

# PARAGÉNESIS MINERAL DEL DEPÓSITO EPITERMAL DE Au QUEBRADA DEL DIABLO LOWER WEST, SAN JUAN

María Celeste D'ANNUNZIO<sup>1</sup>, Nora RUBINSTEIN<sup>2</sup>, Anabel GÓMEZ<sup>2</sup> y Laura B. HERNÁNDEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INGEOSUR- CONICET- Universidad Nacional del Sur- Departamento de Geología, Bahía Blanca. E-mail: celeste.dannunzio@gmail.com

<sup>2</sup> IGEBA, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

<sup>3</sup> Instituto GEA, Universidad de Concepción, Chile.

## RESUMEN

El Distrito Minero Gualcamayo (68°38'26,11"O; 29°43'32,42"S) ubicado en la Precordillera Central, incluye el yacimiento de oro diseminado en brechas calcáreas Quebrada del Diablo Main, actualmente en explotación, el *skarn* polimetálico Amelia Inés-Magdalena y la mineralización de oro diseminado en brechas tectónicas Quebrada del Diablo *Lower West*. Estudios petro-mineralógicos complementados con análisis de química mineral llevados a cabo en el cuerpo mineralizado Quebrada del Diablo *Lower West* permitieron determinar la paragénesis de mena y la evolución témporo-espacial del sistema hidrotermal que dio origen a este depósito. El estudio de las asociaciones minerales que lo forman permitió establecer dos pulsos mineralizantes. El primer pulso mineralizante está formado por calcita, cuarzo, pirita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita y scheelita, galena y sorbiyita como inclusiones en pirita. La pirita es reemplazada por marcasita y la calcopirita por covelina. En la paragénesis de mena el Au fue reconocido como inclusiones en esfalerita. Está caracterizado por condiciones de sulfuración intermedia y pH neutro a alcalino. El primer pulso mineralizante está brechado y cortado por venillas de calcita estéril (calcita II) caracterizadas por temperaturas de 335 ° a 203,4 °C y salinidad promedio de 1,5, sobre las que fueron determinados fenómenos de dilución y enfriamiento. El segundo pulso se caracteriza por un aumento en la actividad del As y del S, alcanzando condiciones de sulfuración intermedia a altas en un pH neutro a alcalino.

**Palabras clave:** *Mineralogía de mena, evolución del sistema hidrotermal, minerales que contienen Au, Distrito Minero Gualcamayo, Precordillera Central*

## ABSTRACT

*Ore paragenesis of the Quebrada del Diablo Lower West gold epithermal deposit, San Juan*

The Gualcamayo mining district (68°38'26.11"W; 29°43'32.42"S) is located in the Central Precordillera, and include the Quebrada del Diablo Main disseminated gold deposit, currently in operation; the Amelia Inés- Magdalena polymetallic skarn deposit, and the Quebrada del Diablo Lower West disseminated deposit hosted in tectonic breccias. Petrographic studies and mineral chemical analysis carried out in the Quebrada del Diablo Lower West ore deposit allowed to determine the ore paragenesis and the evolution of the hydrothermal system. Two mineralization stages have been identified. The first mineralizing pulse consists of calcite, quartz, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, arsenopyrite and scheelite, galena and sorbiyite as inclusions in pyrite. Pyrite is replaced by marcasite and chalcopyrite by covellite. In this paragenesis Au was recognized as inclusions in sphalerite. This pulse is characterized by intermediate sulphidation states and neutral to alkaline pH. The first pulse is cut by veins of calcite (calcite II) characterized by temperatures of 335 ° to 203.4 °C and salinity of 1.5, on which the dilution and cooling phenomena were fixed. The second pulse is characterized by an increase in the activity of As and S, reaching intermediate to high sulfidation states at neutral to alkaline pH.

**Keywords:** *Ore mineralogy, hydrothermal system evolution, Au bearing minerals, Gualcamayo mining district, Central Precordillera*

