedimentos de relleno moderno del Holoceno. Agregamos en este trabajo que las ocurrencias similares de travertinos y óxidos de Mn localizadas en las cercanías y al oeste de Santa Rosa de los Pastos Grandes pertenecen a la misma tipología que las descritas por Petiti y Brito (1993). Estos autores relacionaron la génesis de los depósitos de Mn con un sistema de cobre porfírico en profundidad, tal como lo propusiera previamente Sillitoe (1975).

Aproximadamente 20 km hacia el ESE de la zona de estudio (Fig. 1), Martínez *et al.* (2014) han descrito los travertinos aragoníticos laminados y bandeados de las paleofuentes termales de Blanca Lila, asociados al campo geotermal boratífero homónimo (Alonso y Viramonte 1985); estos depósitos se encuentran interdigitados localmente con las sedimentitas lacustres pleistocenas de la Formación Blanca Lila en la paleocuenca del salar de Pastos Grandes (Alonso y Menegatti 1990). Los minerales asociados a las calizas travertínicas son goethita, escaso criptomelano, y fases subordinadas (calcita, cuarzo, ópalo, ferrihidrita e illita). Martínez *et al.* (2014) consideran el contexto geológico de Blanca Lila como un blanco con potencial exploratorio para depósitos epitermales de metales nobles en profundidad, citando entre otros factores contextuales favorables la edad del campo geotermal (0,3 Ma), los aparatos geysierianos, los *sinters* silíceos y el basamento ordovícico hidrotermalizado (estos últimos dos citados pero no ubicados ni descritos).

## METODOLOGÍA ANALÍTICA

En campaña se recolectaron 4 muestras, de las cuales se obtuvieron varias submuestras para los distintos tipos de estudio (3 secciones delgadas, 6 diagramas

de rayos X, 10 fragmentos bipulidos para microtermometría y 4 para isótopos del oxígeno). Las muestras fueron estudiadas por microscopía de luz polarizada con luz refractada en secciones delgadas y grano suelto. Las mismas muestras fueron sometidas a difracción de rayos X (DRX) en el INFIQC (Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba); se operó con radiación Cu K $\alpha$  filtrada con Ni, a un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA en todos los casos. Los diagramas de difracción de los minerales identificados fueron corridos entre 5 y 80° con un paso de 0,026°, un tiempo de conteo de 11 y 24 segundos por paso y por medición continua. Las imágenes de texturas del ópalo fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo FE SEM SIGMA (MEB); los datos composicionales semicuantitativos del ópalo y de algunas inclusiones sólidas se obtuvieron mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS); tanto éstos como algunas imágenes de electrones secundarios se colectaron en una microsonda Jeol JXA 8230; ambos equipos forman parte del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX, Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la Universidad Nacional Córdoba). Las mediciones microtermométricas de inclusiones fluidas fueron llevadas a cabo en láminas bipulidas de ópalo de ~ 100  $\mu$ m de espesor, en una platina de calentamiento-enfriamiento Fluid Inc., calibrada con estándares sintéticos (SynFlinC, Virginia, USA); su precisión instrumental es de  $\pm 0,1$  °C entre -56,6 °C y 660,4°C. Para los cálculos de las propiedades de los fluidos se utilizó el programa de Bakker (2003), el cual parte de las ecuaciones de estado de Bodnar (1993) y Zhang y Frantz (1987) para los cálculos de salinidad y densidad, respectivamente. La relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  fue obtenida entre muestras representativas de ópalo (3376 A, B y C). Estas fueron previamente deshidratadas a 1000 °C durante 15 minutos y luego atacadas con BrF $_5$  a temperatura ambiente durante 10 minutos y a 500 °C durante toda la noche. Las relaciones isotópicas fueron medidas en un espectrómetro ThermoScientific MAT 253 de doble entrada. Los valores obtenidos se expresaron como la variación por mil del estándar V-SMOW.



**Figura 2.** Típico nódulo de ópalo-CT (izquierda); obsérvense las costras de ópalo-A (a veces intercrecidas con agregados de calcita micrítica) a modo de costra envolvente sobre ópalo-CT. El craquelado, muy visible en el fragmento de la derecha, en algunas muestras ha favorecido localmente la transformación a calcedonia.

## COMPOSICIÓN MINERAL DE LOS NÓDULOS

### Descripción de afloramientos y microscopía óptica

El ópalo de Quebrada Quirón se presenta en masas nodulares craqueladas hasta brechoides (Fig. 2), que llegan a medir hasta 10 cm de largo y 5 cm de espesor. En general se trata de un ópalo blanco lechoso con efecto opalescente, aunque algunos nódulos muestran bordes y sectores translúcidos de color débilmente ahumado de hasta 0,5 cm de espesor en los cuales los diagramas de DRX presentan débiles reflexiones correspondientes a cuarzo microcristalino (calcedonia). Los nódulos manifiestan una intensa fluorescencia de color verde amarillento ante la excitación UV de onda corta (no se detectó U mediante EDS).

Los nódulos están densamente craquelados, las fracturas concoideas y subplanares son penetrativas y su efecto tiende a desmembrar los nódulos en fragmentos y esquirlas. En la superficie externa de los nódulos y débilmente hendidas en las fracturas de craquelado se ha desarrollado una costra discontinua muy fina de un material blanco amarillento pulverulento; este material friable fácilmente disgregable se observa en grano suelto como micropartículas transparentes de hábito esferulítico imperfecto ( $\leq 5$   $\mu$ m), que forman grumos coalescentes o amalgamados de hábito botrioidal.

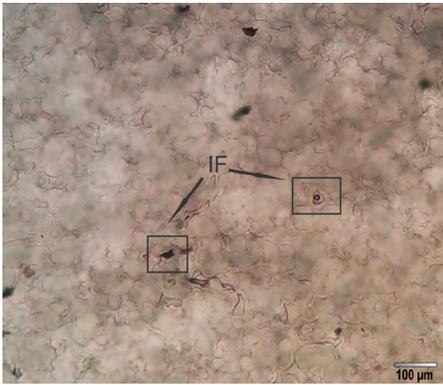
En sección delgada se observa que la ma-

yor parte de la masa del nódulo está constituida por ópalo en el cual se distingue una textura esferulítica muy fina con espacios libres (poros) entre los grumos esferulíticos (20 hasta 80  $\mu$ m) que alojan inclusiones fluidas o han sido rellenados por sílice (Fig. 3). Las imágenes de microscopía electrónica muestran a las superficies concoideas de la figura 2 como agregados botrioidales rugosos (hábito en coliflor) conformados por esferulitas nanométricas (Fig. 4).

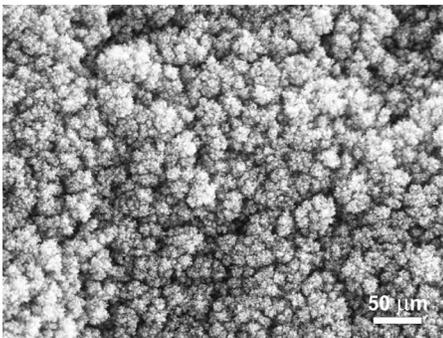
Con nicoles paralelos la masa muestra color blanco levemente amarillento y con nicoles cruzados muestra dominancia de áreas isotrópicas con dominios de distribución uniforme de comportamiento anisotrópico. En algunos sectores craquelados se identificó ópticamente calcedonia, en concreciones coloformes con extinción plumosa (Fig. 5). La costra se presenta con nicoles paralelos como un material muy fino de color pardo amarillento e isotrópico con nicoles cruzados; su espesor no es constante (0,1 a < 0,5 mm) y el contacto con el ópalo masivo es transicional difuso (~ 100  $\mu$ m de espesor), aunque neto en algunos sectores; la costra también se extiende escasamente en las fracturas ocupadas por calcedonia. No se han identificado texturas columnares ni fibrosas como en otros ópalos-CT descritos en rocas volcánicas (e.g., Nagase y Akizuki 1997).

### Mineralogía de la sílice: información de DRX, MEB y EDS

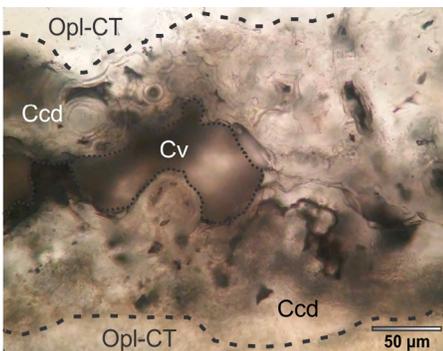
*Introducción:* El término "ópalo" se utiliza



**Figura 3.** Sección delgada que muestra en detalle la textura esferulítica del ópalo-CT y la presencia de inclusiones fluidas (IF) bifásicas (líquido + vapor), y cavidades llenas de fase vapor. Luz refractada, nicóles paralelos.



