

Rutilo del Cordón Centenario, Puna Austral, Salta: mineralogía y origen

Raúl LIRA^{1,2}, Marco Esteban BIGLIA¹, Alina Beatriz GUERESCHI³, Stefani BULATOVICH¹ y Mario Alberto VALDEZ⁴

¹Museo de Mineralogía y Geología "Dr. A. Stelzner", Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

³Departamento de Geología Básica (Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba) y Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional de Córdoba).

⁴Mineral Vector Services.

E-mail: raul.lira@unc.edu.ar, marcobiglia2002@gmail.com, alina.guereschi@unc.edu.ar, stefanibulatovich@gmail.com, mario.valdez.geo@gmail.com

Editor: Augusto Rapalini

RESUMEN

El hallazgo de rutilo niobífero en el Cordón Centenario, Puna Austral, permitió estudiar sus características mineralógicas y discutir su origen. El rutilo se halla incluido en un único bloque de cuarzo con escaso transporte aluvial. Los cristales (rutilo I) miden entre 0,5 y 3 cm, son negros con brillo metálico, manifiestan hábito prismático con caras estriadas, algunos maclados en "rodilla o codo". Son características las inclusiones de menos de 1 mm de agregados pseudomórficos de rutilo II-chamosita-cuarzo-sericita-illita-leucoxeno-hematita-dolomita que representarían el reemplazo de cristales idiomorfos más tempranos de ilmenita I (niobífera) + biotita. El rutilo I muestra una intrincada zonación en dominios acunados y exsoluciones micrométricas de ilmenita II en intercrecimiento tipo *widmanstätten*; vía microfracturas, se halla parcialmente reemplazado por una generación tardía de ilmenita III. Los elementos Nb-Fe-V-Ta-W-Hf reemplazan diferencialmente al Ti generando zonas más claras en imágenes de electrones retrodispersados. Los contenidos de Nb₂O₅ alcanzan ~ 3 % en peso. Durante el estadio de reemplazo hidrotermal de las inclusiones de ilmenita I-biotita, los óxidos de titanio secundarios (leucoxeno) se habrían enriquecido en Nb (hasta 9,8 % en peso Nb₂O₅), Fe y V, bajo condiciones de mayor fugacidad de O₂. Tres posibilidades genéticas fueron evaluadas a partir del contexto geológico aflorante: 1- metamórfica (segregación), 2- pegmatítica, o 3- hidrotermal. La asociación mineral primaria, textura y composición química favorecen un origen hidrotermal (vena mineralizada), aunque la mineraloquímica también podría representar otros orígenes. Cualquiera fuera el origen del rutilo, su potencial hallazgo *in situ* abriría nuevas posibilidades de estudio en el basamento de la Puna Austral.

Palabras clave: Óxidos de titanio, niobio, Copalayo, hidrotermal, pegmatita.

ABSTRACT

Rutile from Cordón Centenario, Southern Puna, Salta: mineralogy and origin.

Finding of rutile in Cordón Centenario, Southern Puna, allowed to study its mineralogical features and to discuss its origin. Rutile is included in a solitary-, alluvial, poorly-transported quartz block. Prismatic crystals (rutile I) range in size from 0.5 to 3 cm, are black with metallic luster, most show striated faces and some show "elbow" twinning. Less than 1 mm-sized pseudomorphic aggregates of rutile II-chamosite-quartz-sericite-illite-leucoxene-hematite-dolomite are included in rutile; these represent the replacement of earlier euhedral Nb-bearing ilmenite I + biotite crystals. Rutile I shows an intricate zonation in wedge-shaped domains and micrometric exsolutions of ilmenite II in a *widmanstätten* type intergrowth; a late-stage generation of ilmenite III partially replaces rutile along microfractures. The elements Nb-Fe-V-Ta-W-Hf, that differentially substitute for Ti, produce lighter zones in backscattered electron images. The Nb₂O₅ contents are ~ 3 wt%. During the hydrothermal replacement stage of ilmenite I-biotite inclusions, secondary Ti-oxides (leucoxene) would be enriched in Nb (up to 9.8 wt% Nb₂O₅), Fe and V, under higher O₂ fugacity conditions. Three genetic possibilities were evaluated regarding the outcropping geological environment: 1- metamorphic (segregation), 2- pegmatitic, or 3- hydrothermal. The primary mineral assemblage, texture and mineral chemistry favor a hydrothermal origin, though mineral chemistry could also represent other sources. Independently of its origin, the future potential finding of rutile *in situ* would open new study possibilities within the Southern Puna basement.

Keywords: Titanium oxides, niobium, Copalayo, hydrothermal, pegmatite.

INTRODUCCIÓN

En el año 2008, se realizaron dos secciones geológicas de orientación latitudinal en el Cordón Centenario, departamento Los Andes, provincia de Salta, una a través de la quebrada de Copalayo y otra al sur, en el punto equidistante entre la quebrada de Copalayo y la quebrada de Aguas Amargas (Fig. 1a). Ambas secciones permitie-

ron efectuar observaciones sobre las litologías metamórficas encajonantes de los sistemas de pórfidos dacíticos y brechas hidrotermales miocenos ("Formación" Brecha Centenario, Blasco *et al.* 1996). Las observaciones y muestreo de campo se concentraron en aquellas manifestaciones intrusivas y de alteración postmetamórficas en las cuales además de los pórfidos y brechas hidrotermales asociadas, se des-

tacaban las pegmatitas y filones de cuarzo de distinto origen. Entre las novedades no registradas en la bibliografía disponible del sector estudiado, surgieron la presencia común de berilo en un par de cuerpos pegmatíticos y la llamativa presencia de cristales centimétricos de rutilo y otros óxidos de titanio y hierro secundarios incluidos en un bloque de cuarzo escasamente rodado. Si bien la existencia de berilo es mencionada en pegmatitas del vecino distrito Cerro Blanco (Sureda *et al.* 1986), no se han encontrado registros publicados sobre la presencia de óxidos de titanio en los distritos pegmatíticos Centenario ni Cerro Blanco, como tampoco en ninguna de las litologías de la región. Este hecho motivó el presente estudio, enfocado en las características mineralógicas y composicionales del rutilo y su potencial significado genético en el Cordón Centenario. El estudio se apoya en la potencialidad discriminadora que ofrecen las variaciones químicas del rutilo a partir de la sustitución del Ti por un grupo de elementos (Nb-Ta-Fe-V-W-Sn), cuyo enriquecimiento diferencial es un efectivo indicador de las litologías portadoras y de las mineralizaciones metalíferas asociadas (e.g., Williams y Cesbron 1977, Scott 1988, 2005, Clark y Williams-Jones 2004, Triebold *et al.* 2007, Meinhold *et al.* 2008, Meinhold 2010, Rabbia y Hernández 2012, entre otros). Complementariamente, se pretende contribuir al conocimiento geológico de la quebrada de Copalayo y sus inmediaciones.

GEOLOGÍA DEL BASAMENTO DEL ÁREA ESTUDIADA

Metamorfitas del Cordón Centenario: antecedentes

Las rocas metamórficas del Cordón Centenario (Formación Copalayo, Viramonte *et al.* 1979), denominadas Complejo Igneo-Metamórfico Salar Centenario por Blasco *et al.* (1996), afloran en el Cordón Centenario, al sur de la quebrada de Singuel, departamento Los Andes, Salta (Fig. 1a), y forman parte del basamento de la Puna Austral. Domínguez *et al.* (2006) resumieron la evolución histórica del conocimiento geológico del Cordón

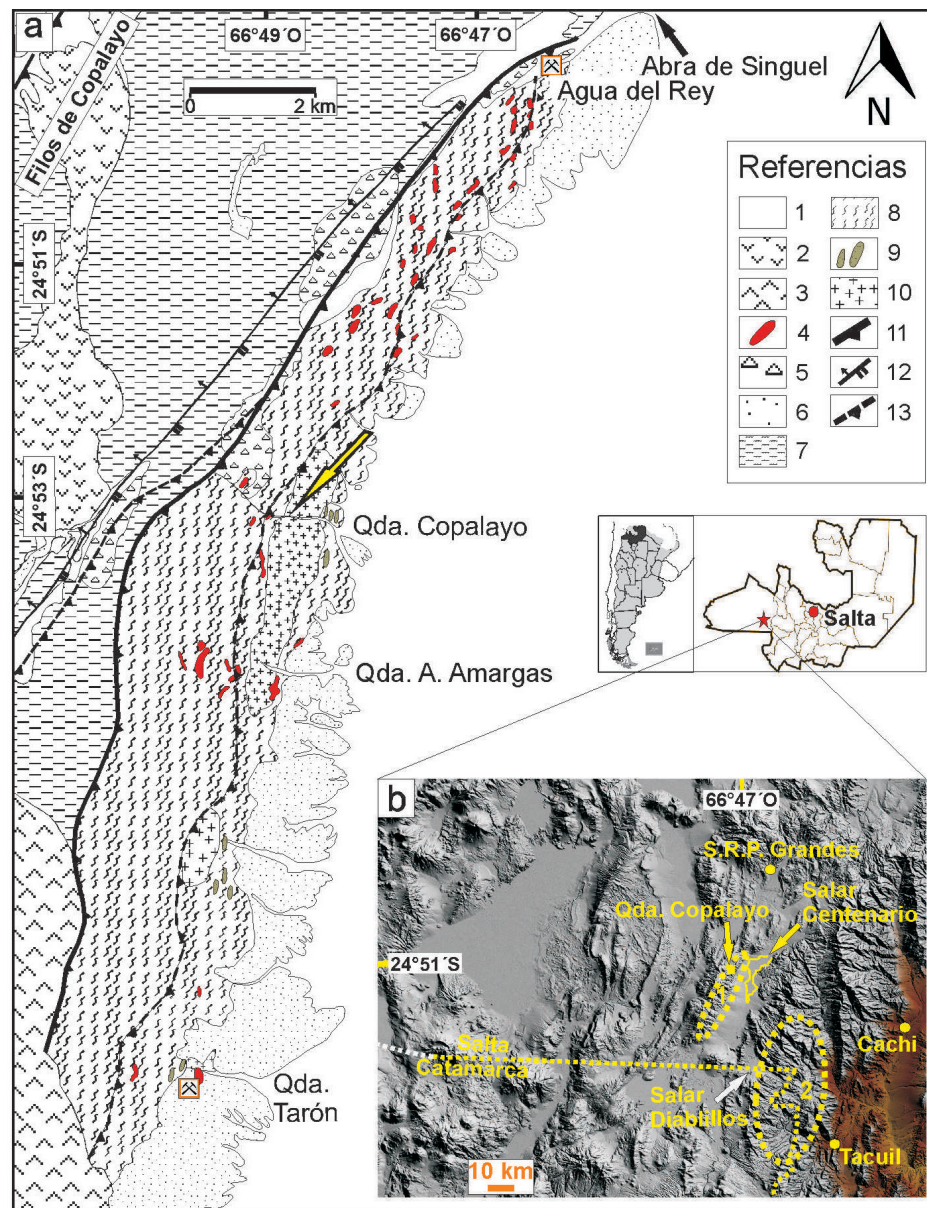


Figura 1. a) Mapa geológico del Cordón Centenario, Puna Austral, según Domínguez *et al.* (2006) y Blasco *et al.* (1995), con la ubicación del punto de hallazgo de la muestra estudiada en la quebrada de Copalayo (flecha amarilla). Referencias: 1: Depósitos aluviales y coluviales (Cuaternario), 2: Andesitas y basaltos (Formación Rumibola - Neógeno), 3: Dacitas y andesitas (Formación Becqueville - Neógeno), 4: Pegmatitas (¿Devónico-Carbonífero?), 5: Cuerpos subvolcánicos y brechas (Fm. Brecha Centenario - Mioceno), 6- Sedimentitas (Formación Pozuelos - Neógeno), 7: Sedimentitas y metamorfitas de bajo grado (Formación Falda Ciénaga - Ordovícico), 8: Esquistos, metacuarcitas, micaesquistos y gneises, 9: Anfibolitas, 10: Ortogneises, 11: Corrimiento Oclóyico, 12: Falla neógena, 13: Estructura inferida; b) Modelo de elevación digital del terreno con la ubicación de los distritos pegmatíticos Centenario (1) y Cerro Blanco (2), y otras localidades mencionadas en el texto.