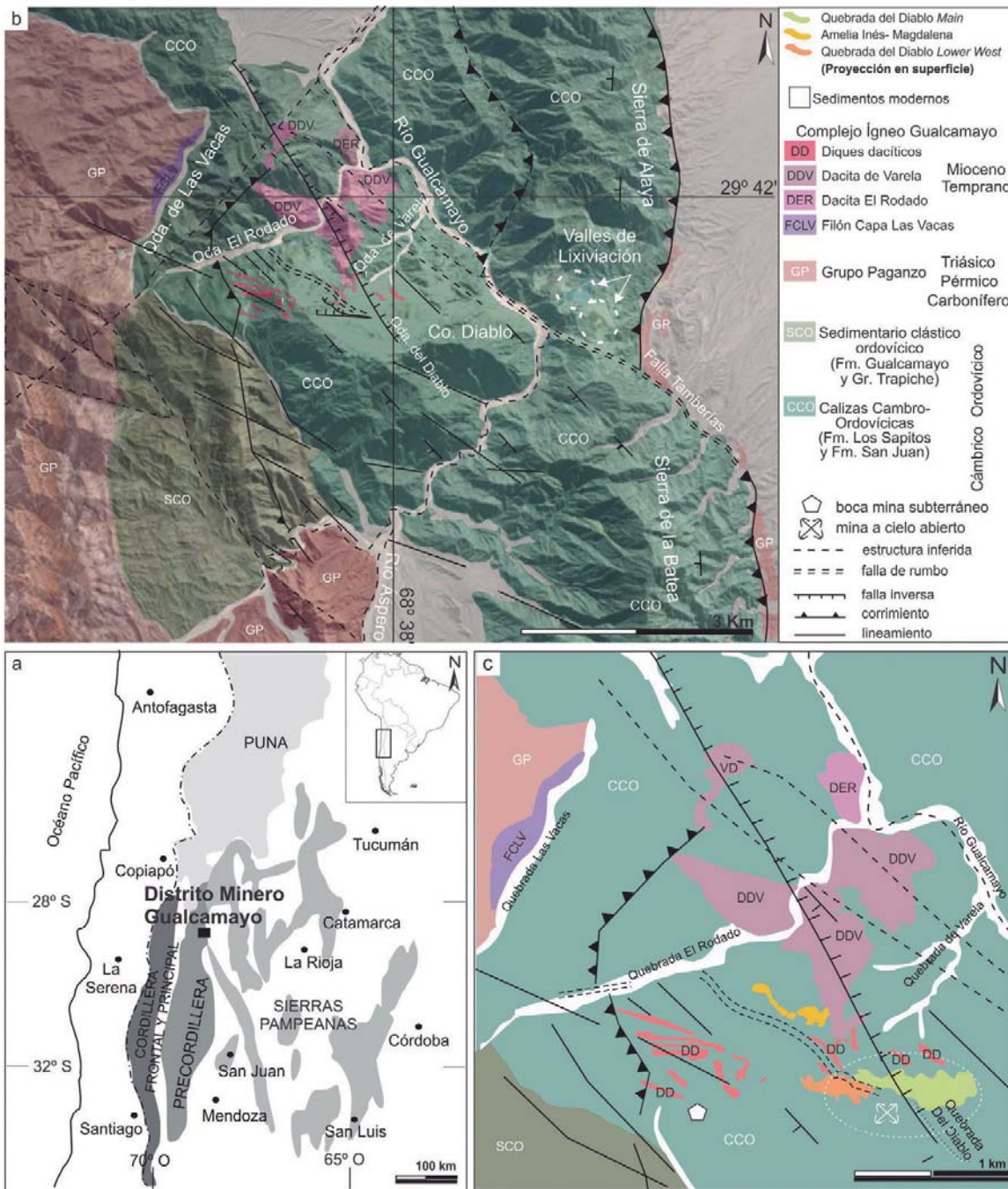
## INTRODUCCIÓN

El Distrito Minero Gualcamayo (68°38'26,11"O; 29°43'32,42"S) se ubica a 270 km al norte de la ciudad de San Juan, en el departamento de Jáchal y dentro de la Precordillera Central (Fig. 1). En este sector de la Precordillera afloran rocas carbonáticas y clásticas marinas de edad

cámbrica a ordovícica, sedimentitas continentales y marinas de edad carbonífera-pérmica, y volcanitas miocenas.

La importancia regional del Distrito Minero Gualcamayo, radica en el total de recursos de Au (medidos + inferidos) que alcanzan 119.240.000 t con una Ley media de 1,16 g/t, lo cual equivale a 4.451.000 oz (Yamana Gold 2015).

El distrito incluye tres depósitos minerales: Quebrada del Diablo (QDD) *Main*, Amelia Inés-Magdalena (AIM) y Quebrada del Diablo (QDD) *Lower West*. Los primeros trabajos realizados por Minas Argentinas S.A. (Lynch *et al.* 2000) revelaron en el área de Quebrada del Diablo (Fig. 1) un importante sistema con mineralización de oro diseminado en bre-



**Figura 1:** Ubicación y geología del área de estudio.

chas carbonáticas, producto de fenómenos de disolución y colapso (Bruno 2002, 2004). La mineralización de este cuerpo, que denominaron QDD *Main*, está compuesta por oro, pirita, pirita arsenical, cinabrio, marcasita, rejalgar, calcopirita, esfalerita, oropimente, galena y pirrotina en ganga de calcita, baritina y cuarzo (Bruno 2002). QDD *Main* se encuentra actualmente en explotación y constituye el primer depósito de tipo Carlin identifica-

do en Argentina (Bruno 2002). La cantidad total de material a remover durante la explotación minera, incluyendo el destape del yacimiento, es de aproximadamente 235 millones de toneladas (Mt), de las cuales 180 Mt corresponderán a roca estéril y 55 Mt a mineral. La mina a cielo abierto es explotada a una tasa de producción de 16.000 t/día de mineral. AIM corresponde a un depósito de hierro, molibdeno, cobre, zinc, plomo y oro, asociado

a *skarns* magnesianos (Logan 1999). Los mismos se forman en el contacto de los cuerpos ígneos miocenos del Complejo Ígneo Gualcamayo y las calizas de edad cámbrica a ordovícica. Se considera para QDD *Main* y AIM leyes medias de 1,49 g/t Au con una ley de corte de 0,32 g/t Au para QDD *Main* y de 0,52 g/t Au para AIM (Yamana Gold 2015). QDD *Lower West* es un cuerpo no aflorante localizado entre 500 y 600 m de profundidad

(Soechting *et al.* 2009). Aquí, la mineralización de Au se presenta diseminada en brechas tectónicas (D'Annunzio y Rubinstein 2013), en bolsones superpuestos a la mineralización de *skarn* de AIM y como venillas sinuosas que cortan las rocas de caja. Las leyes medias de Au de este cuerpo mineralizado son de 2,85 g/tn (Soechting *et al.* 2009).

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la distribución de Au en relación a las fases minerales presentes a partir de estudios petro- calcográficos complementados con análisis de química mineral.