**Figura 4.** Esferulitas nanométricas agregadas con hábito en coliflor que conforman el ópalo-CT. Imagen de MEB.



**Figura 5.** Sección delgada de nódulo de ópalo; se observa la textura coliforme de calcedonia (Ccd) a partir del craquelado en ópalo-CT; Cv: cavidad. Luz refractada, nicóles paralelos.

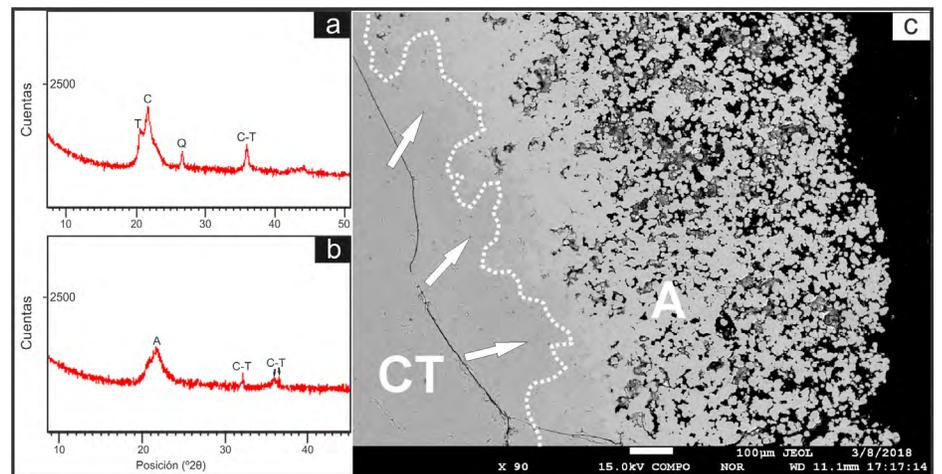
para definir diversas formas de sílice hidratada ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) amorfa o con bajo grado de cristalinidad. Hasta ahora, la mayoría de los mineralogistas utilizan la clasificación estructural propuesta Jones y Segnit (1971) en la cual estos autores distinguen tres grupos de polimorfos de sílice hidratada de baja temperatura por medio de DRX, a partir de sus diferentes grados

de cristalinidad y de sus características estructurales: 1) ópalo-C ( $\alpha$ -cristobalita ordenada con cantidades subordinadas de tridimita); 2) ópalo-CT ( $\alpha$ -cristobalita desordenada y  $\alpha$ -tridimita); y 3) ópalo-A (extremadamente desordenado, casi amorfo). Wilson (2014) ha sugerido revisiones a la nomenclatura vigente, particularmente a partir de evidencias espectroscópicas de la estructura del ópalo-CT, basadas en el "modelo paracrystalino" concebido por Smith (1998).

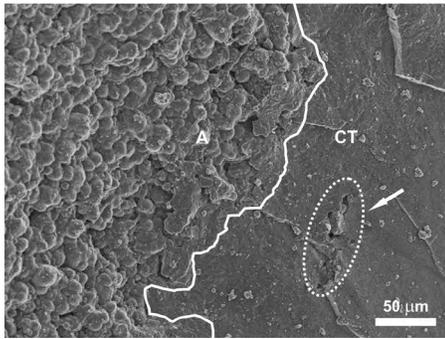
El ópalo A se identifica por presentar una reflexión difusa centrada en  $\sim 4,1$  Å. Las formas paracrystalinas, ópalo-CT y ópalo-C, son miembros finales de un intercrecimiento continuo de cristobalita y tridimita (Elzea y Rice 1996). El ópalo-CT ha sido definido como microcristales de cristobalita en una matriz amorfa, su estructura está compuesta por  $\alpha$ -cristobalita desordenada y apilamiento variable de  $\alpha$ -tridimita. El ópalo-C, en cambio, consiste en una estructura bien ordenada de  $\alpha$ -cristobalita con menor evidencia de apilamiento de  $\alpha$ -tridimita. Los dominios estructuralmente ordenados de ópalo-CT y ópalo-C imitan secuencias de láminas de cristobalita y tridimita de modo que los patrones de DRX muestran rasgos similares a los de las fases verdaderamente cristalinas cristobalita y tridimita (Smith 1998).

El principal criterio de diferenciación entre ópalo-C y ópalo-CT es la posición y la intensidad de las reflexiones de Bragg; el ópalo-C presenta un espaciado interplanar cercano a reflexiones de  $\alpha$ -cristobalita (en Å: 4,04; 3,13; 2,84; 2,47), mientras que el ópalo-CT se caracteriza por dos reflexiones fuertes entre 4,05 y 4,10 Å, y en 2,50 Å, y una única reflexión más débil entre 4,25 y 4,35 Å (Elzea *et al.* 1994; Ilieva *et al.* 2007).

**Ópalo de Quirón:** Los difractogramas de dos muestras de los nódulos de ópalo masivo de Quebrada Quirón muestran reflexiones consistentes con ópalo-CT, el cual como se dijo anteriormente es interpretado como microcristales desordenados de  $\alpha$ -cristobalita, en una matriz de sílice amorfa (cuadro 1; Fig. 6a). La delgada costra preservada en la superficie de los nódulos se identificó como ópalo-A, tanto por sus características mineralógicas y ópticas como por DRX (cuadro 1; Fig. 6b); muestra un pico de base ancha, pero con una terminación bien definida, centrado en 4,08 Å ( $d_{101}$ ) y tres reflexiones más, una bien definida en 2,79 Å y dos de menor intensidad en  $\sim 2,49$  y 2,45 Å, todas correspondientes a ópalo-CT. Las reflexiones menores correspondientes a ópalo-CT han sido interpretadas como impurezas en la muestra de ópalo-A, ambos asocia-

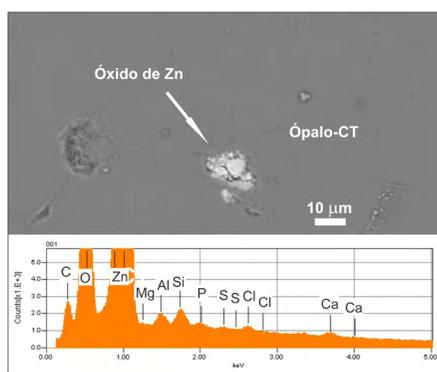


**Figura 6.** a) Diagrama de DRX de ópalo-CT; se identifica un pico importante de base ancha con dos reflexiones, una correspondiente a tridimita ( $T = 4,31 \text{ \AA} \approx 20,57^\circ$ ) y otra de  $\alpha$ -cristobalita ( $C = 4,08 \text{ \AA} \approx 21,74^\circ$ ); se observan además un pico en  $2,50 \text{ \AA} \approx 35,89^\circ$  (C-T) y otro correspondiente a cuarzo ( $Q = 3,34 \text{ \AA} \approx 26,69^\circ$ ); b) Diagrama de DRX de la costra de ópalo-A; se observa una reflexión de ópalo-A centrada en 4,08 Å y tres reflexiones más ubicadas en  $2,79 \text{ \AA} \approx 32,10^\circ$ , en  $2,49 \text{ \AA} \approx 36,02^\circ$  y en  $2,45 \text{ \AA} \approx 36,65^\circ$ , todas correspondientes a ópalo-CT; estas reflexiones han sido interpretadas como contaminación de ópalo-CT en la zona de contacto gradual con ópalo-A; c) Sección delgada ( $> 30 \mu\text{m}$ ) de nódulo de ópalo en la zona de contacto entre ópalo-A y ópalo-CT. La costra de ópalo-A, de espesor variable ( $< 0,5 \text{ mm}$ ), muestra contacto gradual difuso ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) con ópalo-CT. El ópalo-A (gris claro) muestra un incremento de poros (negro) hacia la periferia de la muestra, algunos rellenos por calcita micrítica (gris oscuro) de deposición posterior. Luz refractada, nicóles paralelos.



**Figura 7.** Imagen de MEB de la zona de contacto entre ópalo-CT y ópalo-A con la ubicación de inclusiones fluidas abiertas.

dos en contacto transicional ( $< 100 \mu\text{m}$ ), como consecuencia de su difícil purificación bajo lupa estereoscópica (Fig. 6c). Imágenes de microscopía electrónica de barrido (Fig. 6c y 7) muestran el contraste granulométrico entre la masa mayoritaria del nódulo (partículas nanométricas  $\leq 15 \text{ nm}$  en ópalo-CT) y su fina costra periférica (partículas micrométricas variables entre 1 y  $\sim 15 \mu\text{m}$  en ópalo-A), reflejado en un notable aumento de la porosidad y disminución de volumen en el ópalo-A periférico. La mayor parte de las inclusiones fluidas se encuentran en la zona transicional entre ambas especies de ópalo (Fig. 7). El ópalo-CT muestra algunas inclusiones de estructuras muy particulares que se asemejan a fósiles silicificados, aunque estos no pudieron ser verificados, también esporádicamente inclusiones de feldespatos y filosilicatos. Otras inclusiones microscópicas escasas en ópalo-CT ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) corresponden a óxido de Zn (¿cincita?), tal como lo indican los espectros composicionales de EDS (Fig. 8); la



**Figura 8.** Imagen de electrones secundarios y espectro EDS recortado de inclusión de óxido de zinc (posible cincita) en ópalo-CT. Para el resto de los elementos presentes en trazas ver detalles en el texto.