Centenario y realizaron una cartografía actualizada con estudios petrográficos y estructurales y una datación U-Pb en circón de los ortogneises aflorantes en la quebrada de Copalayo y en la quebrada de Aguas Amargas (Fig. 1a). Los trabajos de campo realizados en este trabajo han permitido constatar las unidades litológicas y las principales estructuras reconocidas por Domínguez *et al.* (2006). Las metamorfitas encajonantes de las pegmatitas y venas de cuarzo en el Cordón Centenario fueron consideradas parte de la Formación Oire y asignadas al Precámbrico por Turner (1964), quien interpretó su pasaje transicional al oeste (Filos de Copalayo) a través de ectinitas de la Formación Copalayo. El hallazgo de graptolitos en la Formación Copalayo le permitió a Aceñolaza (1973) otorgarle edad ordovícica. Viramonte *et al.* (1979) también interpretaron a estas metamorfitas del Cordón Centenario como la continuidad transicional hacia el este del complejo sedimentario-metamórfico ordovícico de la Formación Copalayo, aflorante en Filos de Copalayo. Según Mon y Hongn (1988), estas metamorfitas basamentales pasan hacia el oeste, por contacto tectónico (“falla y corrimiento Oclóyico”), hacia las unidades sedimentarias (pelitas y grauvacas) a metamórficas de bajo a muy bajo grado, con intercalaciones de volcanitas ácidas y básicas, de la Formación Falda Ciénaga. Viramonte *et al.* (1979) describen en el Cordón Centenario esquistos de clorita-sericita, esquistos en zona de biotita y biotita-almandino, hasta una faja oriental de afloramientos discontinuos de metamorfitas de grano medio a grueso, groseramente masivas, en zona de microclino-almandino, con intercalaciones de magmatitas básicas metamorfizadas (metagabros y metabasaltos). Estas litologías fueron interpretadas como pertenecientes a la facies de anfibolitas alta y presión media, producto del metamorfismo regional transicional con grado creciente hacia el este, a partir de las sedimentitas de la Formación Copalayo localizadas al oeste. En el sector norte del cordón, Viramonte *et al.* (1979) describen micacitas con biotita, estaurilita y almandino y esquistos con texturas granoblásticas gruesas y lepidoblásticas finas con asociaciones minerales portadoras de sillimanita, estaurilita,

andalucita, cianita y biotita. Los mismos autores identifican los efectos de procesos de cloritización y epidotización a partir de las metamorfitas esquistosas, y de uralitización y menos frecuentemente la formación de serpentina-calcita a partir de las magmatitas básicas intercaladas en la secuencia, los cuales fueron interpretados como resultantes de metamorfismo retrógrado.

Dominguez *et al.* (2006) revisaron la geología del Cordón Centenario considerándola como la expresión más oriental de la Formación Falda Ciénaga (Fig. 1a), originariamente definida por Aceñolaza *et al.* (1976), luego denominada Formación Coquena por Blasco *et al.* (1996) y actualmente referida por algunos autores según su nombre original como Formación Copalayo (*i.e.*, Suzaño *et al.* 2015). Hacia el este de esta formación, Domínguez *et al.* (2006) reconocieron una variedad de litologías dispuestas en fajas elongadas en dirección NNE, de las cuales se destacan los gneises de dos micas, gneises granatífero-sillimaníticos, anfibolitas (metabasaltos toleíticos de arco), ortogneises graníticos, granodioríticos y tonalíticos, esquistos, metacuarcitas y micaesquistos con estaurilita-granate-sillimanita; estas litologías registran dos eventos metamórficos y de deformación asociados y sus respectivas foliaciones ($M_1-D_1 \rightarrow S_1$, N 269°/53° y $M_2-D_2 \rightarrow S_2$, foliación principal, N 264°/45°). La foliación S_2 , representada por las asociaciones hornblenda-plagioclasa-cuarzo en los metabasaltos y biotita-muscovita-sillimanita-granate-cuarzo-plagioclasa (feldespato potásico) en los gneises, indica facies de anfibolita media a alta. Los mismos autores determinaron una edad de 467 ± 10 Ma (Ordovícico Medio) para la zona central no deformada de los ortogneises aflorantes entre las quebradas de Copalayo y Aguas Amargas, edad interpretada como la de la intrusión del granitoide post- D_1 y pre- a sin- D_2 (Domínguez *et al.* 2006).

Las metamorfitas de Cordón Centenario hospedan pegmatitas y cuerpos filonianos y lenticulares de cuarzo de distinto origen.

Pegmatitas del Cordón Centenario: antecedentes

Turner (1964) se refiere a los “filones o diques de pegmatitas” y “vetas de aplita”

que abundan al oeste del salar Centenario, principalmente en las inmediaciones de las quebradas Copalayo y Tarón (Fig. 1a), lugares donde los diques miden entre 0,5 y 3 m de ancho, mientras que otros no sobrepasan los 0,2 m y poseen longitudes aproximadas de 100 m. Estas pegmatitas se componen de cuarzo, feldespatos, micas y turmalina, algunas de las cuales muestran concentraciones económicas de muscovita y biotita, como en el caso de la mina Tarón. Específicamente en la quebrada Tarón, Turner (1964) describe a las pegmatitas como intruidas en “migmatitas” de la Formación Oire (actualmente ortogneises según Domínguez *et al.* 2006); son cuerpos aislados de rumbo N 5° e inclinación 80° O, miden 100 m de longitud promedio y tienen un ancho variable entre 1 y 2 m.

Viramonte *et al.* (1979) describen en el Cordón Centenario cuerpos pegmatíticos de hasta 200 m de largo pero en promedio no superiores a los 10-20 m, que habrían sido emplazados por intrusión forzada groseramente concordantes con la esquistosidad y con espejos de fricción; también mencionan diques menores de cuarzo-feldespatos y de aplitas de cuarzo-albita-muscovita. Las pegmatitas fueron definidas como graníticas, simples, formadas principalmente por cuarzo, microclino, plagioclasa (albita-oligoclasa) y muscovita, con abundante “turmalina chorlítica”; ocasionalmente con cristales idiomorfos de microclino con exsoluciones perfiticas. Los intercrecimientos gráficos de turmalina-cuarzo son comunes. Estas pegmatitas han producido intensa turmalinización de los esquistos, penetrativa o en venillas.

Sureda *et al.* (1986) consideraron a estas pegmatitas como postcinemáticas, a partir de una datación K/Ar en muscovita de un cuerpo de la quebrada Tarón, que proporcionó una edad devónica-carbonífera. En un estudio del complejo intrusivo subvolcánico-hidrotermal neógeno de la Brecha Centenario, Mercado (1998) cartografía más de una treintena de cuerpos pegmatíticos en el Cordón Centenario desde Abra de Singuel hasta ~ 8 km al sur de la quebrada de Copalayo (Fig. 1a). La mayor parte de estos cuerpos fueron también cartografiados por Domínguez *et al.* (2006).

Pegmatitas de la quebrada de Copalayo

En este trabajo, se ha constatado buena parte de las observaciones geológicas generales y sobre pegmatitas realizadas oportunamente por Turner (1964), Viramonte *et al.* (1979) y Domínguez *et al.* (2006), principalmente al sur del Abra de Singuel hasta la quebrada Tarón. El cuerpo pegmatítico que se describe en este trabajo (24° 52,992' S y 66° 49,311' O, ~ 4.225 m s.n.m.) es cortado por el drenaje de la quebrada de Copalayo (Fig. 1a); se halla emplazado en esquistos micáceos con intercalaciones de metacuarcitas. Su contacto occidental es con una potente zona de falla, de orientación general noreste, que se desarrolla aproximadamente a lo largo del contacto entre gneises y esquistos-metacuarcitas (Fig. 1a), cartografiada como “estructura inferida” con labio hundido hacia el este por Domínguez *et al.* (2006). En la zona de falla, las metamorfitas se hallan profundamente tectonizadas y transformadas en agregados de filosilicatos y material arcilloso en el que se observan inmersos clastos métricos a decamétricos de núcleos de rocas más resistentes; el cuerpo pegmatítico también ha sido fuertemente deformado y fragmentado. Su zonación, si la hubo, no fue posible de reconstruir, aunque la mayoría de las pegmatitas del distrito son azonales (Sureda *et al.* 1986); a excepción de las micas, los restantes minerales esenciales y accesorios se presentan fracturados y desagregados. El contacto oriental con las metamorfitas no muestra deformación visible a ojo desnudo y se encuentra a unos 20 m de desnivel aguas abajo (~ 4.205 m s.n.m.); ~ 170 m aguas abajo (~ 4.185 m s.n.m.), los esquistos están en contacto intrusivo con granitos gruesos a porfíricos milonitizados definidos como ortogneises graníticos y datados en 467 ± 10 Ma por Domínguez *et al.* (2006). Estos ortogneises continúan hasta la desembocadura de la quebrada de Copalayo, con algunos colgajos metamórficos, donde son localmente penetrados por travertinos geotermiales, para estar luego cubiertos en el piedemonte por depósitos sedimentarios de la Formación Pozuelos (Blasco *et al.* 1996, ex Formación Singuel). El drenaje que atraviesa la pegmatita por la quebrada de Copalayo culmina en un explayado

abánico aluvial reciente, que se extiende hasta el borde occidental de las evaporitas boratíferas del salar Centenario (Fig. 1b). Los minerales esenciales de la pegmatita de la quebrada Copalayo son cuarzo, feldespato potásico y albita, abundante muscovita en agregados radiales tipo cola de pescado y algunas cuchillas de biotita cloritizadas y con oxidación ferruginosa. Además de la ya conocida presencia de chorlo que ocurre en agregados de cristales prismáticos, se ha encontrado berilo verde amarillento que aparece en agregados fragmentarios de cristales prismáticos de hasta 5 cm.

Las pegmatitas aflorantes en el Cordón Centenario han sido agrupadas como pertenecientes al distrito Centenario y fueron clasificadas como pegmatitas de la clase Muscovita sobre la base de su mineralogía, el ambiente metamórfico de las litologías encajonantes y la ausencia de potenciales granitoides parentales (Galliski 1994, 1996, 2009).

Filonos y venas de cuarzo de la quebrada de Copalayo

Los trabajos de campaña a través de la quebrada de Copalayo y en una sección más al sur, hasta la quebrada de Aguas Amargas, permitieron diferenciar dos tipos distintivos de cuerpos de cuarzo: 1- filones y venillas de cuarzo portadores de sulfuros, mayormente pirita en distintos grados de alteración supergénica a óxidos-hidróxidos de hierro, y 2- lentes y venas de cuarzo portadoras de polimorfos de silicatos de aluminio. Los filones y venillas de cuarzo piritoso se vinculan espacial y genéticamente con pórfidos dacíticos miocenos aflorantes en la quebrada de Copalayo y otros similares que conforman la unidad Brecha Centenario (Blasco *et al.* 1996, Mercado 1998).