## MARCO GEOLÓGICO

En el área del Distrito Minero Gualcamayo las rocas aflorantes más antiguas corresponden a la Formación Los Sapitos, de edad cámbrica inferior, y a la Formación San Juan, de edad ordovícica inferior a media (Furque 1963, Hünicken y Pensa 1981, Cañas 1985, Cañas 1988, Herrera y Benedetto 1991, Albanesi *et al.* 1998). Ambas constituyen una potente secuencia de rocas calcáreas sin base aflorante con marcada estratificación e intenso plegamiento y fracturación. Sobreyace la Formación Gualcamayo, de edad ordovícica inferior a media (Astini 1994b), compuesta por una sucesión de pelitas negras. El Ordovícico Superior está representado por potentes depósitos de ambiente deltaico del Grupo Trapiche (Furque 1963, Astini 1994a, 1998).

En discordancia yace una secuencia sedimentaria compuesta por bancos de areniscas gruesas intercaladas con lutitas carbonosas, bancos conglomerádicos y areniscas que se correlaciona con la Supersecuencia Guandacol de edad carbonífera (Castro 1990, Furque 1963). Se reconocen además areniscas con intercalaciones de niveles sabulíticos asignadas a la Supersecuencia Tupe de edad carbonífera tardía (Castro 1990, Furque 1963). Continúan arcosas con arcillitas, lutitas y lentes de arcillitas carbonosas pertenecientes a la Supersecuencia Patquía de edad pérmica (Castro 1990, Furque 1963). Intruyendo a la secuencia paleozoica se

encuentra el Complejo Ígneo Gualcamayo, constituido por la Dacita de Varela, la Dacita El Rodado, el Filón Capa Las Vacas y diques dacíticos de edad miocena (~ 9 Ma, Fig. 1, Simon *et al.* 2001, Bruno 2005, D'Annunzio y Rubinstein 2014)

## METODOLOGÍA

Se estudiaron treinta cortes petro-calcográficos a partir de los cuales fueron establecidas las paragénesis minerales. Se seleccionaron dos muestras representativas del primer pulso mineralizante para estudios de microsonda electrónica (EMPA) y *Scanning Electron Microscopy* con *X-ray microanalysis* (SEM/EDS). Asimismo, se seleccionaron cuatro muestras representativas del segundo pulso mineralizante que se analizaron con SEM/EDS y *Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy* (QEMSCAN).

La composición cuantitativa de pirritas y esfalerita del primer pulso, fue determinada mediante una microsonda Cameca SX-100, en el CEP SAR (*Research Centre for Physical and Environmental Science*) de la *Open University* (UK). Las condiciones analíticas utilizadas fueron: voltaje de aceleración de 20 kV, corriente de 20 nA, un diámetro del haz de electrones de 10  $\mu\text{m}$  y los siguientes tiempos de análisis (segundos): S: 5; Fe: 4; Au: 4; As: 2; Ag: 6; Cu: 20; Pb: 40; Zn: 10; Hg: 20; Sb: 40; Bi: 6. Los límites de detección se muestran en el Cuadro 1.

La determinación de la abundancia cuantitativa de minerales (análisis modal) fue realizada mediante QEMSCAN en el Instituto GEA, de la Universidad de Concepción, Chile. Esta técnica se basa en la identificación de fases/minerales a través de la combinación de imágenes de electrones retrodispersados y espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS), captados punto a punto sobre una malla de muestreo en la superficie de una muestra. El microscopio electrónico de barrido es de marca Tescan, provisto de cuatro detectores Xflash Bruker N2L Free. El software utilizado es Idiscover e Imeasure 4.2 Beta. La plataforma SEM utilizada para la aplicación de este método fue Ve-