**CUADRO 1.** Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractogramas de polvo de ópalo-CT y ópalo-A de Quebrada Quirón.

Ópalo-CT_1		Ópalo-CT_2		Ópalo-A	
d (Å)	I/Io	d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
4,31	49,43	4,29	37,65	4,08	100,00
4,08	100,00	4,10	100,00	2,79	40,81
(*)3,34	17,93	2,50	24,51	2,49	20,26
2,50	27,60	2,13	1,78	2,45	62,16
-	-	1,61	5,31	-	-

d: espaciados reticulares; I/Io: intensidades relativas; (\*): reflexión correspondiente a cuarzo (calcedonia).

existencia de intersticios entre el mineral de Zn y el ópalo también podría indicar relleno de una cavidad. Otros elementos detectados por EDS en muy pequeñas proporciones en los agregados de óxido de Zn son Mg-Si-Al-Ca-S-P-Cl, aunque no fue posible discernir cuáles de estos elementos implican contaminación de la inclusión o relleno de cavidad; la presencia de Cl por derrame de una solución clorurada también podría indicar un entrapamiento accidental del óxido de Zn dentro de una inclusión fluida abierta. La presencia de minerales de Zn como inclusiones en el ópalo-CT guarda correlación con los elevados contenidos de Zn (hasta 0,66 %), presentes como catión adsorbido en los óxidos de Mn geotermal descritos por Sillitoe (1975) en dos muestras de la vertiente SO del cerro Azufre, cercanas a nuestra área de trabajo; las muestras enriquecidas en Zn de Sillitoe (1975) son también anómalas en As (460-480 ppm) y muy pobres en Cu, Pb y Ag. Análisis semicuantitativos del ópalo-CT de Quirón denotan la sola presencia de Si y O, con trazas de Mg-Na-Al en algunos sectores; sin embargo, el ópalo-A muestra, además de Si y O, la presencia normal de pequeñas proporciones de Mg-Al-Ca-Na, y en algunos puntos Cu, aunque estos cationes podrían provenir de contaminación de otras fases incrustadas en los espacios libres del ópalo-A periférico.

## INCLUSIONES FLUIDAS: PETROGRAFÍA Y MICROTERMOMETRÍA

El ópalo aloja abundantes inclusiones fluidas acuosas bifásicas; la mayoría son, o

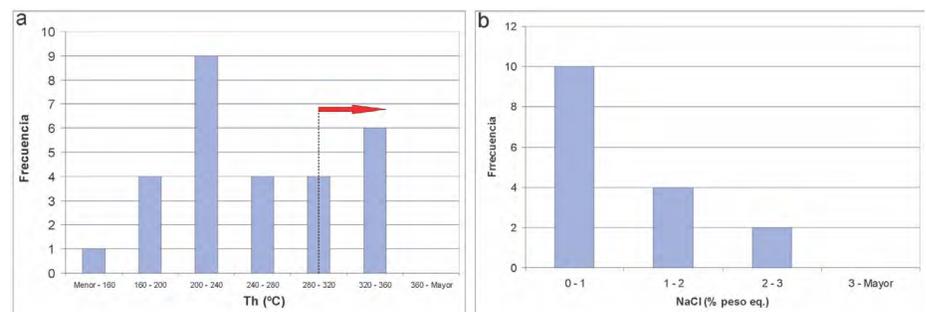
bien ricas en líquido ( $F= 0,7-0,9$ ) o muy ricas en gas ( $F\sim 0,1$ ), siendo extremadamente escasas aquellas ricas en gas con  $0,1 < F < 0,4$ , hecho que restringió la obtención de un mayor número de medidas de homogeneizaciones a fase vapor. Las relaciones morfológicas y texturales sugieren que todas pertenecen a una única población fluida de origen primario. Tienen morfología irregular, muchas con tendencia triangular o trapezoidal, con paredes subsféricas convexas hacia la cavidad, controladas mayormente por la unión coalescente de granos de superficies botrioidales; la mayor parte mide entre 5 y 25  $\mu\text{m}$ , excepcionalmente hasta 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 3 y 7). La particular morfología de las cavidades que alojan fluidos es consecuencia del hábito de precipitación y crecimiento del ópalo (e.g., Gaillois *et al.* 2008). La mayor concentración de inclusiones fluidas ( $\sim 90\%$ ) se localiza en una estrecha franja a lo largo la zona externa del ópalo-CT, transicional al contacto con la costra de ópalo-A, conformando un frente de distribución irregular (Fig.7). Las inclusiones fluidas corresponderían a relictos preservados de fluidos primarios atrapados durante la precipitación del ópalo-A, concentrados a lo largo del frente de transformación a ópalo-CT. No existen evidencias texturales que sugieran un origen secundario para los fluidos atrapados, en el sentido de una proveniencia ajena a la cristalización del ópalo. El comportamiento frágil del ópalo por calentamiento y enfriamiento fue tenido en cuenta al momento de las mediciones de las temperaturas de homogeneización y de fusión del último cristal de hielo. En algunos fragmentos bipulidos se comenzó con congelamiento y en otros con calenta-

miento; no fueron observadas evidencias de craquelado ni fragmentación durante el calentamiento como citan algunos autores (e.g., Spencer *et al.* 1992; Chauviré *et al.* 2018); el congelamiento brusco desde temperatura ambiente (25°C) hasta ~-50°C produjo algunas decrepitaciones totales, no controlables, particularmente las inclusiones de mayor tamaño de morfología irregular alargada, las más cercanas a la zona de contacto con el ópalo-A periférico. En las muestras que primero fueron calentadas y a posteriori enfriadas, el proceso fue gradual a una tasa de ~40 °C por minuto. A partir de ~225 -240°C las muestras comenzaron a cambiar de color, de blanco lechoso a tintes pardos; este cambio de color se acentuó a mayores temperaturas (~300°C); a partir de ~270°C se inicia la decrepitación de la mayoría de las inclusiones excepto unas pocas que no homogeneizaron hasta ~360 °C, temperatura por encima de la cual el oscurecimiento de la muestra impidió todo tipo de observación debido a decrepitaciones masivas. El rango térmico de decrepitaciones se extiende entre ~170 y 270°C solapándose con el rango de temperaturas de homogeneización, excluyendo los valores más altos de Th. Análisis termogravimétricos para investigar la desestabilización en varios tipos de ópalos gemológicos por pérdida de agua o por cambio de fase (Chauviré *et al.* 2018), indican que la mayoría de las muestras no pierden peso por deshidratación hasta el rango térmico de 200-300°C, seguidos por una brusca pérdida de agua; en el mismo rango térmico, simultáneamente con la pérdida de agua, los autores registraron el craquelado; por el contrario, Chauviré *et al.* (2018) observaron que otras muestras perdían agua gradualmente hasta los 1000 °C y otras que se deshidrataron completamente por debajo de los 150°C.

Se midieron 28 temperaturas de homogeneización y se calcularon 16 valores de salinidad a partir de la fusión del último cristal de hielo (Fig. 9a y b, respectivamente; cuadro 2). La característica más sobresaliente de las inclusiones fluidas es que ~40 % manifiestan comportamiento metaestable, que se evidencia en decrepitaciones durante el enfriamiento y con valores positivos de fusiones del último cristal de hielo de hasta +0,7°C; también

observable en decrepitaciones durante el calentamiento, la mayoría dentro del rango 150 a 250 °C; además, son comunes homogeneizaciones en las que ha fallado la renucleación de la fase vapor. Comportamientos microtermométricos similares han sido registrados en el ópalo "de fuego" gemológico de Querétaro, Méjico (Spencer *et al.* 1992), en el cual las temperaturas de homogeneización son cercanas a 160°C o poco superiores, con algunos registros térmicos de decrepitación antes de la homogeneización y el craquelamiento de la muestra, cercano a los 160°C; aunque de diferente origen, la depositación de este ópalo mejicano ocurrió a partir de fluidos en ebullición, con presencia de CO<sub>2</sub>. Petersen *et al.* (2004) registraron temperaturas de homogeneización de hasta ~255°C, variables entre 140 y 255°C en ópalo-A asociado a baritina en la mineralización polimetálica tipo VMS de formación actual, en los fondos marinos de la cuenca marginal Bransfield Strait, cercana a la Península Antártica; tanto el ópalo-A como la baritina asociada registran evidencias de ebullición. Petersen *et al.* (2004) reconocen que es posible que durante el calentamiento del ópalo-A, algunas inclusiones hayan perdido fluido (= decrepitación parcial), aunque los valores medidos de temperaturas de homogeneización algo inferiores, son coherentes térmicamente con los valores de Th medidos en baritina de cristalización más temprana en la misma muestra. En el ópalo de Quirón, excepto por un caso que homogeneizó a fase vapor a los ~210 °C y por seis casos que no homogeneizaron hasta 357°C (cuadro 2), todas las in-