Otro tipo de venas de cuarzo (pocos centímetros hasta 10 cm de espesor) ocurre a modo de segregaciones tortuosas concordantes en esquistos y en menor grado micaesquistos plegados de grano grueso, en un amplio sector al sur de la quebrada de Copalayo (24° 54,936' S, 66° 49,552' O, 4.248 m s.n.m.), cuya extensión ha sido reconocida aproximadamente hasta la quebrada de Aguas Amargas (Fig. 1a). En los esquistos, se intercalan algunas venas (segregaciones) de cuarzo portadoras

de cristales de andalucita, parcialmente cloritizados, y agregados de cristales de cianita y sillimanita de varios centímetros de largo, parcialmente reemplazados por muscovita. Los segregados de cuarzo y silicatos de aluminio de Copalayo y Aguas Amargas representarían la manifestación occidental de la faja metamórfica aluminosa, que se extiende al sur de la latitud del salar de Pastos Grandes, hasta el sur del límite interprovincial Salta-Catamarca (Fig. 1b; Sureda *et al.* 1986). Como parte de esa faja, se ha descrito e interpretado la génesis de cristales bien desarrollados de andalucita y sillimanita (Hayase y Prozzi 1968, 1970) y de cianita, formados en los contactos entre esquistos y venas cuarzosas, cuyo metalotecto queda comprendido en la Formación Oire (Sureda *et al.* 1986). Los esquistos de este sector incluyen cuerpos lenticulares de metadiabasas de 5 a 7 m de espesor, equivalentes a las citadas por Viramonte *et al.* (1979). Otro tipo de filones de cuarzo, de 1 a 2 m de espesor, portadores de pirita con distinto grado de transformación en goethita y jarosita, se habrían intruido con rumbo norte en las charnelas de micaesquistos plegados. Dentro de los esquistos, existen sectores dominados por metacuarcitas penetrados por venillas de cuarzo en estructura tipo *stockwork* con goethita, costas de jarosita y recubrimientos finos de óxidos de manganeso. En las cercanías de un dique pegmatítico rico en muscovita (24° 55,016' S, 66° 49,383' O, 4.382 m s.n.m.), se reconocen asociaciones de cuarzo + muscovita ± fluorita, que habrían resultado de la greisenización del protolito metasedimentario; si bien escasa, la fluorita se presenta en cavidades en excelentes cristales milimétricos idiomórficos (combinación de cubo y dodecaedro rómbico) de color violáceo. El sector descrito equivale, por su ubicación, a la zona de gneises esquistosos biotíticos en transición hacia la zona de intercalaciones de esquistos y metacuarcitas (Iem) de Domínguez *et al.* (2006), donde esos autores describen abundantes venas pegmatíticas concordantes y discordantes.

Cuarzo con rutilo de la quebrada de Copalayo

Una muestra tomada aguas abajo del cuerpo pegmatítico descrito previamen-

te, en el sector intermedio de la quebrada de Copalayo (Fig. 1a -flecha amarilla-), contiene más de 50 cristales de rutilo idiomorfo de hasta 3 cm de largo, incluidos en un fragmento de cuarzo de ~ 20 cm de diámetro (Fig. 2). El cuarzo carece de otros minerales pegmatíticos asociados típicos del sector, tales como feldespatos, muscovita, berilo o turmalina; sólo aloja cavidades tabulares estriadas, parcial a totalmente lixiviadas, con relictos de goethita derivados de la alteración de hematita (Fig. 2).



Figura 2. Fotografía de cristales de rutilo incluidos en cuarzo (muestra estudiada). Las flechas señalan algunas cavidades elongadas subparalelas, con moldes estriados, parcialmente rellenas de goethita o totalmente lixiviadas, correspondientes a cristales de hematita alterados. Los cristales de ambas especies se hallan agrupados en primer plano delineando una grosera estructura planar.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Se estudiaron cristales idiomorfos y fragmentos de rutilo extraídos del bloque de cuarzo en el cual se hallaban incluidos (Fig. 2). Se confeccionaron secciones delgadas de ~ 30 μm de espesor pulidas a espejo. Las muestras fueron descritas bajo microscopía de reflexión y luego analizadas en el modo de espectrómetros dispersores de longitudes de onda (WDS) en la microsonda electrónica JEOL JXA 8230 instalada en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), Facultad de Matemática, Astronomía y Física (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas Técnicas - Universidad Nacional de Córdoba). Las condiciones electrónicas de medición fueron de 15 kV y 20 nA, con un diámetro de

haz incidente de 5 a 3 μm . Se utilizaron los siguientes estándares minerales y sintéticos para los 18 elementos analizados: Mg (forsterita), Al (anortita), Hf (HfO_2), Ta (simpsonita), Si (forsterita), W (CaWO_4), Fe (hematita), Mn (rodonita), Ti (ilmenita), Ca (anortita), Cr (cromita de Bushveld), V (ScVO_4), Zr (ZrO_2), Nb (samarskita), Th (ThO_2), U (samarskita), Sn (casiterita) y Ni (niquelina). Los datos fueron procesados mediante la rutina CITZAF (Armstrong 1995).

Para confirmar la identidad del rutilo se empleó la técnica de difracción de rayos X en un difractómetro PANalytical X'PERT PRO instalado en el Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba); se operó con radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni, a un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA; el barrido angular θ fue entre 7° y 80° , con un paso de $0,026^\circ$ y por medición continua.

RUTILO DE COPALAYO

Características mineralógicas

El rutilo de Copalayo fue identificado por difracción de rayos X; los espaciados reticulares guardan correspondencia con el patrón 01-073-2224 de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD), versión 2003 (Cuadro 1).

El rutilo se presenta incluido en cuarzo muy fracturado, parcialmente hialino y localmente amarillento por tinción de oxidación ferruginosa. Los cristales están prácticamente inalterados, son idiomorfos, de color negro con brillo metálico y miden entre 0,5 y 3 cm; muestran marcadas estrías de crecimiento a lo largo de formas prismáticas dominantes; varios forman agregados groseramente radiales de cristales prismáticos cortos, otros exhiben la típica macla en rodilla según {011}. La muestra estudiada agrupa unos 50 cristales de rutilo en una superficie aproximada de 20 x 20 cm, concentrados en una estructura groseramente planar (Fig. 2).

A escala mesoscópica, se observan abundantes cavidades tabulares estriadas de 1 a 5 mm de ancho y hasta 4 cm de lar-

CUADRO 1. Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractogramas de polvo de rutilo de Copalayo y estándar de mayor coincidencia (base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*, versión 2003).

Rutilo Copalayo		01-073-2224	
d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
3,24154	100,00	3,24718	100,00
2,48431	47,80	2,48735	43,60
2,29434	11,80	2,29610	6,40
2,18528	28,10	2,18713	17,00
2,05246	11,50	2,05369	6,00
1,68639	78,70	1,68715	48,00
1,62310	32,80	1,62359	13,70
1,47911	11,00	1,47950	6,50
1,45195	12,80	1,45218	6,40
1,35951	28,40	1,35958	15,40
1,34618	12,90	1,34634	7,70
1,24357	1,70	1,24368	1,60

go, de disposición subparalela entre sí, parcial a totalmente lixiviadas, algunas de las cuales conservan relictos de goethita (identificada por difracción de rayos X); los diagramas de difracción de rayos X de goethita incluyen reflexiones correspondientes a hematita, las cuales indican que el mineral primario oxidado y lixiviado de las cavidades corresponde a hematita (Fig. 2).

En secciones pulidas, se identificaron algunos cristales de sección basal hexagonal incluidos en rutilo (0,5 a 1 mm). Se trata de agregados poligranulares pseudomórficos compuestos por filosilicatos íntimamente intercrecidos en proporciones similares con óxidos de Ti y Fe, que se han preservado incluidos en rutilo (Fig. 3a). Entre la periferia de los cristales de rutilo y el cuarzo hospedante, pueden observarse a escala microscópica agregados laminares de biotita parcialmente reemplazados por muscovita. La biotita es una fase primaria temprana, mientras que la muscovita ha cristalizado después que el cuarzo que incluye al rutilo, paragenéticamente vinculada a la etapa de oxidación-hidratación de las fases primarias (Fig. 3b). Otros minerales secundarios forman costras de alteración incipiente de

los cristales de rutilo; estas costras tienen espesores variables entre 30 y 300 μm y están compuestas por bandas monominerales o intercrecidas de jarosita, goethita y muscovita (sericita); en sectores la goethita reemplaza de modo centrípeto al rutilo a través de microfracturas.

En observaciones bajo luz reflejada (en aire), el rutilo exhibe color gris amarillento y reflectividad elevada, sin pleocroísmo notable. Su anisotropía es fuerte, variable entre gris verdoso y gris oscuro azulino, y se observan reflejos internos fuertes limitados a las cercanías de clivajes y fracturas. Si bien no muestra zonación de color en el microscopio de polarización, sí lo hace en imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y de electrones secundarios (SEI), hecho que respondería a intrincadas zonaciones composicionales acufiadas (Figs. 3a, c). Son comunes las lamelas de exsolución entre 1 y 10 μm de espesor, de disposición paralela o entrecruzadas, similares a las texturas de tipo *widmanstätten*. Análisis por espectrómetro dispersor de energía (EDS) permitieron comprobar que se trata de exsoluciones de ilmenita (tipo II; Fig. 3c); lamelas o agujas de ilmenita exsueitas en rutilo han sido descritas en rutilos de otras asociaciones paragenéticas (e.g., Ramdohr 1980, Soboleva y Yefimova 2000, Luvizotto *et al.* 2009). Una tercera generación de ilmenita (tipo III), observable por microscopía de reflexión, reemplaza parcialmente al rutilo a lo largo de microfracturas (Fig. 3d).

Las inclusiones de contorno hexagonal (0,5 a 1 mm) alojadas en cristales de rutilo están conformadas por agregados poligranulares de mineralogía variable, donde al menos un 50 % corresponde a óxidos de Ti secundarios. Algunos de estos intercrecimientos pseudomórficos se componen de óxidos de Ti puros o muy pobres en Fe, parches de óxidos de Ti ricos en Nb con cantidades sustanciales de Fe, óxidos de Fe (ópticamente hematita), relictos de chamosita y parches de cuarzo portador de Nb y Ti (hasta 0,8 % en peso de Nb_2O_5 y 0,2 % en peso de TiO_2 , datos semicuantitativos mediante espectrómetro dispersor de energía (Fig. 4a); otros en cambio están compuestos por los mismos tipos de óxidos de Ti pero asociados a sericita e illita, sin clorita (Fig. 4b), y otros a