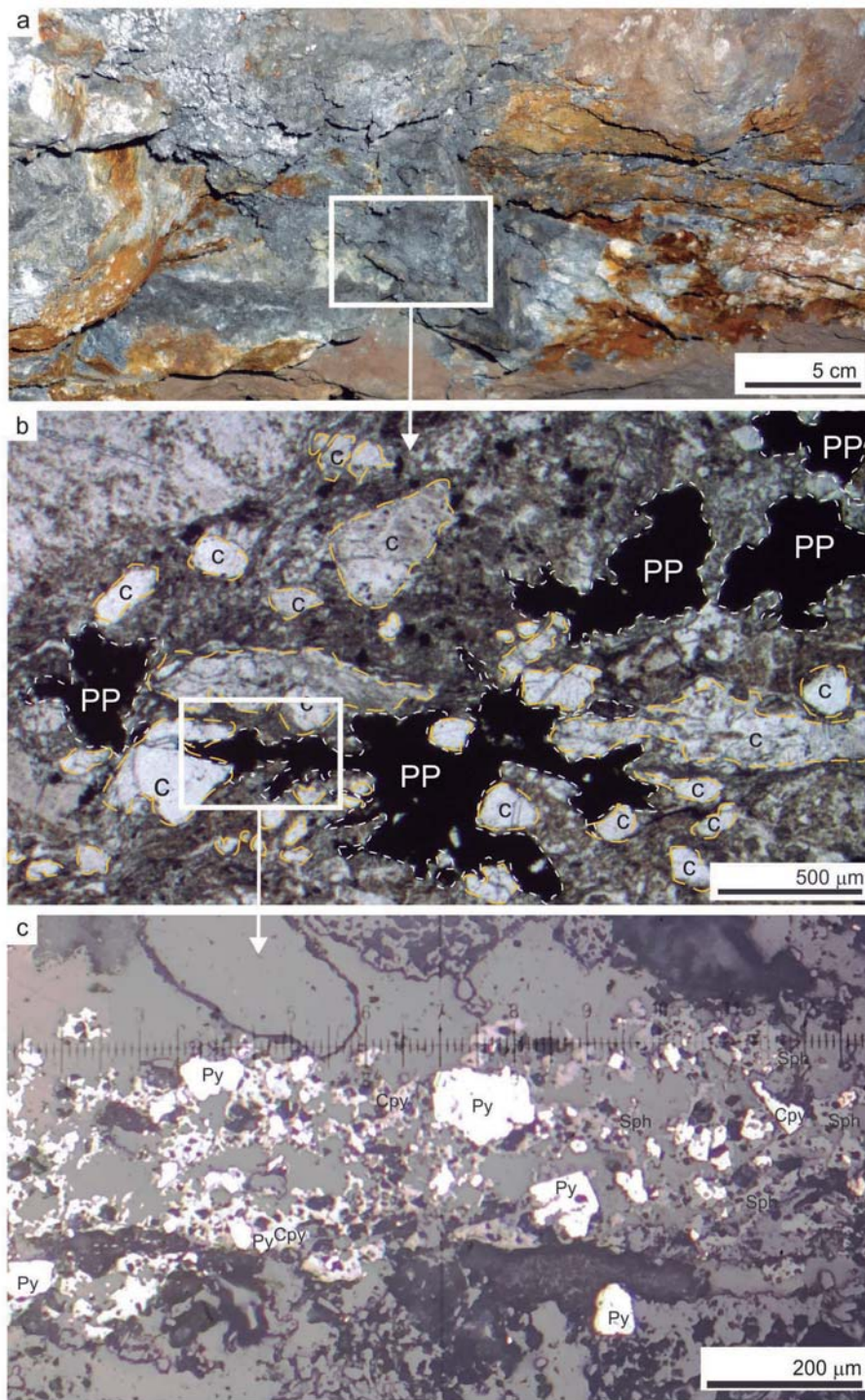
ga 3.5 y las mediciones se realizaron con dos distancias de punto diferentes 1,5 y 15  $\mu\text{m}$  por el modo de campos (*Field Scan*) con un voltaje de aceleración de 25 kV. La mineralogía de Au fue determinada mediante un espectrómetro dispersor de energía (EDS) Bruker modelo XFLASH 5010, con resolución de 123 eV para Mn, montado en una microsonda electrónica JEOL JXA8600M, del Instituto GEA, Universidad de Concepción. El programa utilizado fue QUANTAX200 (Bruker) y las condiciones analíticas 15 kV y 10 nA.

## GEOLOGÍA DEL DEPÓSITO QDD LOWER WEST

QDD *Lower West* se encuentra hospedado en rocas carbonáticas de la Formación San Juan y Los Sapitos, que en sectores se encuentran cortadas por diques dacíticos de edad miocena pertenecientes al Complejo Ígneo Gualcamayo. Constituye un cuerpo mineralizado elongado en sentido E-O (Fig. 1). La mineralización está alojada en brechas tectónicas formadas con y sin asistencia de fluidos (D'Annunzio *et al.*, 2014, D'Annunzio y Rubinstein 2013). Las brechas tectónicas formadas con asistencia de fluidos están caracterizadas por ser clasto-sostén con clastos de mármol, calizas y *skarn* de morfología irregular y bordes subredondeados a subangulosos con tamaños entre 0,1 y 10 centímetros. Las brechas tectónicas formadas sin asistencia de fluidos son matriz-sostén con clastos de rocas piroclásticas y volcánicas, areniscas, wackes, chert, cuarcita y caliza, de morfología irregular y bordes angulosos a redondeados con tamaños entre 0,2 y 4 centímetros. La matriz (>80 %) está compuesta por illita, cristaloclastos de cuarzo y en forma subordinada fragmentos de chert y cuarcita. Se reconoce orientación preferencial en la fracción arcillosa de la matriz.

### Mineralización

Los estudios mineralógicos revelaron la existencia de dos pulsos mineralizantes, así como de un conjunto de venillas de calcita que no aportan mineralización de Au, reconocidas entre ambos pulsos mi-



**Figura 2:** a) Fotografía tomada en el túnel de exploración. Se muestra el aspecto de la mineralización masiva del primer pulso mineralizante a escala de afloramiento; b) Fotomicrografía tomada con luz transmitida sin polarizador, mostrando la disposición de la mineralización. C: clastos de caliza. PP: minerales opacos correspondientes al primer pulso mineralizante; c) Fotomicrografía con luz reflejada sin polarizador, mostrando la disposición a lo largo de una venilla sinuosa, de cristales de pirita (Py) intercrecidos con calcopirita (Cpy) y esfalerita (Sph).

neralizantes. Las observaciones y mapeos realizados en el túnel de exploración permiten estimar que el primer pulso repre-

senta en abundancia un 70%, las venillas de calcita entre ambos pulsos un 10% y el segundo pulso un 20% del total. En el

total se contabilizaron las fases portadoras de Au, minerales opacos y minerales transparentes. En la descripción de los minerales que se realiza a continuación se ha tenido en cuenta la abundancia de los pulsos para el recalcu de la abundancia de los minerales.