clusiones fluidas homogeneizaron a fase líquida en el rango 160-296°C. Tanto las relaciones de fases (grados variables de llenado) y los modos de homogeneización sugieren la presencia de un fluido efervescente (en ebullición). El rango de salinidades estimadas es muy estrecho, entre 0 y 2,6% en peso eq. NaCl. El considerable número de inclusiones decrepitadas durante el enfriamiento, a las que se sumaron otras debido al amplio rango térmico en las temperaturas de homogeneización ( $\Delta Th \approx 180^\circ C$ ), imposibilitó interpretar una línea de tendencia evolutiva del fluido dentro de las variables sugeridas por Shepperd *et al.* (1985); sin embargo, el amplio rango térmico versus el estrecho rango de salinidad sugiere una tendencia de enfriamiento simple, por lo menos hasta los ~280°C; para las homogeneizaciones que superan este valor, particularmente las superiores a 300°C (cuadro 2, Fig. 9a), se interpreta que responden a pérdida parcial de fluido durante el calentamiento (i.e., decrepitación parcial, Shepperd *et al.* 1985). Roedder (1984, páginas 496 a 501 y bibliografía allí citada) describe como frecuente el enfriamiento progresivo de sistemas geotermales terrestres, ejemplificado en varios campos geotermales del planeta (Japón, Filipinas, Estados Unidos, Méjico); en éstos, las temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas presentes en distintos minerales y diferentes profundidades, generalmente muestran evidencias de ebullición y son algunas decenas de grados mayores o cercanas a las temperaturas mínimas de las aguas medidas *in situ* en los pozos de perforación (e.g., Moore y Adams 1988; Sawaki *et al.*

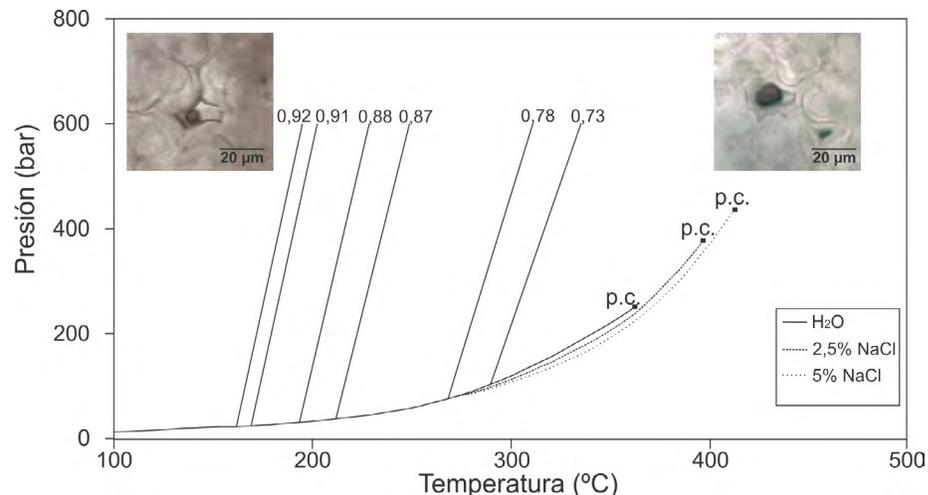


**Figura 9.** a) Histograma de frecuencia de temperaturas de homogeneización. Se señala aproximadamente el rango de temperaturas de homogeneización superiores a ~ 300 °C no consideradas en el estudio microtermométrico. Estas temperaturas de homogeneización anómalamente elevadas asociadas a otras que no homogeneizaron hasta el punto de decrepitación total (~ 360 °C), generarían en un diagrama de temperatura vs. salinidad (< 3 % NaCl eq.), una tendencia evolutiva vertical ("trend 5" de Shepperd *et al.* 1985) que evidencia pérdida parcial de fluido durante el calentamiento; b) Histograma de frecuencia de salinidades.

1997). El rango decreciente de temperaturas de entrapamiento ( $T_t$ ) en el ópalo de Quirón, sugiere que las inclusiones han entrapado fluidos que se han enfriado progresivamente desde  $\sim 280$  °C hasta  $\sim 160$  °C, registrando las temperaturas dominantes de cada momento de la precipitación y entrapamiento. Taguchi *et al.* (1979, en Roedder 1984) reportaron un amplio rango de temperaturas de homogeneización (150 a 300°C) en inclusiones fluidas en cuarzo, sílice amorfa, anhidrita y calcita del campo geotermal Kirishima, Japón, rango que según Roedder (1984) indicaría enfriamiento progresivo del reservorio geotermal con entrapamiento de fluidos representativos de los distintos estadios de enfriamiento. De similar manera, Clarke y Browne (2000) registraron condiciones de enfriamiento progresivo entre núcleo (238°C) y márgenes (192°C) de un mismo cristal de cuarzo epitermal (6 mm) subsuperficial, de los campos geotermales de Orakeikorako y Te Kopia en la Zona Volcánica Taupo, North Island, Nueva Zelanda. La figura 10 muestra las curvas de ebullición y los puntos críticos de  $H_2O$  pura y  $H_2O$ -NaCl con salinidades de 2,5 y 5 % en peso eq. NaCl en el espacio experimental presión-temperatura; en ésta se han dibujado las isocoras de las inclusiones fluidas de mayor densidad homogeneizadas a fase líquida. No se han dibujado isocoras de baja densidad, debido a que solo una inclusión fluida homogeneizó a fase vapor y no se pudo estimar su salinidad; además, muchas tienen volúmenes de fase vapor superiores a  $\sim 95\%$ . En la misma figura se han ejemplificado los tipos de inclusiones fluidas representativas del fluido en ebullición en sus respectivos campos de entrapamiento. El rango de temperaturas de homogeneización (= entrapamiento) y salinidades en el diagrama de Haas (1971) indican que la ebullición de estos fluidos habría ocurrido entre los  $\sim 800$  y 50 m de profundidad por debajo de la paleosuperficie freática.

## ISÓTOPOS DEL OXÍGENO

Se determinó la relación  $^{18}O/^{16}O$  en tres muestras de ópalo del mismo afloramiento señalado en la figura 1; la muestra 3376 A (ópalo-CT) no aportó la suficiente can-



**Figura 10.** Intersección de isocoras de fluidos dominados por fase líquida (valores de densidades en  $g/cm^3$ ) con las curvas de ebullición de  $H_2O$  pura y de  $H_2O$  con 2,5 y 5 % en peso eq. NaCl, en el espacio presión vs. temperatura. Las isocoras fueron calculadas usando la ecuación de estado de Bodnar y Vityk (1994) y Knight y Bodnar (1989). La curva de ebullición de  $H_2O$  pura, la de  $H_2O$  con salinidad de 5 % en peso eq. NaCl y los puntos críticos (p.c.) fueron calculados usando la ecuación de estado de Bodnar y Vityk (1994); la curva de 2,5 % en peso eq. NaCl fue extrapolada, a los fines de limitar la trayectoria al rango de salinidades medidas. Las fotomicrografías de inclusiones fluidas ricas en líquido y en vapor, ilustran el sistema fluido en ebullición.

tividad de  $O_2$  para poder medir la relación isotópica  $^{18}O/^{16}O$ , por razones desconocidas aún en estudio; en las muestras 3376 B (ópalo-A volumétricamente dominante, intercrecido con ópalo-CT) y C (ópalo-CT, en partes con escasa calcedonia) se obtuvieron promedios de  $\delta^{18}O_{SMOW} = 32,38\%$  y  $34,09\%$ , respectivamente; un duplicado de la muestra 3376 C fue de  $37,96\%$ .

Los datos isotópicos de oxígeno en ópalo-CT puro son escasos (e.g., Botz y Bohrmann 1991); estos autores presentan rangos de composiciones isotópicas del oxígeno en ópalos-CT de distintas procedencias publicados por otros autores; este rango oscila entre  $\sim 27$  y  $42\%$ , incluyendo sus propios datos de ópalos-CT en porcelanitas antárticas como los más pesados, entre  $41,2$  y  $44,7\%$  (Bots y Bohrmann 1991). Los valores  $\delta^{18}O$  de Quirón comparten el mismo rango que los ópalos-CT de ambiente marino reportados por Knauth y Epstein (1975), entre  $34,3$  y  $37,2\%$ , y enmarcados dentro de rangos más amplios publicados por Kolodny y Epstein (1976) para cherts ( $27$  a  $39\%$ ) y porcelanitas ( $30$  a  $42\%$ ).