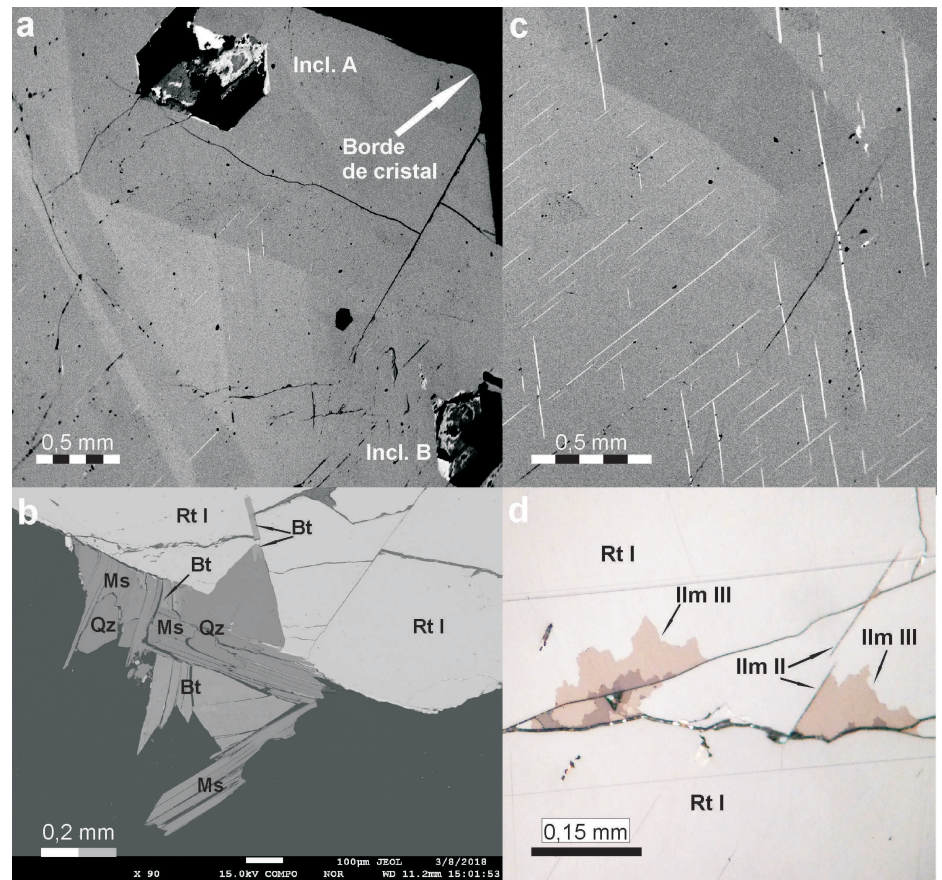


Figura 3. a, b, c) Imágenes de electrones retrodispersados (15 kV) de sección pulida de rutilo de Copalayo; a) Cristal de rutilo I con inclusiones hexagonales tempranas de ilmenita I-biotita totalmente reemplazadas por asociaciones paragenéticas de menor temperatura; se observa además, la intrincada zonación composicional clara-oscuro del rutilo; b) Contacto entre cristal de rutilo I y cuarzo hospedante; c) Exsoluciones lamelares muy finas de ilmenita II en rutilo con textura tipo *widmanstätten*; d) Imagen de microscopía de reflexión (en aire, nicoles parcialmente cruzados) que ilustra una tercera generación de ilmenita que reemplaza a rutilo I a través de microfracturas, cuyo crecimiento es limitado por ilmenita de segunda generación. Abreviaturas: Bt: biotita primaria, Ilm II: ilmenita de segunda generación, Ilm III: tercera generación de ilmenita, Incl. A: inclusión A, Incl. B: inclusión B, Ms: muscovita secundaria, Qz: cuarzo hospedante, Rt I: rutilo I.

los que se suman a los óxidos de Ti parches de dolomita y cristales relictos de circón (Fig. 4c). Estas fases parecieran resultar del reemplazo pseudomórfico de cristales idiomorfos de ilmenita I intercrecida con biotita, tal como lo sugieren los contornos geométricos hexagonales. En todos los casos, en el grupo de los óxidos de Ti secundarios pseudomórficos, en sectores periféricos de las inclusiones existen parches con propiedades ópticas de rutilo (rutilo II), hecho que sugiere reemplazo centrípeto parcial del rutilo hospedante (rutilo I) hacia las inclusiones. Ninguno de los óxidos de Ti secundarios integrantes de los agregados que rellenan las inclusiones pseudomórficas pudo determinarse vía difracción de rayos X debido a su pequeño tamaño; ópticamente pueden clasificarse como “leucoxeno” y,

dentro de los agregados de “leucoxeno”, algunos cristales podrían corresponder a anatasa.

Composición química del rutilo y minerales asociados

Los análisis con microsonda electrónica en el modo de espectrómetros dispersores de longitudes de onda (WDS) fueron ejecutados en las zonas oscuras y claras que integran el complejo patrón de zonación del rutilo (Cuadros 2 y 3, respectivamente), y en los óxidos de Ti y Fe y filosilicatos de las inclusiones de ilmenita-filosilicato reemplazadas (Cuadros 4 y 5). La distinción entre cuñas y zonas tabulares más brillantes en imágenes de electrones retrodispersados (Figs. 3a, c) responde principalmente a mayores concentraciones de Nb y subordinadamente de otros elementos que re-

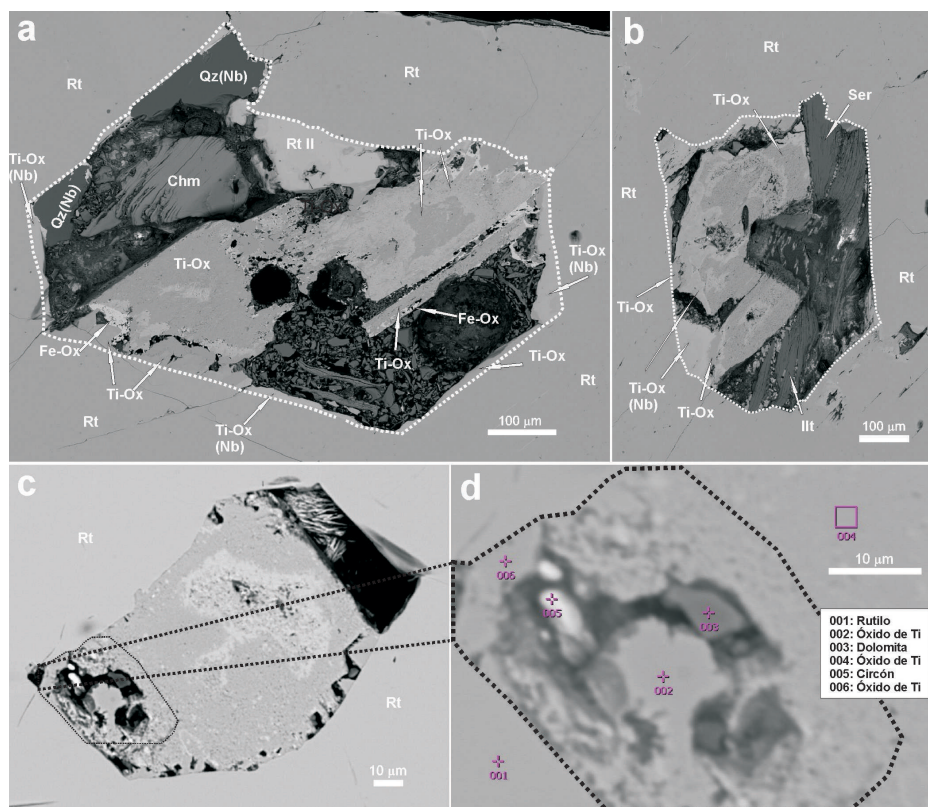


Figura 4. Imágenes de electrones retrodispersados (15 kV) de sección pulida de rutilo de Copalayo (Rt). a) Se observa la inclusión A (Fig. 3a) formada por agregados secundarios productos del reemplazo de fases tempranas (ilmenita I-biotita). Abreviaturas: Chm: chamosita, Fe-Ox: óxido de Fe, a veces con impurezas (Fe, Si, Al, Ti, Ca), interpretado como óxido de Fe de baja temperatura paragenética con Ti-Ox (en algunos puntos, ópticamente responde a hematita), Qz: cuarzo secundario portador de Nb (hasta ~ 0,5% por EDS), Ti-Ox: óxido de Ti, a veces con impurezas (Fe, Al) - sus propiedades ópticas permiten definirlo como un óxido de Ti de baja temperatura ("leucoxeno"), Ti-Ox(Nb): óxido de Ti rico en Nb (hasta 9,8 % de Nb₂O₅) y otros elementos (V-Ta-Hf) - en sectores, ópticamente corresponde a rutilo II que reemplaza periféricamente a la fase temprana incluida; b) Se observa la inclusión B (Fig. 3a), ídem anterior con paragénesis secundaria diferente que refleja ausencia de Fe y Mg (sin chamosita ni Ox-Fe). Abreviaturas: Ill: illita, Ser: muscovita de grano fino, Ti-Ox: óxido de Ti a veces con impurezas de Fe y Al ("leucoxeno"), Ti-Ox (Nb): óxido de Ti rico en Nb >> V-Ta-Hf; c) Se observa la inclusión C de tamaño micrométrico, poligranular en rutilo, a su vez con inclusiones relicicas de circón y productos secundarios: óxidos de Ti ± Al ("leucoxeno") y parche de dolomita; si bien el Mg de la dolomita podría derivar de la descomposición de biotita y/o de la misma ilmenita, el Ca en cambio podría derivar de la ilmenita o posiblemente de alguna otra inclusión portadora de Ca (¿titanita?).

emplazan al Ti (*i.e.*, Ta-V-Fe-W-Hf); la relación Nb-Ti entre zonas oscuras y claras muestra una débil correlación negativa, indicando el aumento del reemplazo del Ti por Nb en las zonas claras (Fig. 5a). Las zonas más oscuras denotan contenidos de Nb₂O₅ y Ta₂O₅ variables de 2,28 a 2,82 y de 0,14 a 0,38 % en peso, respectivamente; las más claras varían entre 2,52 y 3,02 y entre 0,21 y 0,42 % en peso, respectivamente. Las relaciones Nb/Ta se mantienen prácticamente invariables, de 7 a 18,2 en las zonas oscuras y de 7 a 16,6 en las zonas claras. Las mayores concentraciones de Nb-Ta se registran en los óxidos de Ti producto del reemplazo hidrotermal de las inclusiones de ilmenita-filosilicato (Nb₂O₅ = 6,1 a 9,8 % y Ta₂O₅ = 0,55 a 0,94 % en peso; Fig. 5b); la relación Nb/Ta es menos

variable que en rutilo, acotada a valores intermedios (9,9 a 11,4 %).

Los contenidos de V₂O₅ varían entre 0,98 y 1,32 % en peso, indistintamente en zonas oscuras y claras del rutilo, con valores más elevados en las fases secundarias de las inclusiones (leucoxeno = 1,37 a 1,8 % en peso).

Los porcentajes de FeO_T varían poco, entre 0,75 y 1,09 % en zonas oscuras y claras del rutilo; en cambio, el FeO_T aumenta significativamente en los óxidos de Ti secundarios (leucoxeno = 2,1 a 3,3 %), en los que se manifiesta una correlación positiva de la relación Nb₂O₅-FeO_T (Fig. 5c), en concordancia con la asociación paragenética óxido de Fe-óxido de Ti (hematita + leucoxeno). Los óxidos de Ti secundarios (leucoxeno) manifiestan una fuerte corre-

lación negativa entre Ti y la suma de cationes Nb-Fe-V-Ta-W-Hf, especialmente en los tres elementos de mayor concentración (Nb > Fe > V), indicativos de sustitución catiónica del Ti. El contenido de FeO_T fue recalculado según la metodología estequiométrica de Droop (1987), la cual indica que en aproximadamente la mitad de los análisis existe Fe³⁺_{calc} en proporciones muy variables entre 2 y 32 % del hierro total. Las relaciones Ti/Nb vs. Fe²⁺/Fe³⁺, mejor expresadas como TiO₂ vs. Fe₂O₃ (Fig. 5d), muestran que las zonas de un mismo cristal con mayor grado de reemplazo de Ti por otros elementos como Nb-Fe-V-Ta-W-Hf son las que alojan los menores contenidos de Fe³⁺. La presencia de Fe³⁺_{calc} indicaría, según Meinhold (2010), alta fugacidad de oxígeno (*f*O₂) durante el crecimiento de los cristales. Las mayores proporciones de Fe³⁺ se hallan en las zonas de cristales menos reemplazados por los elementos Nb-V-Ta-W-Hf. La intrincada zonación sectorial que responde a variables grados de reemplazo pareciera indicar que, durante el crecimiento del cristal, las condiciones de la *f*O₂ variaron a escala micrométrica, siendo las fugacidades más bajas las que habrían favorecido el reemplazo de Ti por otros elementos, principalmente el Nb (Fig. 5d). Comparativamente, ello concuerda con los datos experimentales de Buddington y Lindsley (1964) quienes observaron que, para una misma temperatura, un aumento de la *f*O₂ implica un aumento del contenido de Fe₂O₃ en ilmenita.

Los contenidos de ZrO₂ en rutilo y en las fases de TiO₂ pseudomórficas son despreciables, mientras que los de HfO₂ varían entre 0,6 y 0,81 % en rutilo, con concentraciones menores en las fases de TiO₂ secundarias (0,47 a 0,65 %). Si bien a través de un espectrómetro dispersor de energía se ha identificado escaso circón como inclusiones dentro de los cristales pseudomorfizados de probable biotita temprana, la ausencia de circón en asociación paragenética con rutilo no ha permitido utilizar el geotermómetro de calibración empírica de Zr en rutilo (*i.e.*, Zack *et al.* 2004).