La mineralización del primer pulso está constituida por finos agregados de sulfuros que en muestra de mano se ven de color gris a negro (Fig. 2 a). Se presenta como cemento de ambos tipos de brechas tectónicas (Fig. 2 b), como bolsones superpuestos a la mineralización de *skarn* y de forma subordinada en venillas sinuosas que cortan la roca de caja. Los minerales opacos están representados por pirita (17,8%), calcopirita (1%), covelina (0,5%), esfalerita (0,4%), arsenopirita (0,4%), inclusiones de scheelita, galena y sulfosales de plomo en pirita (0,4%) y marcasita (0,3%). La pirita se presenta en cristales de hábito cúbico y tabular con tamaños entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  que por lo general forman agregados. La marcasita aparece como reemplazo parcial de los cristales de pirita, en tanto que la esfalerita se encuentra intercrecida con la pirita en cristales subhedrales de hasta 50  $\mu\text{m}$  aislados o en masas. La arsenopirita conforma cristales aciculares aislados de tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$ . La calcopirita se encuentra en cristales aislados ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) o intercrecidos con pirita (Fig. 2 c). Suele presentar reemplazos por covelina. Los minerales transparentes están representados por carbonato esparítico de grano grueso (calcita I; 42%) y cuarzo en agregados microcristalinos (cuarzo I; 7%) (D'Annunzio y Rubinstein 2013).

El primer pulso mineralizante está cortado por venillas de calcita estéril (calcita II).

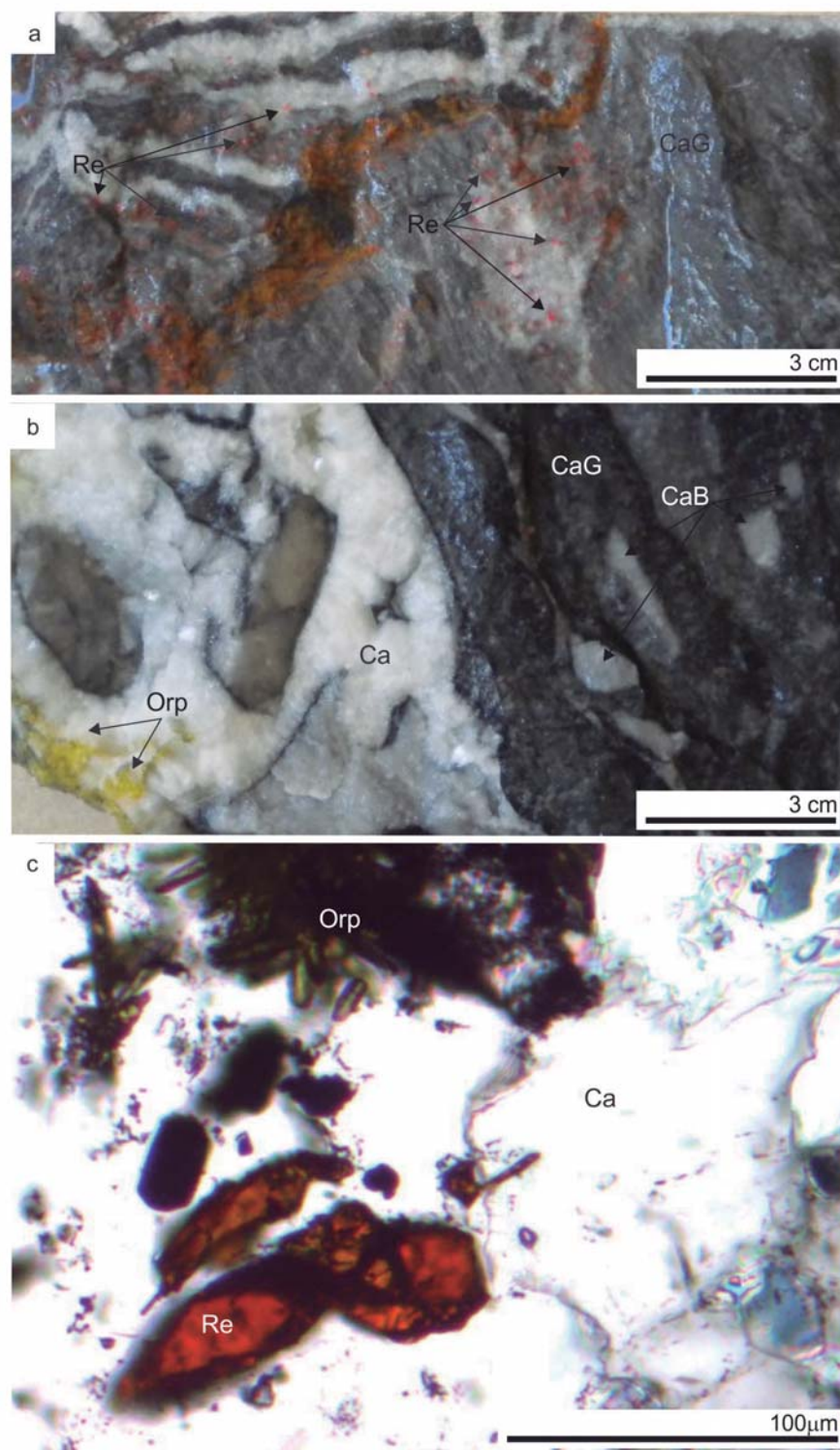
El segundo pulso corta al primero y a las venillas de calcita II; en forma de venillas y brechas hidrotermales (Fig. 3 a y 3 b). Las venillas de este pulso están formadas por calcita III, cuarzo II y adularia (19%). Está constituido por rejalgar-oropimente (0,8%) y telururos de Au y de Hg (0,2%) que se distribuyen irregularmente en las venillas mencionadas. El rejalgar forma masas de cristales que rellenan

microfracturas y microbrechas en la piritita del primer pulso o individuos aislados dentro de las venillas (Fig. 3 c). El oropimente se presenta en cristales aciculares de pequeño tamaño (hasta  $10\ \mu\text{m}$ ) que suelen constituir agregados radiales (Fig. 3 c). En general se presenta asociado espacialmente a los cristales de rejalgar. Los telururos de Au conforman cristales prismáticos cortos euhedrales (Fig. 4 c) en tanto que los telururos de Hg se encuentran como cristales anhedrales o subhedrales (Fig. 4 d).