Se calculó la composición isotópica del agua en equilibrio con el ópalo-CT a partir del factor de fraccionamiento cuarzo- $H_2O$  de Sharp *et al.* (2016), calibrado de manera empírica entre  $0$  y  $800$ °C utilizando las hojas de cálculo de Beaudoin y Therrier

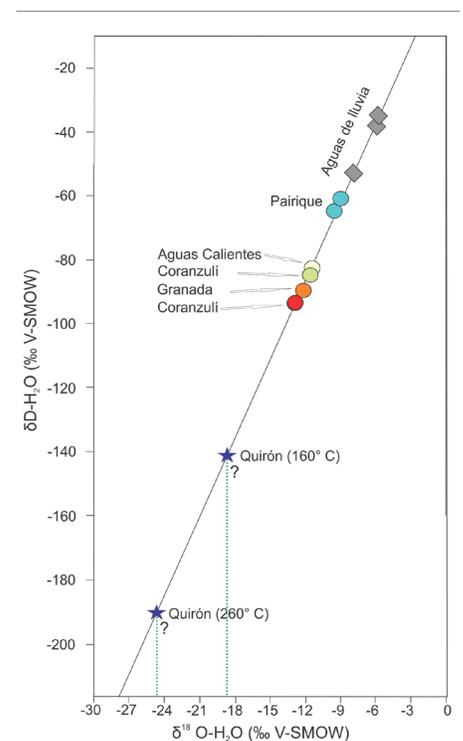
(2004, 2009). Para los extremos del rango microtermométrico de inclusiones fluidas del ópalo de Quirón se obtuvieron los siguientes valores:  $\delta^{18}O$ - $H_2O$  muestra 3376 B =  $-24,3\%$  (a  $280$ °C) y  $-17,68$  (a  $160$ °C),  $\delta^{18}O$ - $H_2O$  muestra 3376 C =  $-27,2\%$  (a  $280$ °C) y  $-19,39$  (a  $160$ °C); si se promedian los valores extremos del rango térmico, el valor  $\delta^{18}O$ - $H_2O$  para el ópalo de Quirón varía entre  $-25,75\%$  a  $280$ °C y  $-18,54\%$  a  $160$ °C. Ambos datos isotópicos se han registrado en la figura 11, donde se exhibe la línea de aguas meteóricas local (LAML) calculada por Perez Arnold *et al.* (2017) a partir de aguas de lluvia tomadas entre los 1227 y los 2040 m.s.n.m., con registros de aguas termales de varias regiones de la Puna jujeña ( $\delta D = 8,3 \times \delta^{18}O + 11,67$ ); esta línea es prácticamente igual a la LAML calculada por Hoke *et al.* (2013) a la latitud de las ciudades de Mendoza y Valparaíso en los Andes Centrales. A partir de los datos isotópicos de aguas de lluvia, Perez Arnold *et al.* (2017) calcularon un gradiente vertical de empobrecimiento en  $\delta^{18}O$  de  $-0,262\%$ /100m, lo que permitió a los autores estimar que la altura de la recarga meteórica de las surgentes termales más importantes de la Puna jujeña pudo haber sido de hasta 4500 m s.n.m. Si se aplica el mismo gradiente a las aguas entrapadas en el ópalo de Quirón, la zona de alimentación de aguas meteóricas de-

**CUADRO 2.** Datos microtermométricos de inclusiones fluidas.

Sección	IF N°	Tamaño (µm)	F(L/L+V)	Tfh (°C)	Th (°C)	Td (°C)	NaCl (% peso eq.)	Densidad (g/cm³)
A	A1	28 x 17	0,7	0,7	290,4	-	-	-
	A2	14 x 5	0,6	-0,1	191,6	-	0,2	0,88
	A3	15 x 4	0,7	-0,8	-	230	1,4	-
	A4	12 x 5	0,9	0,2	-	210	-	-
	A5	14 x 7	0,6	0	-	200	0,0	-
	A6	17 x 14	0,4	0	265,2	-	0,0	0,78
	A7	20 x 5	0,8	-0,1	-	250	0,2	-
	A8	28 x 10	0,6	0,3	-	260	-	-
	A9	17 x 4	0,5	-0,3	284,1	-	0,5	0,73
	A10	23 x 14	0,8	0,4	-	270	-	-
	A11	12 x 4	0,6	0	-	200	0,0	-
	A12	17 x 7	0,7	-0,1	209,5	-	1,4	0,87
B	B1	17 x 9	0,5	-1,3	-	150	2,1	-
	B2	18 x 5	0,7	0,4	-	Df	-	-
	B3	56 x 8	0,7	14	-	Df	-	-
	B4	36 x 17	0,6	0,2	-	170	-	-
	B5	28 x 15	0,5	-1,5	-	Df	2,6	-
	B6	12 x 5	0,6	-1,1	166,6	-	1,9	0,92
	B7	10 x 8	0,7	0,2	-	180	-	-
	B8	14 x 4	0,6	0,5	232,2	-	-	-
	B9	12 x 3	0,7	0	-	190	0,0	-
	B10	30 x 14	0,7	0,7	-	170	-	-
	B11	14 x 12	0,7	0	-	160	0,0	-
	B12	20 x 11	0,6	0	-	190	0,0	-
	B13	17 x 16	0,8	0,6	-	180	-	-
	B14	14 x 9	0,6	-0,7	-	190	1,2	-
	B15	20 x 16	0,7	-	202,4	-	-	-
C	C1	23 x 12	0,8	-0,1	159,5	-	0,2	0,91
	C2	28 x 14	0,7	-	193,6	260	-	-
	C3	16 x 13	0,5	-	338,0*	-	-	-
	C4	10 x 5	0,6	0,6	285,5	-	-	-
	C5	12 x 6	0,7	-	174,9	-	-	-
	C6	26 x 15	0,6	-	263,5	-	-	-
	C7	14 x 9	0,5	-	243,1	-	-	-
	C8	45 x 18	0,5	-	334,5*	-	-	-
	C9	16 x 12	0,7	-	224,5	-	-	-
	C10	14 x 12	0,7	-	227,5	-	-	-
	C11	12 x 4	0,7	-	214,5	-	-	-
	C12	14 x 6	0,8	-	230,4	-	-	-
D	D1	12 x 7	0,8	-	220,2	-	-	-
	D2	20 x 17	0,4	-	346,0*	-	-	-
	D3	30 x 14	0,3	-	209,8(V)	-	-	-
E	E1	14 x 12	0,4	-	328,3*	-	-	-
	E2	8 X 3	0,9	-	254,0	-	-	-
	E3	9 X 5	0,8	-	296,1	-	-	-
	E4	20 X 14	0,4	-	357,3*	-	-	-
	E5	19 X 6	0,6	-	341,8*	-	-	-

F: grado de llenado; Tfh: temperatura de fusión del último cristal de hielo; Th: temperatura de homogeneización total a fase líquida, excepto donde indicado, (V): a fase vapor; Td: temperatura de decrepitación durante el calentamiento, excepto Df: decrepitadas durante el enfriamiento. Los asteriscos señalan Th consideradas anómalas, descartadas en la interpretación, debido a probable pérdida parcial de fluido (decrepitación parcial) durante el calentamiento por encima de los ~ 290 °C.

bió ocurrir a alturas aún mayores, entre >5800 y 6200 m s.n.m (calculadas a 160 y 190°C, respectivamente), alturas afines a los paleoniveles topográficos de los picos de los Nevados de Pastos Grandes (calculadas a temperaturas superiores a los 200 °C las alturas se tornan irrealistas). Al no disponer de la composición isotópica del hidrógeno no se puede afirmar el origen puramente meteórico del agua en equilibrio con ópalo-CT, aunque las salinidades bajas a nulas, más la ausencia de evidencias de interacción fluido-roca sustentan su origen netamente meteórico.



**Figura 11.** Composición isotópica del oxígeno del agua en equilibrio con ópalo calculada para el rango de temperaturas de entrapamiento de IF. Con fines comparativos se han registrado las composiciones isotópicas de O e H de aguas de lluvia tomadas a 1227 y 2040 m s.n.m y de aguas termales de regiones vecinas en la Puna Jujeña (línea de aguas meteóricas local de Perez Arnold *et al.* 2017); estos autores estimaron altitudes de hasta 4500 m s.n.m. ( $\delta^{18}\text{O} = -15 \text{‰}$ , gradiente =  $-2,62 \text{‰/km}$ ) para la recarga meteórica de las aguas termales estudiadas. El mayor enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  de las aguas de las cuales precipitó el ópalo de Quirón, sugiere evaporación limitada, que obedecería primordialmente a zonas de alimentación a altitudes bastante mayores que la de los afloramientos de ópalo actuales, es decir, entre > 5800 y 6200 m s.n.m. (calculadas para 160 y 190 °C, respectivamente), dentro del probable rango paleotopográfico de los Nevados de Pastos Grandes (e.g., C° El Queva).