La distribución de contenidos de W en rutilo no se comporta como la del Nb, pues los valores más elevados se encuentran tanto en zonas oscuras como claras en imágenes de electrones retrodispersados; en ambas zonas, los registros varían entre

CUADRO 2. Microanálisis de rutilo de Copalayo (zona oscura en imágenes de electrones retrodispersados).

% en peso	Rt 1	Rt 7	Rt 8	Rt 11	Rt 12	Rt 14	Rt 17	Rt 18	Rt 19	Rt 22
TiO ₂	94,64	94,27	93,94	94,57	94,26	95,03	94,64	94,44	94,26	94,59
SnO ₂	0,03	0,04	0,03	0,05	0,01	0,01	0,02	0,00	0,05	0,03
SiO ₂	0,01	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
UO ₂	0,06	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,01	n.d.	0,09	n.d.	0,02
ThO ₂	0,00	0,03	n.d.	0,02	n.d.	0,00	0,03	0,04	0,04	n.d.
HfO ₂	0,64	0,73	0,69	0,60	0,81	0,72	0,64	0,65	0,75	0,70
ZrO ₂	0,07	0,02	0,04	0,04	0,06	0,01	0,05	n.d.	0,04	0,01
Cr ₂ O ₃	0,07	0,08	0,07	0,02	0,04	0,03	0,09	0,06	0,07	0,11
V ₂ O ₃	1,23	1,16	1,22	1,05	1,25	1,08	1,25	1,19	0,98	1,09
Al ₂ O ₃	0,35	0,36	0,30	0,33	0,36	0,30	0,23	0,35	0,30	0,31
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,15	0,27	0,00	0,26	0,00	0,23	0,00
FeO	0,76	0,83	0,85	0,70	0,80	0,87	0,86	0,89	0,73	0,85
Nb ₂ O ₅	2,38	2,38	2,82	2,39	2,51	2,44	2,28	2,49	2,66	2,62
Ta ₂ O ₅	0,16	0,25	0,38	0,20	0,14	0,23	0,24	0,26	0,38	0,19
WO ₃	0,14	0,01	0,09	0,07	0,05	n.d.	0,22	0,02	0,03	0,14
MgO	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,01	n.d.	0,03	n.d.	0,04	n.d.
MnO	0,05	n.d.	n.d.	0,05	0,00	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,06
CaO	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,04	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03
Total	100,58	100,15	100,45	100,30	100,62	100,74	100,84	100,46	100,61	100,74
Cationes										
Ti	0,954	0,955	0,950	0,956	0,951	0,956	0,953	0,954	0,953	0,953
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hf	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
V	0,011	0,010	0,011	0,009	0,011	0,010	0,011	0,011	0,009	0,010
Al	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006	0,005	0,004	0,006	0,005	0,005
Fe	0,008	0,009	0,010	0,008	0,008	0,010	0,009	0,010	0,008	0,010
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,000	0,003	0,000	0,003	0,000
Nb	0,014	0,014	0,017	0,015	0,015	0,015	0,014	0,015	0,016	0,016
Ta	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Mn	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Proporción catiónica calculada en base a 2 átomos de oxígeno. Fe²⁺ y Fe³⁺ recalculados a partir de Droop (1987). Abreviaturas: n.d.: no detectado.

CUADRO 3. Microanálisis de rutilo (zona clara en imágenes de electrones retrodispersados).

% en peso	Rt 3	Rt 4	Rt 6	Rt 10	Rt 13	Rt 15	Rt 20	Rt 21	Rt 31
TiO ₂	93,72	93,53	93,76	93,68	93,92	94,48	93,76	93,95	93,42
SnO ₂	0,03	0,01	0,07	n.d.	0,04	0,04	0,00	n.d.	0,04
SiO ₂	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00
UO ₂	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
ThO ₂	0,02	n.d.	0,01	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
HfO ₂	0,66	0,67	0,64	0,67	0,63	0,70	0,65	0,66	0,66
ZrO ₂	0,04	0,04	0,07	0,00	n.d.	0,02	0,05	0,08	n.d.
Cr ₂ O ₃	0,08	0,11	0,09	0,03	0,04	0,06	0,06	n.d.	0,10
V ₂ O ₃	1,32	1,23	1,12	1,11	1,05	1,08	1,18	1,23	1,07
Al ₂ O ₃	0,34	0,40	0,41	0,40	0,33	0,38	0,39	0,32	0,06
Fe ₂ O ₃	0,00	0,06	0,00	0,04	0,00	0,29	0,03	0,00	0,02
FeO	0,85	0,98	0,89	0,96	0,85	0,82	1,06	0,90	0,94
Nb ₂ O ₅	2,69	2,97	3,02	2,94	2,52	2,74	2,90	2,64	2,26
Ta ₂ O ₅	0,30	0,36	0,42	0,36	0,21	0,27	0,38	0,26	0,14
WO ₃	0,03	0,09	0,05	0,05	0,11	0,07	0,19	0,11	0,15
MgO	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,02	0,02	n.d.	n.d.	0,01
MnO	n.d.	0,04	0,00	0,02	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
CaO	0,03	n.d.	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,04
NiO	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,05	n.d.
Total	100,17	100,49	100,59	100,27	99,73	100,95	100,64	100,22	98,96
Cationes									
Ti	0,950	0,947	0,948	0,949	0,955	0,951	0,948	0,952	0,958
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hf	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Cr	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001
V	0,012	0,011	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	0,010
Al	0,005	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,005	0,001
Fe	0,010	0,011	0,010	0,011	0,010	0,008	0,012	0,010	0,011
Fe ⁺³	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000
Nb	0,016	0,018	0,018	0,018	0,015	0,017	0,018	0,016	0,014
Ta	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ni	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000

Proporción catiónica calculada en base a 2 átomos de oxígeno. Fe²⁺ y Fe³⁺ recalculados a partir de Droop (1987). Abreviaturas: n.d.: no detectado.

CUADRO 4. Microanálisis de óxidos secundarios de Ti (leucoxeno) en inclusiones pseudomórficas poligranulares en rutilo de Copalayo.

% en peso	Incl Rt 26	Incl Rt 27	Incl Rt 28	Incl Rt 29	Incl Rt 30
TiO ₂	83,35	83,92	88,49	86,31	87,45
SnO ₂	0,09	0,12	0,03	0,02	0,04
SiO ₂	0,01	0,02	0,02	0,06	0,01
UO ₂	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,03
ThO ₂	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,03
HfO ₂	0,53	0,57	0,65	0,50	0,47
ZrO ₂	0,04	n.d.	n.d.	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,24	0,34	0,19	0,15	0,08
V ₂ O ₃	1,80	1,68	1,37	1,62	1,38
Al ₂ O ₃	0,15	0,10	0,30	0,11	0,27
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,43	0,00	0,32
FeO	3,29	2,62	1,75	2,48	1,87
Nb ₂ O ₅	9,80	8,21	6,26	7,38	6,06
Ta ₂ O ₅	0,94	0,81	0,55	0,75	0,60
WO ₃	0,37	0,19	0,07	0,08	0,23
MgO	0,02	n.d.	0,00	n.d.	0,02
MnO	0,01	n.d.	0,08	n.d.	n.d.
CaO	n.d.	n.d.	0,02	0,05	0,04
NiO	n.d.	0,01	0,04	0,04	0,06
Total	100,64	98,61	100,24	99,58	98,99
Cationes					
Ti	0,870	0,887	0,912	0,899	0,912
Sn	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hf	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002
Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001
V	0,017	0,016	0,012	0,015	0,013
Al	0,003	0,002	0,005	0,002	0,004
Fe	0,038	0,031	0,019	0,029	0,021
Fe ⁺³	0,000	0,000	0,005	0,000	0,004
Nb	0,061	0,052	0,039	0,046	0,038
Ta	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002
W	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001

Proporción catiónica calculada en base a 2 átomos de oxígeno. Fe²⁺ y Fe³⁺ recalculados a partir de Droop (1987). Abreviaturas: n.d.: no detectado.

0 y 1.713 ppm, aunque es notable que los valores más bajos o nulos corresponden a las zonas oscuras (imágenes de electrones retrodispersados). Si se considera el valor de 400 ppm de W como el valor límite confiable de detección instrumental por microsonda electrónica en modo de espectrómetros dispersores de longitudes de onda (WDS, e.g., Meinhold 2010), un 31,6 % de los valores del cuadro 2 serían poco confiables y el rango aceptable variaría entre 428 y 1.713 ppm. Aún dentro de ese rango, la distribución del W es heterogénea, con promedios similares en cada zona (929 y 877 ppm para las zonas oscuras y claras, respectivamente).

Los contenidos de Al en rutilo varían entre 1.196 y 2.154 ppm, con una muestra de 291 ppm (promedio = 1.726 ppm), aunque el 52 % de los valores se hallan por debajo del límite de detección instrumental y los restantes varían entre 6 y 241 ppm.

La mayor parte de los contenidos de U y Th en rutilo son muy bajos, cercanos o por debajo del límite de detección instrumental, lo cual no permite su potencial uso geocronológico U-Pb o termocronológico (U-Th/He, Meinhold 2010).

Tal como ocurre en el cuarzo secundario de las inclusiones pseudomórficas en rutilo, análisis semicuantitativos puntuales y areales mediante EDS en sección pulida, permitieron verificar la presencia de Nb (hasta 0,9 % en peso de Nb₂O₅) y en mucha menor proporción de Ti (hasta 0,2 % en peso de TiO₂ en el cuarzo portador de rutilo, ante la ausencia de otros elementos excepto Si y O).

Los microanálisis contenidos en el cuadro 5 permitieron identificar como chamosita, muscovita (sericita) e illita a los filosilicatos asociados a los óxidos secundarios de Ti y Fe que reemplazan a las inclusiones primarias de ilmenita I-biotita en rutilo I.

DISCUSIÓN

Origen del rutilo

Para diagnosticar la procedencia del bloque de cuarzo con rutilo, dada la ausencia de otros minerales asociados que pudieran servir como indicadores inequívocos de su origen (e.g., pegmatítico), se investigaron antecedentes sobre la existencia de cristales grandes de rutilo alojados en cuarzo.

CUADRO 5. Microanálisis de filosilicatos en inclusiones pseudomórficas poligranulares en rutilo de Copalayo.