### Química Mineral

Los análisis cuantitativos realizados con EPMA muestran que la composición de la piritita del primer pulso se ajusta a la fórmula teórica (Cuadro 1, Abraitis *et al.* 2004). Posee además, tenores variables de Pb (1300 - 1950 ppm) y Bi (1200 - 1990 ppm) con distribución errática que sugieren inclusiones sub-microscópicas de minerales portadores de dichos elementos (Conde *et al.* 2009); sólo en una medición se registró la presencia de As ( $\sim 3,8\%$ ). Además en la piritita se reconocieron inclusiones de una sulfosal de Pb, Fe, As y Sb (posiblemente sorbiyita), de scheelita y de galena. El Fe registrado en la composición de la galena podría corresponder a la señal de la piritita hospedante ya que se trata de inclusiones muy pequeñas (1 a  $3\ \mu\text{m}$ ; Cuadro 1, Fig. 4 b). La composición de la esfalerita se ajusta a la fórmula teórica (Cuadro 1; Cook *et al.* 2009), con contenidos de Fe de  $\sim 2,5\%$  y tenores variables de Au (3800 - 5900 ppm), Pb (1600 ppm) y Bi (2000 ppm). Los altos contenidos de Bi pueden deberse a la presencia de trazas en su estructura (Hurley y Crockett 1985) y los de Au a microinclusiones (Cook *et al.* 2009), en tanto que los altos contenidos de Pb corresponderían a inclusiones de galena como ocurre en las pirititas analizadas (Cuadro 1).

El estudio de los minerales del segundo pulso mineralizante permitió establecer la composición del rejalgar y el oropimente y la existencia de telururos (Cuadro 1) que por su pequeño tamaño ( $<10\ \mu\text{m}$ ) no pudieron ser reconocidos por vía óptica. Los resultados obtenidos para el



**Figura 3:** a) Fotografía de muestra de mano, donde se observan venillas de calcita blanca con rejalgar (Re) cortando brecha compuesta por clastos de caliza (C); b) Fotografía de muestra de mano, que muestra brecha hidrotermal compuesta por clastos de caliza (C) cementada por Calcita (Ca) con oropimente (Orp); c) Fotomicrografía con luz transmitida y nicóles paralelos de venilla de calcita con cristales aislados de rejalgar (Re), asociados a oropimente (Orp) que conforma cristales radiales.

rejalgar y el oropimente se ajustan a la composición química teórica de ambos minerales (Cuadro 1). Además, se iden-

tificaron telururos de Au y de Hg, estos últimos con contenidos menores y erráticos de Fe, Pb, y/o As (Cuadro 1). Los

**CUADRO 1:** Análisis de química mineral.

Elementos	S	Fe	Au	As	Ag	Cu	Pb	Zn	Hg	Sb	Bi	Te	O	Ca	W	Total	
Minerales	% en peso																
Pirita*	53,16	45,66	dld	dld	dld	dld	0,14	dld	dld	dld	0,13	nm	nm	nm	nm	99,37	
	53,42	46,31	dld	dld	dld	dld	0,15	dld	dld	dld	0,13	nm	nm	nm	nm	100,13	
	53,44	46,35	dld	dld	dld	dld	0,16	dld	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	100,50	
	53,08	45,74	dld	dld	dld	dld	0,15	dld	dld	dld	0,15	nm	nm	nm	nm	99,64	
	50,06	45,36	dld	3,8	dld	dld	0,14	dld	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	99,64	
	53,49	46,31	dld	dld	dld	dld	0,16	dld	dld	dld	0,14	nm	nm	nm	nm	100,25	
	53,30	46,15	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	0,12	nm	nm	nm	nm	99,75	
	53,13	46,66	dld	dld	dld	dld	0,17	dld	dld	dld	0,19	nm	nm	nm	nm	100,34	
	53,68	45,70	dld	dld	dld	dld	0,17	dld	dld	dld	0,15	nm	nm	nm	nm	99,77	
	52,87	46,22	dld	dld	dld	dld	0,18	dld	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	99,95	
	53,78	46,21	dld	dld	dld	dld	0,19	dld	dld	dld	dld	0,13	nm	nm	nm	nm	100,43
	53,35	46,19	dld	dld	dld	dld	0,13	dld	dld	dld	dld	0,14	nm	nm	nm	nm	99,99
	53,47	46,20	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	0,18	nm	nm	nm	nm	100,26
	53,60	45,90	dld	dld	dld	dld	0,16	dld	dld	dld	dld	0,17	nm	nm	nm	nm	100,25
	53,67	46,04	dld	dld	dld	dld	0,13	dld	dld	dld	dld	0,14	nm	nm	nm	nm	100,09
53,66	46,43	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	dld	0,16	nm	nm	nm	nm	100,38	
53,52	46,57	dld	dld	dld	dld	0,19	dld	dld	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	100,48	
Esfalerita*	32,91	2,42	0,59	dld	dld	dld	dld	63,53	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	99,74	
	32,47	2,53	0,38	dld	dld	dld	dld	64,01	dld	dld	dld	0,20	nm	nm	nm	99,78	
	33,14	2,41	0,51	dld	dld	dld	dld	63,72	dld	dld	dld	nm	nm	nm	nm	99,85	
Galena**1	8,93	4,18	0	0	0	0	86,89	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
Schelita **1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,43	15,51	75,06	100	
Sulfosal**1	21,27	11,26	0	5,21	0	0	55,59	0	0	6,67	0	0	0	0	0	100	
Rejalgar**	27,22	0	0	72,78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
	28,16	0,01	0	71,84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
	28,94	0,02	0	71,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
Oropimente**	39,10	0	0	60,90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
	39,44	0	0	60,56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
	39,08	0	0	60,92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
	39,30	0	0	60,70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
Telururo Au**	0	1,23	21,45	0	0	0	8,19	0	29,16	0	0	39,97	0	0	0	100	
	0	0	38,96	0	0	0	0	0	0	0	0	61,04	0	0	0	100	
	0	0	39,77	0	0	0	0	0	0	0	0	60,23	0	0	0	100	
	0	0	49,5	0	0	0	0	0	0	0	0	50,5	0	0	0	100	
	0	0	43,56	0	0	0	0	0	0	0	0	56,44	0	0	0	100	
Telururo Hg**	0	0	42,32	5,13	0	0	0	0	0	0	0	52,55	0	0	0	100	
	0	0,92	0	0	0	0	3,75	0	59,98	0	0	35,35	0	0	0	100	
	0	0,57	0	3,73	0	0	0	0	59	0	0	36,7	0	0	0	100	
	0	0	0	0	0	0	0	0	62,85	0	0	37,15	0	0	0	100	
	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	40	0	0	0	100	
	0	0	0	0	0	0	0	0	61,18	0	0	38,82	0	0	0	100	
	0	0	0	0	0	0	0	0	60,71	0	0	39,29	0	0	0	100	
	0	0	0	3,21	0	0	0	0	59,32	0	0	37,47	0	0	0	100	
	0	0	0	3,52	0	0	0	0	59,86	0	0	36,62	0	0	0	100	
	0	0	0	5,55	0	0	0	0	56,57	0	0	37,88	0	0	0	100	