## CONSIDERACIONES SOBRE LA EDAD DEL ÓPALO

Herdianita *et al.* (2000) consideran que los *sinters* síliceos con edades superiores a los 50.000 años han recristalizado a cuarzo microcristalino (calcedonia); los mismos autores estiman que al comienzo de la transformación del ópalo en cuarzo microcristalino, aproximadamente hacia los 20.000 años, el contenido de agua total es <0,2 % en peso, la densidad de las partículas se aproxima la del cuarzo (2,65 g/cm<sup>3</sup>) y la porosidad es <4%. El cambio progresivo de especies de la sílice y de su textura brindan perfiles de envejecimiento para *sinters* que pueden servir de guías en la paleohidrología de sistemas geotermales y/o depósitos de menas epitermales en áreas donde la actividad termal ha declinado o cesado. Si por ejemplo se consideran las conclusiones de Herdianita *et al.* (2000), Rodgers *et al.* (2004) y Lynne *et al.* (2007), la presencia relicta de ópalo-A en la periferia de masas volumétricamente dominantes de ópalo-CT y su incipiente transformación vía fracturas a cuarzo microcristalino (calcedonia), los depósitos de ópalo de Quirón representarían un evento de precipitación reciente (*e.g.*, < 30.000 > 20.000 años). Edades de este orden serían comparables a las de las manifestaciones de Mn geotermal de El Queva, algunas de las cuales han precipitado óxidos de Mn, carbonatos y geles síliceos sobre material aluvial, coluvial y sedimentos de márgenes de salares de edad pleistocena superior y holocena (Sillitoe 1975; Petiti y Brito 1993; Blasco *et al.* 1999).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Tres especies polimorfas de minerales de la sílice integran, con distintas relaciones texturales y en distintas proporciones volumétricas, los agregados nodulares que afloran entre Quebrada Quirón y Quebrada Honda, éstas son: ópalo-CT (>95 % volumétrico), cuarzo (calcedonia) de ocurrencia esporádica y ópalo-A, omnipresente pero costriforme y de escasa significancia volumétrica.

La relación textural del contacto entre el ópalo-CT y su fina costra de ópalo-A sugiere dos posibilidades de formación: 1- La transformación de ópalo-CT en ópalo-A por reemplazo centripeto o, 2- Un pasaje gradual de ópalo-A (primero en formarse) a ópalo-CT en sentido evolutivo centrifugo, es decir ópalo-A en transformación gradual a ópalo-CT hacia la periferia de los nódulos; el contacto transicional entre ambos de reducido espesor (< 100 μm) puede observarse en la figura 6c. No hemos encontrado antecedentes bibliográficos que sustenten la primera posibilidad, por el contrario, los numerosos casos conocidos de la bibliografía (*e.g.*, Kano y Taguchi 1982, Lynne Campbell 2004, Lynne *et al.* 2005, 2007, Lee 2007), en *sinters* de ambiente sedimentario-diagenético, indican sistemáticamente la transformación opuesta: ópalo-A→ópalo-CT→(ópalo-C)→calcedonia, debido al reordenamiento cristalino favorecido por el tiempo (mayor edad), en muchos casos acelerado por condiciones de aumento de la presión (y temperatura) por soterramiento.

El hecho de que la mayor parte de las inclusiones fluidas se hallen concentradas, irregularmente distribuidas, en la zona externa del ópalo-CT, transicional al contacto con la costra de ópalo-A, sugiere que las cavidades que atraparon fluidos son una manifestación textural del ópalo-A, el más antiguo; su paulatina transformación en ópalo-CT hacia la periferia de los nódulos, implica un profundo cambio de textura (tamaño de las partículas), hábito y composición; este cambio transicional es un *continuum* que refleja disminución progresiva del espaciado reticular (d), disminución de la porosidad, aumento de la densidad y reducción del contenido de H<sub>2</sub>O (*e.g.*, Rice *et al.* 1995, Herdianita *et al.* 2000, Rodgers *et al.* 2004, Jones y Renaut 2007). En este trabajo se propone que, al mismo tiempo, las transformaciones citadas acompañan la expulsión de los fluidos acuosos atrapados en los poros del ópalo-A (*i.e.*, inclusiones fluidas) a lo largo de un frente de avance que representa su pasaje a ópalo-CT; la drástica reducción de la porosidad prácticamente expulsaría los fluidos de las cavidades dejando al ópalo-CT de neoformación casi desprovisto de inclusiones fluidas (Fig. 6 y 7); las escasas y más pequeñas inclu-

siones fluidas halladas en las zonas más internas de los nódulos representarían relictos de dominios de ópalo-A no afectados por el lento proceso de transformación hacia la fase más estable (ópalo-CT); este hecho encuentra sustento en las evidencias notadas por Jones y Renaut (2007) quienes manifiestan que el grado de transformación de una fase en la otra es altamente variable a microescala. Según varios investigadores, esta transformación mineralógica transicional es gobernada por procesos de disolución-reprecipitación (*e.g.*, Carr y Fyfe 1958, Kastner *et al.* 1977, Rice *et al.* 1995, Rodgers *et al.* 2002, 2004, Jones y Renaut 2007). Estos procesos destruyen la fábrica original del ópalo-A y pueden actuar en ambientes cercanos a la superficie, sin necesidad de soterramiento ni diagénesis; la potencial presencia de aguas calentadas y/o el aporte de Si y O de fuentes externas, tiene la capacidad de acelerar el proceso de transformación de ópalo-A a ópalo-CT (Jones y Renaut 2007). Las inclusiones fluidas atrapadas en el ópalo de Quirón son interpretadas como fluidos atrapados durante la cristalización inicial de ópalo-A, testigos que han sobrevivido como relictos no disturbados volumétricamente a su transformación en ópalo-CT.

El incipiente pasaje posterior de ópalo-CT a calcedonia es interpretado como la continuidad del proceso de envejecimiento (deshidratación-recristalización), iniciado a favor de sectores confinados a partir del craquelado. Se sabe que la mayoría de los *sinters* síliceos se forman donde aguas calientes cloruradas alcalinas provenientes de un reservorio en profundidad se descargan y enfrían sobre la superficie topográfica, depositándose sobre todo material expuesto, incluyendo microorganismos, polen, restos de plantas y fragmentos detríticos, así como sobre *sinters* más antiguos (*e.g.*, Lynne *et al.* 2007 y referencias allí citadas). Los *sinters* síliceos se generan, en su mayoría, como derrames a partir de vertientes de fluidos de pH alcalino en ebullición, o, una vez diluidas y enfriadas, como aguas termales cloruradas alcalinas de pH casi neutro (Henley y Ellis 1983); sin embargo, la sílice también puede depositarse a pH más bajo a partir de fuentes de sulfato-ácido cloruradas como en algunos campos geotermales de

Nueva Zelanda (e.g., Rodgers *et al.* 2004). Un conjunto de parámetros físicos y químicos (temperatura, salinidad, grado de supersaturación, cambios de pH, ebullición, etc.), intensidad de la actividad geotermal, zona de emplazamiento y otros, condicionan el tipo de polimorfo de sílice hidratada y la forma de la depositación (White *et al.* 1956).

En Quirón e inmediaciones no se observaron terrazas silíceas que representen derrames sobre la actual superficie topográfica; podría interpretarse entonces que los lineamientos de ópalo de Quirón representan la precipitación de sílice subsuperficial en contactos litológicos y/o estructuras en las sedimentitas-metasedimentitas ordovícicas, y que posiblemente los *sinters s.l.* por derrame en una paleosuperficie topográfica, de haber existido, hayan desaparecido por efectos de la erosión de la Formación Coquena. La depositación de sílice a mayor profundidad, controlada por contactos litológicos de permeabilidad contrastante y/o estructuras, bajo el control del paleonivel freático, ocurrió a partir de fluidos de muy baja salinidad en estado de ebullición, bajo presiones inferiores a los ~ 100 bares y a profundidades entre ~ 800 y ~ 50 m por debajo del paleonivel freático, tal como lo indican las inclusiones fluidas acuosas bifásicas con relaciones V/L muy variables y homogeneizaciones a líquido >> vapor. La relación vertical entre sinter y venas hidrotermales por debajo de la paleosuperficie de derrame, ha sido detalladamente documentada por algunos autores como Vikre (2007), quien utiliza los términos *sinter-vein fluid* para abarcar la variación de la zonación composicional, textural y térmica desde *sinters* mineralizados con Hg en superficie hasta venas con metales nobles en un intervalo de desnivel topográfico del orden de los 800 m, en Humboldt County, Nevada. Las temperaturas de entrapamiento y salinidades registradas en el ópalo de Quirón (Th=Tt, ~280-160°C, 0 a 2,6 % en peso eq. NaCl) se solapan típicamente con el rango térmico y salinidades que caracterizan a inclusiones fluidas presentes en cuarzo cristalino de la paragénesis adularia+cuarzo ( $\pm$  illita) de sistemas epitermales de baja a intermedia sulfuración (e.g., Th= 250 a 190 °C, 0 a 0,2% en peso eq. NaCl, Clarke y Brown 2000).