% en peso	Chl 1	Chl 2	Chl 8	Chl 9	Ms 3	Ms 5	Ms 10	Ill 4	Ill 7
SiO ₂	21,82	22,16	22,18	21,80	44,42	41,65	46,41	41,60	46,24
TiO ₂	0,15	0,16	0,24	0,12	0,14	0,15	0,75	0,19	0,69
Al ₂ O ₃	24,26	24,67	25,77	25,18	35,36	33,54	35,23	33,55	33,56
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,02	n.d.	0,05	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,02
V ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Nb ₂ O ₅	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,11	n.d.	n.d.	0,06
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.
ZnO	0,04	0,01	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,05	0,04	n.d.
FeO	27,55	28,69	28,24	28,39	1,23	1,19	2,00	1,28	1,98
Fe ₂ O ₃	1,12	1,11	1,23	1,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	0,03	0,00	0,02
MgO	8,74	8,56	8,79	8,47	0,23	0,15	0,82	0,31	1,14
CaO	0,02	n.d.	0,00	n.d.	0,06	0,03	0,04	0,04	0,02
BaO	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,02	0,13
Na ₂ O	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,00	0,08	0,07	0,09
K ₂ O	n.d.	0,07	0,07	n.d.	10,16	9,99	10,12	10,13	10,11
F	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	0,37	n.d.	0,06	0,04	0,02
Cl	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,00	0,01	0,02	0,01	0,03
H ₂ O	10,50	10,74	10,92	10,73	4,15	4,48	4,43	n.c.	n.c.
Li	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,04	0,00	0,00	n.c.	n.c.
Total	94,46	96,18	97,52	95,93	96,36	100,08	98,56	86,83	95,60
Cationes									
Si	4,909	4,915	4,833	4,843	6,165	6,168	6,246	6,086	6,069
Al(IV)	3,091	3,085	3,167	3,157	1,835	1,832	1,754	1,914	1,931
ΣT	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al(VI)	3,379	3,385	3,478	3,458	3,950	3,685	3,590	3,863	3,836
Ti	0,025	0,026	0,039	0,021	0,015	0,075	0,070	0,017	0,021
Cr	0,000	0,004	0,000	0,008	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001
V	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000
Nb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,003	0,007	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
Zn	0,006	0,001	0,000	0,000	0,003	0,005	0,000	0,000	0,004
Fe	5,184	5,320	5,147	5,274	0,142	0,222	0,224	0,146	0,156
Fe ⁺³	0,190	0,185	0,202	0,191	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,007	0,000	0,000	0,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000
Mg	2,932	2,828	2,857	2,804	0,047	0,162	0,229	0,033	0,068
Ca	0,004	0,000	0,000	0,000	0,008	0,005	0,002	0,004	0,005
Ba	0,000	0,000	0,005	0,000	0,001	0,000	0,229	0,000	0,001
Na	0,009	0,000	0,000	0,000	0,008	0,021	0,002	0,000	0,019
K	0,000	0,020	0,020	0,000	1,800	1,715	0,229	1,863	1,885
ΣM	11,736	11,769	11,748	11,763	5,985	5,895	5,902	5,932	6,000
F	0,144	0,000	0,000	0,000	0,162	0,025	0,006	0,000	0,020
Cl	0,000	0,004	0,004	0,000	0,000	0,003	0,006	0,003	0,002
OH	15,841	15,941	15,936	15,945	4,000	3,997	3,994	n.c.	n.c.
Li	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,022	0,000	0,000	n.c.	n.c.

Proporción catiónica calculada en base a 28 átomos de oxígeno en clorita y 22 átomos de oxígeno en muscovita e illita. Li estimado partir de hojas de cálculo disponibles en <http://www.open.ac.uk/earth-research/tindle/AGTWebPages/AGTSoft.html>. Abreviaturas: Chl: clorita, Ill: illita, Ms: muscovita, n.c.: no calculado, n.d.: no detectado.

Meinhold (2010) restringe la ocurrencia de grandes cristales de rutilo (hasta 4 cm y mayores) a algunas pegmatitas graníticas y a venas mineralizadas, citando los antecedentes de Watson (1922), Deer *et al.* (1962) y Černý *et al.* (1999, 2007), y también a venas de cuarzo sinmetamórficas (segregaciones) en facies de eclogitas, haciendo referencia a los trabajos de Franz *et al.* (2001) y Gao *et al.* (2007). Estos y otros trabajos fueron analizados con fines comparativos, considerando datos de yacencia, paragénesis, composición del rutilo y ambiente geotectónico. Watson (1913) describe la presencia de rutilo en venas de cuarzo que cortan a una metacuarcita en Graves Mountain, Georgia, región sur de los Apalaches. Allí el rutilo se presenta en cristales prismáticos con terminaciones piramidales de dimensiones variables (hasta 13 cm de largo y 4 kg de peso); los mayores cristales encontrados en escombreras provendrían de una roca compuesta de agregados de largas “cuchillas” y cristales groseramente columnares de cianita, hematita granular masiva y cuarzo. Watson (1922) también describe cristales de rutilo intercrecidos con ilmenita anhedral primaria e ilmenita producto de reemplazo pseudomórfico de rutilo en venas de cuarzo en esquistos procedentes de Franklin County (Virginia, Estados Unidos); rutilo (6,5 por 1 cm) e ilmenita pseudomórfica aparecen íntimamente asociadas en grupos de cristales con caras prismáticas estriadas carentes de formas terminales, raramente maclados. Intercrecimientos de rutilo con ilmenita y ocasionalmente con biotita son mencionados por Deer *et al.* (1962). Se suma a estas ocurrencias la presencia de cristales idiomorfos de rutilo de hasta 3 cm, en venas de cuarzo hidrotermal que postdatan la mineralización cuprífera del yacimiento estratiforme Musoshi, en la Faja Cuprífera de África Central, Zaire; en estas venas los cristales mayores de rutilo están asociados a hematita especular, biotita, calcita, feldspato potásico y baritina y su origen fue interpretado como hidrotermal de elevada temperatura y salinidad, ligado a metamorfismo (Richards *et al.* 1988).

Las observaciones de campo, si bien no fueron específicamente orientadas hacia la búsqueda de rutilo, no permitieron detectar su presencia en ninguna de las litologías

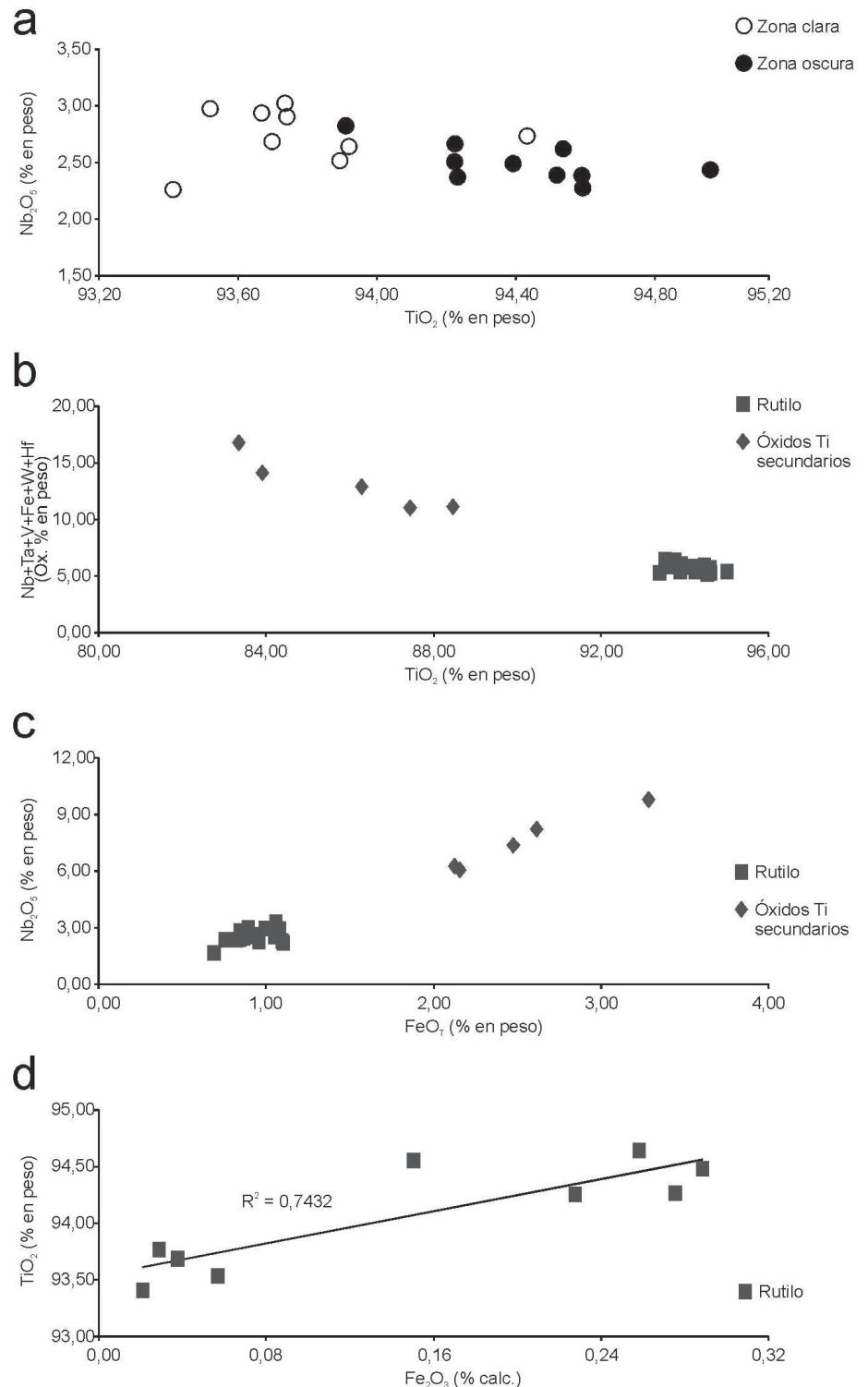


Figura 5. a) Relación Nb vs. Ti en rutilo zonado de Copalayo. Zonas “clara” y “oscura” aluden a la imagen de electrones retrodispersados que denotan mayor o menor enriquecimiento en elementos sustitutos del Ti; b) Relación entre Ti y sus elementos sustitutos en rutilo y en óxidos de Ti secundarios que reemplazan a inclusiones tempranas de ilmenita I-biotita; c) Correlación Nb-Fe₇ que expresa enriquecimiento de Nb y Fe durante el estadio hidrotermal de reemplazo; d) Correlación positiva Ti-Fe³⁺ en rutilo, indicativa de menor grado de reemplazo del Ti por los elementos Nb-Fe-V-Ta-W-Hf a mayor *f*O₂. Abreviatura: Fe₂O₃ (% calc.) fracción de Fe³⁺ calculada del hierro total según el procedimiento de Droop (1987).

circundantes que alimentan la red de drenaje de la zona del hallazgo, particularmente en ninguno de los tipos de venas de cuarzo descriptos, incluyendo las de segregación metamórfica portadoras de silicatos de aluminio, ni en las pegmatitas observadas. Con la información obtenida (paragénesis y mineraloquímica) se intenta delimitar su probable origen en el contexto geológico circundante (segregación metamórfica, pegmatítico o hidrotermal), a partir de antecedentes conocidos.

Segregación metamórfica: La posibilidad del origen del cuarzo por segregación metamórfica fue evaluada, teniendo en cuenta la presencia de segregados de cuarzo portadores de agregados prismáticos gruesos de cianita, andalucita y de haces fibrosos de sillimanita variablemente muscovitizados, reconocidos entre las quebradas de Copalayo y la de Aguas Amargas. Existen varias citas de ocurrencias de venas de cuarzo portadoras de cianita en el mundo (e.g., Read 1933, Corey 1960, Fairburn 1963), cuyos orígenes aluden a las teorías originales de formación de soluciones alúmino-silicatadas por diferenciación metamórfica gobernada por el “principio de solución”, proceso también denominado “secreción endógena” o “fase dispersada” (i.e., Corey 1960 y antecedentes allí citados, Turner y Verhoogen 1963, Widmer y Thompson 2001, Sepahi *et al.* 2004, Allaz *et al.* 2005, Pyka *et al.* 2015, entre otros). Sin embargo, ni en el sector de estudio ni en los afloramientos de la faja aluminosa (oriental) se ha citado la existencia de rutilo como fase accesoria en estos segregados de cuarzo + silicatos de aluminio. En concordancia, la presencia de rutilo en segregados de cuarzo metamórficos es característica de ambientes de alta presión, en facies de eclogitas, (e.g., Franz *et al.* 2001, Gao *et al.* 2007), o de muy alta temperatura (UHT), en granulitas (e.g., Sato y Santosh 2007).

La composición química del rutilo tampoco favorece este origen, teniendo en cuenta que la sumatoria de los elementos Nb-Ta-U-Th, principalmente Nb, es muy elevada comparada con los contenidos totales de Nb en rutilo de derivación metamórfica; aunque rangos similares de contenidos de Nb pueden encontrarse en granulitas félsicas (Meinhold 2010), este grado metamórfico no fue alcanzado en Cordón

Centenario, cuyas litologías metamórficas representan como máximo facies de anfibolita alta (Dominguez *et al.* 2006).