\*Minerales analizados con microsonda electrónica en el CEPSAR (*Research Centre for Physical and Environmental Science*) de la Open University (UK). Límites de detección promedio (ppm): S: 261; Fe: 1030,64; Au: 3534; As: 7396; Ag: 1867; Cu: 358; Pb: 1286; Zn: 1617; Hg: 1874; Sb: 281; Bi: 1158. dld: debajo del límite de detección. nm: no medido. \*\*Minerales analizados con SEM/EDS en el Laboratorio de Microsonda Electrónica del Instituto GEA. 1Inclusiones en pirita.

telururos de Au muestran una composición constante con trazas aleatorias de As (Cuadro 1). Los telururos de Hg (Fig. 4 d) en ocasiones forman intercrecimientos con los telururos de Au (Fig. 4 d). Por su composición química y hábito los telururos de Au podrían corresponder a calaverita y los de Hg a coloradoita.

#### Análisis con QEMSCAN

Esta técnica permitió realizar un mapeo de la superficie completa de un corte petro- calcográfico, para establecer la distribución espacial de los minerales de mena y ganga (Fig. 5). Se utilizaron dos mallas con diferente distancia de muestreo (15  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ ).

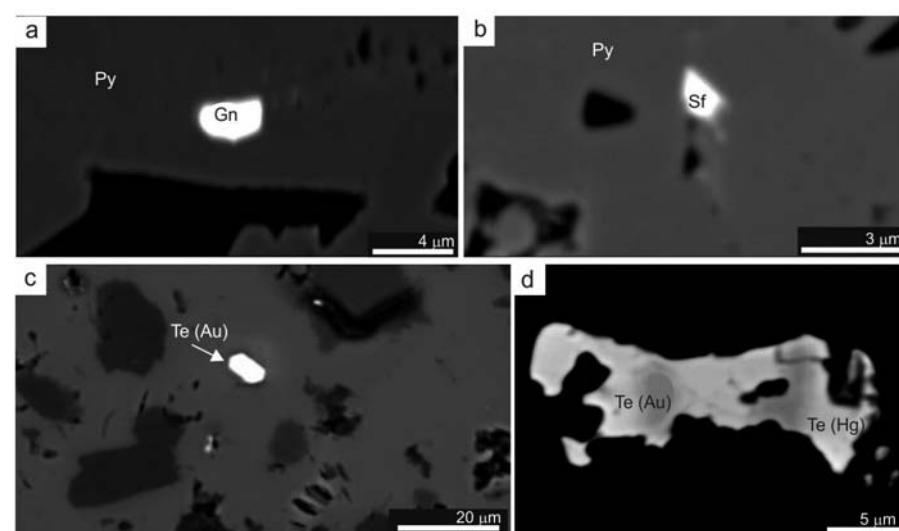
El análisis de las imágenes obtenidas muestra bandas constituidas por cuarzo II- calcita III- adularia y bandas de calcita II. Tanto los sulfuros de As (rejalgar- oropimente) como los telururos se encuentran espacialmente asociados a las bandas de cuarzo II- calcita III y adularia. Los telururos de Au, identificados en el cam-

po 4, son escasos y de pequeño tamaño por lo que no se observan en la figura 5. Los sulfuros de As (rejalgar- oropimente) brechan y cementan a la pirita del primer pulso y cortan a las venillas de calcita II; Fig. 5).

## DISCUSIÓN

En base a los resultados obtenidos, pudo establecerse la secuencia paragenética que se muestra en la figura 6. El primer pulso mineralizante está formado por calcita I, cuarzo I, pirita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita y scheelita, galena y sorbyita como inclusiones en pirita. La pirita es reemplazada por marcasita y la calcopirita por covelina. Este pulso está brechado y cortado por venillas de calcita estéril (calcita II).