El último mineral en depositarse en las estructuras fue calcita micrítica de color beige y hábito concrecionado a bandeado, precipitada a modo de cementante entre los nódulos de ópalo, algunos muy fragmentados y sobre las costras relicticas de ópalo-A. El carbonato debió precipitar a partir de fluidos meteóricos bicarbonatados más recientes, probablemente a temperaturas más cercanas a las ambientales. La depositación de costras carbonáticas sobre el ópalo sugiere cierta preservación del pH con el tiempo (soluciones neutras o levemente alcalinas). En tiempos actuales, la circulación y el derrame de fluidos continúan utilizando los mismos controles litológico-estructurales para formar vertientes de aguas frías. No se conocen registros de aguas termales en las inmediaciones de los afloramientos opalinos. Sin embargo, en 1975, Sillitoe mencionaba actividad geotermal vigente en algunos de los depósitos de Mn ( $\pm$  S) periféricos en las laderas de El Queva. La vinculación genético-temporal entre las manifestaciones geo-epitermales de la zona no ha sido investigada en profundidad, *i.e.*, depósitos de ópalo como los aquí estudiados con travertinos geotermiales vecinos como los que afloran en la mina Roque II y al NNE (Fig. 1), los del extremo norte del salar de Pastos Grandes (Martínez *et al.* 2014), o los depósitos distales de Mn ( $\pm$  carbonatos) recientes descritos por Sillitoe (1975). Sin embargo, existen algunos argumentos que permiten vincular la precipitación de ópalo con las expresiones más tardías del sistema epitermal El Queva, por ejemplo con la mina de Mn Quirón: 1-Vecindad entre ambas manifestaciones que comparten el mismo control estructural (válido también para las minas de Mn Cóndor Huasi-Santiago), 2-Elevados contenidos químicos de Zn en los óxidos de Mn y presencia de minerales secundarios de Zn en el ópalo, 3- Preservación dominante del estado estructural CT del ópalo, lo cual sugiere edades de formación de < 30.000 > 20.000 años, 4-Composiciones isotópicas del oxígeno que sugieren la precipitación del ópalo a partir de aguas meteóricas más livianas que las actuales, infiltradas a alturas del orden de los 6000 m . La formación de *sinters* silíceos requiere ambientes subvolcánicos de tipo félsico, que no han sido reconocidos en superfi-

cie en la inmediata vecindad de los afloramientos, pero cuya existencia ha sido sugerida como un sistema de pórfido cuprífero subyacente al estratovolcán El Queva (Sillitoe 1975). Si bien existen extensas zonas de alteración hidrotermal argílica manifiestas con “blanqueos” (Puerta de Quirón) y otras donde afloran sistemas de alteración del tipo pórfido cuprífero con venas epitermales de edad pérmica, al NE del cuerpo travertínico Roque II (Lira 2011), éstas, por su edad, no tendrían vínculo genético con la formación del ópalo de Quirón. La dominancia volumétrica de ópalo-CT con incipiente transformación a calcedonia, sugiere una edad de cristalización mucho más reciente, hecho suficientemente documentado mediante los cambios de fases de los polimorfos de la sílice a partir del incremento del grado de cristalinidad con el tiempo y otros factores (e.g., Herdianita *et al.* 2000, Rodgers *et al.* 2004, Lee 2007, Lynne *et al.* 2007, Sillitoe 2015). Si la edad del ópalo de Quirón fuera pleistocena superior-holocena, como lo sugieren el grado de cristalinidad de las fases de la sílice y su vínculo espacial-temporal con manifestaciones geotermiales recientes y aún activas relacionadas al volcán El Queva, las temperaturas de ebullición del orden de los 160-280 °C en ópalos tan recientes, permiten indicar o sugerir la existencia de una fuente térmica activa en profundidad, posiblemente relacionada a pulsos magmáticos tardíos, tal vez parte del sistema de cobre porfirico sugerido por Sillitoe (1975).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al técnico Maximiliano Medina (LabGeo, Escuela de Geología, FCEFyN-UNC-CICTERRA) quien preparó los cortes delgados y bipulidos. Se agradece también a la SeCyT-UNC (subsidiarios Res. 203/14, 103/2015 y 411/18 otorgados a R.L.) y al PIP-CONICET 2013-2015 G1 Código 11220120100554 (dirigido por M.A. Galliski), por los subsidios que permitieron solventar los gastos ocasionados en el proyecto. Las observaciones y sugerencias de dos árbitros anónimos permitieron enriquecer el contenido de esta contribución. Edward M. Ripley facilitó la obtención de datos isotópicos

del oxígeno en el *Department of Earth and Atmospheric Sciences (Indiana University, Bloomington)* y colaboró en la evaluación de los resultados. Agradecemos las prolijas observaciones editoriales de la Dra. Mónica G. López de Luchi.

## REFERENCIAS

- Alonso, R.N. y Menegatti, N. 1990. La Formación Blanca Lila (Pleistoceno) y sus depósitos de boratos (Puna Argentina). 11° Congreso Geológico Argentino I: 295-298. San Juan.
- Alonso, R. y Viramonte, J. 1985. Géyseres boratíferos de la Puna Argentina. IV Congreso Geológico Chileno, Actas II: 23-44.
- Bakker, R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chemical Geology* 194: 3-23.
- Beaudoin, G. y Therrien, P. 2004. The web stable isotope fractionation calculator. En: De P.A. Groot (ed.), *Handbook of stable isotope analytical techniques, volume I*: 1045-1047.
- Beaudoin, G. y Therrien, P. 2009. The updated web stable isotope fractionation calculator. En: P.A. Groot (ed.), *Handbook of stable isotope analytical techniques, volume II*: 1120-1122.
- Bigazzi, G., Laurenzi, M.A. y Viramonte, J.G. 2005. The obsidian from Quirón (Salta Province, Argentina): a new reference glass for fission-track dating. *Radiation Measurements* 39: 613-616.
- Blasco, G., Zappettini, E. y Hongn, F. 1996. Hoja Geológica 2566-I San Antonio de los Cobres. Escala 1:250.000. SEGEMAR. Boletín 217, 126 p. Buenos Aires.
- Bodnar, R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 683-684.
- Bodnar, R.J. y Vityk, M.A. 1994. Interpretation of microthermometric data for NaCl-H<sub>2</sub>O fluid inclusions. En De Vivo, B. y Frezzotti, M.L. (Eds.), *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications. Short Course of the working group (IMA) "Inclusions in Minerals"*, 117-131. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- Botz, R. y Bohrmann, G. 1991. Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctica deep-sea sediments: evidence from oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 107: 612-617.
- Carr, R.M. y Fyfe, W.S. 1958. Some observations on the crystallization of amorphous silica. *The American Mineralogist* 43: 908-916.
- Clark, J.P. y Browne, P.R.L. 2000. Past and present-day thermal activity between the Orakeikorako and TeKopia geothermal areas, New Zealand. *Proceedings of the Twenty-Fifth Workshop Reservoir Engineering, Stanford University, SGP-TR-165*, 8p. Stanford, California.
- Chauviré, B., Thomas, P., Rondeau, B. y Fritsch, E. 2018. New insights on opal destabilization from thermal, optical and spectroscopy analysis. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 20, EGU2018-14206.
- Elzea, J.M., Odom, I.E. y Miles, W.J. 1994. Distinguishing well-ordered opal-CT and opal-C from high-temperature cristobalite by X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta* 286: 107-116.
- Elzea, J.M. y Rice, S.B. 1996. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals* 44: 492-500.
- Gaillou, E., Fritsch, E., Aguilar-Reyes, B., Rondeau, B., Post, J., Barreau, A. y Ostroumov, M. 2008. Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure. *American Mineralogist* 93: 1865-1873.
- Goddard, P., Wilson, J.J., Couch, S. y Viramonte, J.G. 1999. The evolution of the El Quevar volcanic complex, Salta Province, Argentina. XIV Congreso Geológico Argentino, Actas II: 225-227. Salta.
- Haas Jr., J.L. 1971. The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Economic Geology* 66: 940-946.
- Hedenquist, J.W. 2018. Characteristic features of the epithermal environment that have implications for exploration. 15th Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits (IAGOD), A179: 367-368. Salta, Argentina.
- Henley, R.W. y Ellis, A.J. 1983. *Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review*. *Earth-Science Reviews* 19: 1-50.
- Herdianita, N.R., Browne, P.R.L., Rodgers, K.A. y Campbell, K.A. 2000. Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium Deposita* 5: 48-62.
- Hoke, G.D., Aranibar, J.N., Viale, M., Araneo, D.C. y Llano, C. 2013. Seasonal moisture sources and the isotopic composition of precipitation, rivers, and carbonates across the Andes at 32.5–35.5°S. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 14(4): 962-978.
- Ilieva, A., Mihailova, B., Tsintsov, Z. y Petrov, O. 2007. Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist* 92: 1325-1333.
- Jones, B. y Renaut, R.W. 2007. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. *Sedimentology* 54: 921-948.
- Jones, J.B. y Segnit, E.R. 1971. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia* 18 (1): 57-68.
- Kano, K. y Taguchi, K. 1982. Experimental study on ordering of opal-CT. *Geochemical Journal* 16: 33-41.
- Kastner, M., Keene, J.B. y Gieskes, J.M. 1977. Diagenesis of siliceous oozes - I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation - an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 1041-1059.
- Knauth, L.P. y Epstein, S. 1975. Hydrogen and oxygen ratios in silica from the JOIDES Deep Sea Drilling Project, *Earth & Planetary Science Letters* 25: 1-10.
- Knight, C.L. y Bodnar, R.J. 1989. Synthetic fluid inclusions. IX. Critical PVTX properties of NaCl-H<sub>2</sub>O Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 3-8.
- Kolodny, Y. y Epstein, S. 1976. Stable isotope geochemistry of deep sea cherts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 1195-1209.
- Lee, D.R. 2007. Characterisation and the diagenetic transformation of non- and micro-crystalline silica *Minerals*: 1-20. [http://www.myopalweb.net/upload/199-1328049499\\_VI-n08bSfo9.upl-microsilica.pdf](http://www.myopalweb.net/upload/199-1328049499_VI-n08bSfo9.upl-microsilica.pdf).
- Lira, R. 2011. Azufre Sur Project. BHP Billiton, informe inédito, 13 p.
- Lynne, B.Y. 2013. Siliceous sinter: an early exploration tool and direct link to a geothermal reservoir. *Proceedings of the Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, SGP-TR-198*, 7 p. Stanford, California.
- Lynne, B.Y. y Campbell, K.A. 2004. Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research* 74(4): 561-579.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., James, B.J., Browne, P.L. y Moore, J. 2007. Tracking crystalli-