La composición química del rutilo de Copalayo tampoco muestra anomalías de elementos potencialmente indicadores de menas metálicas metamorizadas (e.g., sulfuros volcánicos masivos -VMS-, oro mesotermal), ni de otros yacimientos de Au, Cu, Ni, W y Sn (cf. Clark y Williams Jones 2004).

Pegmatítico: La asociación mineral primaria determinada en la muestra (cuarzo-rutilo-hematita-ilmenita-biotita) es muy diferente a la asociación mineral que caracteriza a las pegmatitas del Cordón Centenario (cuarzo, feldespatos, muscovita, turmalina, berilo, etc.), aún considerando que el cuarzo portador de rutilo fuera parte del núcleo de alguno de estos cuerpos. La mineraloquímica sugiere, por su lado, que si bien las concentraciones de Nb son altas para derivados metamórficos, excepto para algunas granulitas félsicas y metamorfitas no especificadas portadoras de hasta 15 % en peso de Nb (Ramdohr 1980), podrían representar valores encontrados en otros tipos de mineralizaciones, e.g., Sn o W-Sn de origen granítico (e.g., Scott 1988), *stockworks* de Mo o Mo-Cu, carbonatitas y pegmatitas (Clark y Williams Jones 2004 y antecedentes allí citados). Sin embargo, las concentraciones de Nb + Ta en Copalayo son muy bajas comparadas con las de rutilos niobíferos (o tantalíferos) de pegmatitas graníticas de la clase Elementos Raros, que en su mayoría superan el 10 y más del 60 % en peso en la sumatoria de proporciones muy variables de Nb₂O₅ y Ta₂O₅ (e.g., Černý *et al.* 1981, 1999, 2007, Scott 1988, Klementová y Rieder 2004, Carruzzo *et al.* 2006, Beurlen *et al.* 2007, Galliski *et al.* 2016).

Las relaciones Nb/Ta altamente variables (> 11 hasta ~30) y la elevada relación Fe/Mn (> 15, con varios análisis con Mn no detectable) satisfacen algunas de las reglas composicionales ya establecidas por Černý *et al.* (1981) para rutilos pegmatíticos de varias partes del mundo. En igual sentido, los contenidos anómalos de W, aunque bajos, podrían significar un vínculo con sistemas granítico-pegmatíticos (e.g., Graham y Morris 1973, Okrusch *et al.* 2003, Černý *et al.* 2007). Rutilo enriquecido en Nb y Ta (7,15 % en peso de Nb₂O₅ y 1,88

% en peso de Ta₂O₅), con elevadas concentraciones de W y Sn (0,72 % en peso de WO₃, 1,72 % en peso de SnO₂) se encuentra en el yacimiento de W-Sn Pilok, en Tailandia, de tipo “hospedado por granito o granito-pegmatita” (Clark y Williams Jones 2004).

Hidrotermal (vena mineralizada): Ramdohr (1980) observó que el rutilo era raro en venas hidrotermales, salvo en algunas venas de cuarzo-oro, y que su formación era frecuente en las rocas encajonantes a partir de la alteración de ilmenita y otras fases. Udubassa (1982) describe rutilo de origen hidrotermal de baja temperatura en venas de cuarzo-oro del yacimiento Barza-Carpen, Rumania, confirmando las observaciones de Ramdohr (1980). Actualmente son numerosos los trabajos que prueban el origen hidrotermal del rutilo, aunque, prácticamente en todos los casos, se origina por interacción fluido-roca entre soluciones hidrotermales y especies portadoras de Ti residentes en las litologías protolíticas (ilmenita, magnetita titanífera, titanita, biotita, anfíboles y otros, e.g., Schandl *et al.* 1990, Force *et al.* 1996, Rabbia y Hernández 2012).

La asociación mineral primaria determinada en este estudio es similar, en parte, a las descritas por Watson (1913, 1922) y Deer *et al.* (1962). La asociación dominante rutilo-hematita (especularita) en cuarzo, también permitiría establecer cierta analogía con el rutilo hidrotermal descrito por Richards *et al.* (1988); lamentablemente, de ninguna de esas localidades se dan a conocer datos composicionales de elementos menores o trazas.

Los contenidos de elementos traza en el rutilo de Copalayo también podrían derivar de fluidos hidrotermales, particularmente V y W. Sectores con rutilos enriquecidos en V-Fe-W-Sb y otros ricos en Nb-Ta (con W y Fe subordinados) son característicos de diferentes zonas del yacimiento aurífero Big Bell, en Australia Occidental, alojado en metamorfitas de grado alto y de probable génesis hidrotermal pre metamórfica; rutilos de composiciones comparables a los enriquecidos en V-Fe-W-Sb de Big Bell se han encontrado solamente en el yacimiento de Au Hemlo, en Canadá (Scott y Radford 2007). Scott (2005) señala que rutilos enriquecidos en V y subordinadamente en Nb, Fe y W, preferen-

temente con zonación, son indicadores de la zona de alteración potásica y mineralización de Cu en el pórfido cuprífero de Northparkes, New South Wales, Australia. Rutilo rico en W, anómalo en Nb, es un accesorio importante de las vetas auríferas portadoras de W en Kori Kollo, Bolivia (Rice *et al.* 1998). El complejo patrón de zonación de crecimiento del rutilo de Copalayo, evidenciado texturalmente por su enriquecimiento en Nb ($\pm V \pm Ta \pm W$) por reemplazo del Ti, se asemeja a las complejas texturas de zonación de crecimiento del rutilo wolframífero de Kori Kollo; estas texturas, así como la fuente de W, son interpretadas por los autores como hidrotermales someras en sistema abierto, causadas por cambios en el quimismo del fluido y/o bruscos cambios de presión o temperatura (Rice *et al.* 1998). Rutilos hidrotermales con contenidos distintivos de Fe, Sn, Nb, Ta y W se asocian a granitos greisenizados y a greisen vetiforme en el distrito minero de Sn-W de Mazán, en La Rioja, Argentina (Fernández *et al.* 2005). Además del notable enriquecimiento en V del rutilo de Copalayo (~1 a 1,3 % en peso de V_2O_5), otra evidencia que favorece su origen hidrotermal es la disminución de la relación Fe^{2+}/Fe^{3+}_{calc} con el aumento de la sustitución del Ti, manifestadas en la intrincada zonación sectorial micrométrica, hecho que sugiere fluctuaciones de la fO_2 durante la cristalización. En igual sentido, la compleja zonación química, fuera sectorial, oscilatoria o en parches, que se repite en numerosas ocurrencias mundiales, es generalmente indicativa de un incremento o de variaciones bruscas de la actividad fluida (cambios en el grado de saturación de H_2O), de difusión química controlada en el frente de crecimiento de los cristales (diferentes tasas de difusión del Ti, Fe, Mn, Nb, Ta, Sn y W), de cambios en el quimismo del fluido o de variaciones de temperatura y presión, todos fenómenos comunes en sistemas hidrotermales (Shore y Fowler 1996, Rice *et al.* 1998, Scott 2005, Carruzzo *et al.* 2006).

CONCLUSIONES

El rutilo del Cordón Centenario se presenta en cristales centimétricos asociados a

pseudomorfos de goethita según hematita, ambos incluidos en un bloque de cuarzo escasamente transportado en la quebrada de Copalayo, Puna Austral.

El rutilo (rutilo I) presenta inclusiones hexagonales de una fase más temprana de la cual no se han preservado relictos, pero que a juzgar por el agregado de especies secundarias que la han reemplazado pseudomórficamente (chamosita-sericita-illita-cuarzo-hematita-rutilo II-"leucoxeno"-dolomita) y circón relicto incluido, se trataría de ilmenita I intercrecida con biotita. La presencia de inclusiones de biotita parcialmente reemplazadas por muscovita en algunos sectores periféricos de los cristales de rutilo, y entre estos y el cuarzo hospedante, sustentan la cristalización temprana de biotita.

El rutilo I se presenta con intrincada zonación, con sectores más enriquecidos en elementos que reemplazan al Ti en el siguiente orden: Nb >> V > Fe > Hf > Ta > W; la relación Fe^{2+}/Fe^{3+}_{calc} disminuye con el aumento de grado de reemplazo del Ti, sugiriendo variabilidad de las condiciones de la fO_2 durante la cristalización. Los contenidos de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 varían entre ~ 2,3 y 3 %, y entre 0,15 y 0,4 % en peso, respectivamente, y la relación Nb/Ta varía entre 7 y ~18. Las mayores concentraciones de Nb y Ta se registran en los óxidos de Ti producto del reemplazo hidrotermal de menor temperatura en las inclusiones de ilmenita I-biotita ($Nb_2O_5 = 6,1$ a $9,8$ % y $Ta_2O_5 = 0,55$ a $0,94$ % en peso), aunque el orden proporcional de reemplazo difiere del rutilo (Nb >> Fe >> V > Ta > Hf > W); la correlación negativa de estos elementos vs. Ti indica un notable enriquecimiento de ellos y reemplazo del Ti durante un estadio hidrotermal de menor temperatura; además, la buena correlación positiva Nb-Fe sugiere un aumento de la disponibilidad de Fe durante la etapa de reemplazo pseudomórfico de ilmenita I-biotita. El fluido formador de rutilo debió interactuar con las inclusiones tempranas de ilmenita I-biotita para generar los agregados pseudomórficos hidrotermales, inicialmente como rutilo II a partir de la periferia de las inclusiones, y a menor temperatura como "leucoxeno". Las elevadas proporciones de Nb en los óxidos de Ti secundarios que reemplazan a las inclusiones de ilmenita I-biotita (hasta 4 veces más que los rutilos primarios),

probablemente reflejen una mayor concentración inicial de ese elemento en la fase precursora (*i.e.*, ilmenita niobífera), considerando la baja movilidad del Nb (y Ta) en la mayor parte de los sistemas no magmáticos (*e.g.*, Clark y Williams Jones 2004). La asociación mineralógica primaria (rutilo I-hematita-ilmenita I-biotita-cuarzo \pm circón) y su ocurrencia groseramente planar en el cuarzo indicarían una génesis hidrotermal; también la compleja zonación composicional producto del reemplazo del Ti y la variación de la fO_2 sustentan su cristalización a partir de un fluido hidrotermal. Las elevadas concentraciones de V y los anómalos porcentajes de W también son comunes en sistemas hidrotermales, mientras que los contenidos de Nb podrían ser propios de varias otras litologías y mineralizaciones, incluyendo venas hidrotermales mineralizadas. Potenciales hallazgos de rutilo en cuarzo *in situ*, no sólo ayudarían a dilucidar su génesis sino que también generarían nuevas posibilidades de estudio del basamento de la Puna Austral.

AGRADECIMIENTOS

Las actividades analíticas fueron financiadas con subsidios de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (Res. N° 313/16 y 113/17) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP 112 201201 00298 CO, titular M.A. Galliski). Valoramos los comentarios aportados por M.A. Galliski. Se agradece a Andy Tindle (*Open Free University*) por facilitar el uso libre de hojas Excel para la verificación del cálculo de la fórmula estructural de clorita y micas blancas. También se agradece a Fernando Castro (técnico minero, Mendoza) quien participó del hallazgo de la muestra. Las observaciones y sugerencias de dos árbitros anónimos permitieron mejorar sustancialmente esta contribución.

REFERENCIAS

Aceñolaza, F.G. 1973. El Ordovícico de la Puna Salto-Catamarqueña. Consideraciones sobre su importancia en la interpretación del desarrollo de la cuenca eo-paleozoica del noroeste argentino. 5° Congreso Geológico Argentino, Actas 4: 3-18, Buenos Aires.