- nity in siliceous hot-spring deposits. *American Journal of Science* 307: 612-641.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J.N. y Browne, P.R.L. 2005. Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. *Sedimentary Geology* 179: 249-278.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J.N. y Browne, P.R.L. 2008. Origin and evolution of the Steamboat Springs siliceous sinter deposit, Nevada, U.S.A. *Sedimentary Geology* 210: 111-131.
- Lynne, B.Y., Morata, D. y Reich, M. 2012. High Versus Low Altitude Hot Spring Settings and Associated Sinter Textures From El Tatio, Chile, and the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geothermal Resources Council Transactions* 36: 925-929.
- Martínez, V.R., Alonso, R.N., Ruiz, T. del V. y Quiroga, A.G. 2014. Óxidos de hierro y manganeso en las paleofuentes termales de Blanca Lila (Salar de Pastos Grandes, Puna salteña). XIX Congreso Geológico Argentino, Mineralogía T7-4. Córdoba.
- Meixiang, Z. y Wei, T. 1987. Surface hydrothermal minerals and their distribution in the Tengchong geothermal area, China. *Geothermics* 16 (2): 181-195.
- Moore, J.N. y Adams, M.C. 1988. Evolution of the thermal cap in two wells from the Salton Sea geothermal system, California. *Geothermics* 17 (5/6): 695-710.
- Nagase, T. y Akizuki, M. 1997. Texture and structure of opal-CT and opal-C in volcanic rocks. *The Canadian Mineralogist* 35: 947-958.
- Peralta Arnold, Y., Cabassi, J., Tassi, F., Caffè, P.J. y Vaselli, O. 2017. Fluid geochemistry of a deep-seated geothermal resource in the Puna plateau (Jujuy Province, Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 338: 121-134.
- Petersen, S., Herzig, P.M., Schwarz-Schampera, U., Hannington, M.D. y Jonasson, I.R. 2004. Hydrothermal precipitates associated with bimodal volcanism in the Central Bransfield Strait, Antarctica. *Mineralium Deposita* 39: 358-379.
- Petiti, L.B. y Brito, J.R. 1993. Depósitos manganesíferos relacionados con el Complejo Volcánico El Queva, Salta, República Argentina. 12º Congreso Geológico Argentino y 2º Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 5: 119-130.
- Rice, S.B., Freund, H., Huang, W.-L., Clouse, J.A. y Isaacs, C.M. 1995. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to silica diagenesis: the opal-A to opal-CT transformation. *Journal of Sedimentary Research* A65(4): 639-647.
- Robl, K., Brodtkorb, M.K. de y Ametrano, S. 2009. La mineralización epitelmal miocena del complejo estratovolcánico Quévar, Salta: Parte 1: Geología y petrología. Parte 2: La mineralización. *Revista de Asociación Geológica Argentina* 64 (3): 525-539.
- Rodgers, K.A., Browne, P.R.L., Buddle, T.F., Cook, K.L., Greatrex, R.A., Hampton, W.A., Herdianita, N.R., Holland, G.R., Lynne, B.Y., Martin, R., Newton, Z., Pastars, D. Sannazarro, K.L. y Teece, C.I.A. 2004. Silica phases in *sinters* and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth-Science Reviews* 66: 1-61.
- Rodgers, K.A., Cook, K.L., Browne, P.R.L. y Campbell, K.A. 2002. The mineralogy, texture and significance of silica derived from alteration by steam condensate in three New Zealand geothermal fields. *Clay Minerals* 37: 299-322.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12, Mineralogical Society of America. 646p.
- Sánchez-Yáñez, C., Reich, M., Leisen, M., Morata, D. y Barra, F. 2015. Geochemistry of precious metals and metalloids in silica sinter deposits from Puchuldiza, northern Chile: Implications for metal transport and precipitation in high-altitude active geothermal environments. *Goldschmidt 2015, Abstracts*, 2749.
- Sawaki, T., Sasada, M., Sasaki, M. y Goko, K. 1997. Fluid inclusion study of the Kirishima geothermal system, Japan. *Geothermics* 26 (3): 305-327.
- Sharp, Z.D., Gibbons, J.A., Maltsev, O., Atudorei, V., Pack, A., Sengupta, S., Shock, E.L. y Knauth, L.P. 2016. A calibration of the triple oxygen isotope fractionation in the SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 186: 105-119.
- Shepperd, T.J., Rankin, A.H. y Alderton, D.H.M. 1985. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*, 239 p. Blackie & Son Limited, New York.
- Sherlock, R.L., Tosdal, R.M., Lehrman, N.J., Graney, J.R., Losh, S., Craig Jowett, E. y Kesler, S.E. 1995. Origin of the McLaughlin Mine Sheeted Vein Complex: Metal Zoning, Fluid Inclusion and Isotopic Evidence. *Economic Geology* 90: 2156-2181.
- Sillitoe, R.H. 1975. Lead-silver, Manganese, and Native Sulfur Mineralization within a Stratovolcano, El Queva, Northwest Argentina. *Economic Geology* 70: 1190-1201.
- Sillitoe, R.H. 1997. Epithermal Models: genetic Types, Geometrical Controls and Shallow Features. En Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I. y Duke, J.M. (Eds.), *Mineral Deposit Modeling*, Geological Association of Canada Special Paper 40: 403-417.
- Sillitoe, R.H. 2015. Epithermal paleosurfaces. *Mineralium Deposita* 50 (7): 767-793.
- Smith, D.K. 1998. Opal, cristobalite, and tridymite: Non crystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction* 13 (01): 2-19.
- Spencer, R.J., Levinson, A.A. y Koivula, J.I. 1992. Opal from Querétaro, Mexico: Fluid inclusion study. *Gems and Gemology, Notes and New Techniques*: 28-34.
- Taksavas, T., Monecke, T. y Reynolds, T.J. 2018. Textural characteristics of noncrystalline silica in *sinters* and quartz veins: implications for the formation of bonanza veins in low-sulfidation epithermal deposits. *Minerals* 8 (8): 331. doi:10.3390/min8080331.
- Vikre, G.P. 2007. Sinter-vein Correlations at Buckskin Mountain, National District, Humboldt County, Nevada. *Economic Geology* 102: 193-224.
- White, D.E., Brannock, W.W. y Murata, K.J. 1956. Silica in hot-spring waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10: 27-59.
- White, D.E., Thompson, G.A. y Sandberg, C.H. 1964. Rocks, structure, and geologic history of Steamboat Springs Thermal Area, Washoe County, Nevada. *Geological Survey Professional Paper* 458-B: 1-63.
- White, N.C., Wood, D.G. y Lee, M.C. 1989. Epithermal *sinters* of Paleozoic age in North Queensland, Australia. *Geology* 17: 718-722.
- Wilson, M.J. 2014. The structure of opal-CT revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids* 405: 68-75.
- Zhang, Y.-G. y Frantz, J.D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* 64: 335-350.
- Zimmermann, U. 2000. The evolution of the Ordovician Southern Puna-Basin in NW Argentina - A compilation. IX Congreso Geológico Chileno, Actas I, Sesión temática N° 4: 720-725. Puerto Varas, Chile.

Recibido: 29 de diciembre, 2016

Aceptado: 22 de marzo, 2019