- Aceñolaza, F.G., Toselli, A.J. y González, O. 1976. Geología de la región comprendida entre el salar de Hombre Muerto y Antofagasta de la Sierra, provincia de Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 31: 127-136.
- Allaz, J., Maeder, X., Vannay, J-C. y Steck, A. 2005. Formation of aluminosilicate-bearing quartz veins in the Simano nappe (Central Alps): structural, thermobarometric and oxygen isotope constraints. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 85: 191-214.
- Armstrong, J.T. 1995. CITZAF: a package of correction programs for the quantitative electron microbeam X-ray-analysis of thick polished materials, thin films, and particles. *Microbeam Analysis* 4: 177-200.
- Beurlen, H., Barreto, S.B., Silva, D., Wirth, R. y Olivier, P. 2007. Titanian ixiolite – niobian rutile intergrowths from the Borborema pegmatitic province, northeastern Brazil. *The Canadian Mineralogist* 45: 1367-1387.
- Blasco, G., Zappettini, E.O. y Hong, F. 1996. Hoja Geológica San Antonio de los Cobres 2566-I, provincias de Jujuy y Salta, República Argentina. Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina, 1:250.000. Dirección Nacional del Servicio Geológico, Boletín 217, 126 p., Buenos Aires.
- Buddington, A.F. y Lindsley, D.H. 1964. Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. *Journal of Petrology* 5: 310-357.
- Carruzzo, S., Clarke, D.B. y Pelrine, K.M. 2006. Texture, composition, and origin of rutile in the South Mountain Batholith, Nova Scotia. *The Canadian Mineralogist* 44: 715-729.
- Černý, P., Paul, B.J., Hawthorne, F.C. y Chapman, R. 1981. A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the Huron claim pegmatite, southeastern Manitoba. *Canadian Mineralogist* 19: 541-548.
- Černý, P., Chapman, R., Simmons, W.B. y Chackowsky, L.E. 1999. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *American Mineralogist* 84: 754-763.
- Černý, P., Novák, M., Chapman, R. y Ferreira, K.J. 2007. Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe²⁺-rich phases. *Journal of Geosciences* 52: 143-159.
- Clark, J.R. y Williams-Jones, A.E. 2004. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. *Rapport Final, Sous-projet SC2, DIVEX*, 17 p., Montreal.
- Corey, A.F. 1960. Kyanite occurrences in the Petaca District, Rio Arriba County, New Mexico. *State Bureau of Mines and Mineral Resources, New Mexico Institute of Mining & Technology, Bulletin* 47, 70 p., New Mexico.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. 1962. *Rock-forming minerals. Volume 5. Non silicates.* Wiley, 371 p., New York.
- Dominguez, R.F., Becchio, R., Martino, R., Viramonte, J.G. y Pimentel, M. 2006. El basamento ígneo-metamórfico del borde occidental del salar Centenario. *Petrografía y estructura. Puna Austral. Salta. Revista de la Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial* 6: 161-168.
- Droop, G.T.R. 1987. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine* 51: 431-435.
- Fairburn, W.A. 1963. *Geology of the North Macakos-Thika Area.* Government of Kenya, Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Kenya Report 59: 43 p.
- Fernández, R.R., Schalamuk, I.B.A. y Omenetto, P. 2005. Composición del rutilo como indicador de las condiciones de formación del *greisen* del distrito Mazán (Sn-W), provincia de La Rioja. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60: 259-267.
- Force, E.R., Richards, R.P., Scott, K.M., Valentine, P.C. y Fishman, N.S. 1996. Mineral intergrowths replaced by "elbow-twinned" rutile in altered rocks. *Canadian Mineralogist* 34: 605-614.
- Franz, L., Romer, R.L., Klemd, R., Schmid, R., Oberhänsli, R., Wagner, T. y Dong, S. 2001. Eclogite-facies quartz veins within metabasites of the Dabie Shan (eastern China): pressure-temperature-time-deformation path, composition of the fluid phase and fluid flow during exhumation of high-pressure rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141: 322-346.
- Galliski, M.A. 1994. La Provincia Pegmatítica Pampeana. I: Tipología y distribución de sus distritos económicos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 49: 99-112.
- Galliski, M.A. 1996. Las pegmatitas mineralizadas de las Sierras Pampeanas. *IANIGLA 1973-2002, Petrología y Geoquímica*: 243-247, Mendoza.
- Galliski, M.A. 2009. The Pampean Pegmatite Province, Argentina: A review. *Estudios Geológicos* 19: 30-34, Recife.
- Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F., Černý, P. y Lira, R. 2016. Complex Nb-Ta-Ti-Sn oxide mineral intergrowths in the La Calandria pegmatite, Cañada del Puerto, Córdoba, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 54: 899-916.
- Gao, J., John, T., Klemd, R. y Xiong, X. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 4974-4996.
- Graham, J. y Morris, R.C. 1973. Tungsten- and antimony-substituted rutile. *Mineralogical Magazine* 39: 470-473.
- Hayase, K. y Prozzi, C. 1968. Génesis de los yacimientos de sillimanita de Tacuil (Salta) - Parte I. 3º Jornadas Geológicas Argentinas, *Actas* 2: 151-171, Buenos Aires.
- Hayase, K. y Prozzi, C. 1970. Génesis de los yacimientos de sillimanita de Tacuil en el departamento Molinos, provincia de Salta. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 25: 45-62.
- Klementová, M. y Rieder, M. 2004. Exsolution in niobian rutile from the pegmatite deposit at Greenbushes, Australia. *The Canadian Mineralogist* 42: 1859-1870.
- Luvizotto, G.L., Zack, T., Meyer, H.P., Ludwig, T., Triebold, S., Kronz, A., Munker, C., Stockli, D.F., Prowatke, S., Klemme, S., Jacob, D.E. y von Eynatten, H. 2009. Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis. *Chemical Geology* 261: 346-369.
- Meinhold, G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews* 102: 1-28.
- Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D. y Reischmann, T. 2008. Rutile chemistry and thermometry as provenance indicator: An example from Chios Island, Greece. *Sedimentary Geology* 203: 98-111.
- Mercado, R. 1998. Geología del prospecto Centenario, departamento Los Andes, provincia de Salta. Tesis Profesional, Escuela de Geología, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta (inédita), 102 p., Salta.
- Mon, R. y Hongn, F.D. 1988. El corrimiento del borde occidental del cratógeno central en la Puna. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 43: 338-342.
- Okrusch, M., Hock, R., Schüssler, U., Brummer,

- A., Baier, M. y Theisinger, H. 2003. Inter-grown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: an electron microprobe and Rietveld study. *American Mineralogist* 88: 986-995.
- Pyka, P., Gawęda, A., Szopa, K., Müller, A. y Sikorska, M. 2015. Petrogenesis of kyanite-quartz segregations in mica schists of the Western Tatra Mountains (Slovakia). *Mineralogia (ex Mineralogia Polonica)* 45: 99-120.
- Rabbia, O.M. y Hernández, L.B. 2012. Mineral chemistry and potential applications of natural-multi-doped hydrothermal rutile from porphyry copper deposits. En: It-Meng (Jim) Low (ed.), *Rutile: Properties, Synthesis and Applications*: 209-228.
- Ramdohr, P. 1980. The ore minerals and their intergrowths. Volumen 2, 2ª edición, Pergamon Press, 1207 p., New York.
- Read, H.H. 1933. On quartz-kyanite-rocks in Unst, Shetland Islands, and their bearing on metamorphic differentiation. *The Mineralogical Magazine* 23: 317-328.
- Rice, C.M., Darke, K.E., Still, J.W. y Lachowski, E.E. 1998. Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine, Bolivia. *Mineralogical Magazine* 62: 421-429.
- Richards, J.P., Krogh, T.E. y Spooner, E.T.C. 1988. Fluid inclusion characteristics and U-Pb rutile age of late hydrothermal alteration and veining at the Musoshi Stratiform Copper Deposit, Central African Copper Belt, Zaire. *Economic Geology* 83: 118-139.
- Sato, K. y Santosh, M. 2007. Titanium in quartz as a record of ultrahigh-temperature metamorphism: the granulites of Karur, southern India. *Mineralogical Magazine* 71: 143-154.
- Schandi, E.S., Davis, D.W. y Krogh, T.E. 1990. Are the alteration halos of massive sulfide deposits syngenetic? Evidence from U-Pb dating of hydrothermal rutile at the Kidd volcanic center, Abitibi subprovince, Canada. *Geology*: 505-508.
- Scott, K.M. 1988. Phyllosilicate and rutile compositions as indicators of Sn specialization in some southeastern Australian granites. *Mineralium Deposita* 23: 159-165.
- Scott, K.M. 2005. Rutile geochemistry as a guide to porphyry Cu-Au mineralization, Northparkes, New South Wales, Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5: 247-253.
- Scott, K.M. y Radford, N.W. 2007. Rutile compositions at the Big Bell Au deposit as a guide for Exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 7: 353-361.
- Sepahi, A.A., Whitney, D.L. y Baharifar, A.A. 2004. Petrogenesis of andalusite-kyanite-sillimanite veins and host rocks, Sanandaj-Sirjan metamorphic belt, Hamadan, Iran. *Journal of Metamorphic Geology* 22: 119-134.
- Shore, M. y Fowler, A.D. 1996. Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *The Canadian Mineralogist* 34: 111-1126.
- Soboleva, N.V. y Yefimova, E.S. 2000. Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *International Geology Review* 42: 758-767.
- Sureda, R.J., Galliski, M.A., Argañaraz, P. y Daroca, J. 1986. Aspectos metalogénicos del Noroeste Argentino (Provincias de Salta y Jujuy). *Capricornio* 1: 39-95.
- Suzaño, N.O., Becchio, R.A., Sola, A., Arnosio, M. y Nieves, A.I. 2015. Geología del prospecto Vicuña Muerta: emplazamiento múltiple y control estructural de cuerpos subvolcánicos miocenos en el borde oriental de la Puna Austral, Salta. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 72: 519-541.
- Triebold, S., von Eynatten, H., Luvizotto, G.L. y Zack, T. 2007. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: an example from the Erzgebirge, Germany. *Chemical Geology* 244: 421-436.
- Turner, J.C.M. 1964. Descripción Geológica de la Hoja 7c - Nevado de Cachi (Provincia de Salta). Carta geológico-económica de la República Argentina, escala 1:200.000. Dirección Nacional de Geología y Minería, Boletín 99, 78 p., Buenos Aires.
- Turner, F.J. y Verhoogen, J. 1963. *Petrología Ígnea y Metamórfica*. Ediciones Omega, S.A., 726 p., Barcelona.
- Udubassa, G. 1982. Rutile of postmagmatic mineral formation. En: G.C. Amstutz, A. El Goresy, G. Frenzel, C. Kluth, G. Moh, A. Wauschkuhn y R.A. Zimmermann (eds.), *Ore Genesis - The State of the Art*. Special Publication No. 2 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits: 784-794.
- Viramonte, J.G., Sureda, R.J. y Raskovsky, M. 1979. Rocas metamórficas de alto grado al oeste del salar Centenario, Puna Salteña, República Argentina. 6º Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 191-206, Buenos Aires.
- Watson, T.L. 1913. The rutile deposits of the Eastern United States. *United States Geological Survey Bulletin, Contributions to Economic Geology Series* 1: 385-412, Washington D.C.
- Watson, T.L. 1922. Rutile-ilmenite intergrowths. *The American Mineralogist* 7: 185-188.
- Widmer, T. y Thompson, A. B. 2001. Local origin of high pressure vein material in eclogite facies rocks of the Zermatt-Saas Zone, Switzerland. *American Journal of Science* 301: 627-656.
- Williams, S.A. y Cesbron, F.P. 1977. Rutile and apatite: useful prospecting guides for porphyry copper deposits. *Mineralogical Magazine* 41: 288-292.
- Zack, T., Moraes, R. y Kronz, A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148: 471-488.

Recibido: 11 de noviembre, 2017
Aceptado: 22 de marzo, 2018