La esfalerita a pesar de su fórmula simple, ZnS suele incorporar una amplia gama de elementos traza, a menudo a niveles económicos como Ga (Moskalyk y Alfantazi 2003), Ge (Höll *et al.* 2007) e In (Alfantazi y Moskalyk 2003) y más raramente Ag (Cook *et al.* 2009). La sustitución de elementos menores y traza en la esfalerita se rige en gran parte por la similitud del tamaño de un gran número de iones con el de  $Zn^{2+}$  coordinado tetraédricamente así como, por su afinidad por la coordinación tetraédrica. La estructura química de ZnS combinada con  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y otros cationes bivalentes es discutida por Vaughan y Rosso (2006) y Hotje *et al.* (2003). Los elementos que sustituyen a S incluyen Se y As. El hierro está casi siempre presente en la esfalerita y las concentraciones varían desde niveles de trazas hasta más del 15% en peso (Cook *et al.* 2009). En los depósitos epitermales el porcentaje de moles de FeS en esfalerita coexistente con pirita o pirrotina varía en función del estado de sulfuración (Scott y Barnes 1961). En el caso del primer pulso mineralizante de QDD *Lower West* el porcentaje molar de FeS calculado a partir de la composición de la esfalerita (4,13 a 4,49) corresponde a estados de sulfuración intermedia. La ocurrencia de covelina de origen hipogeo, podría indicar condiciones de alta sulfuración (Ein-



**Figura 4:** Imágenes de electrones retrodispersados de minerales metálicos. a) Inclusión de galena (Gn) en pirita (Py); b) Inclusión de sulfosal (Sf) de Pb, Fe, As y Sb en pirita (Py), correspondiente posiblemente a sorbyita ( $Pb_{19}(Sb,As)_{20}S_{49}$ ); c) Cristal con hábito prismático corto del telururo de Au (Te(Au)) correspondiente al segundo pulso mineralizante; d) Cristal anhedral irregular del telururo de mercurio (Te(Hg)) con zonaciones del telururo de Au (Te(Au)) correspondiente al segundo pulso mineralizante.

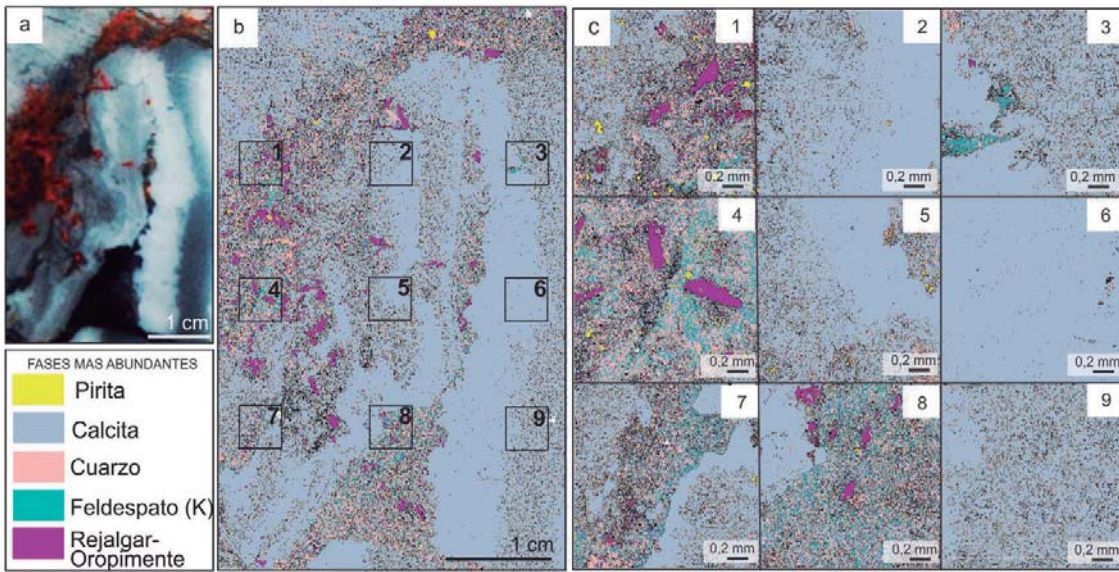
audi *et al.* 2003).

Si bien la esfalerita no acepta oro dentro de su estructura cristalina, puede alojar partículas de oro nativo, sobre todo en depósitos que contienen telururos (Cook *et al.* 2009). Los valores de Au encontrados en los análisis químicos de esfalerita podrían corresponder entonces a inclusiones submicroscópicas de Au nativo. Teniendo en cuenta que en el primer pulso mineralizante la esfalerita es el único mineral que contiene Au, de acuerdo a su abundancia y la ley de Au del depósito, es posible que parte del Au aún no haya sido identificado. Una posibilidad es que el mismo se encuentre como trazas dentro de la pirita. La pirita además de ser el sulfuro más abundante del primer pulso mineralizante es un hospedante común de Au en numerosos depósitos epitermales (Morey *et al.* 2008, Deditius *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2014).

El análisis textural de las brechas mineralizadas relacionadas al primer pulso, indica que los procesos de disolución química se encuentran muy subordinados (D'Annunzio y Rubinstein 2013) lo cual es consistente con un pH neutro a alcalino. Sin embargo, el reemplazo de pirita por marcasita en etapas tardías podría indicar una leve acidificación del sistema (Murowchick y Barnes 1986)

Si bien no se cuenta con datos microterмомétricos de los pulsos mineralizantes los estudios de inclusiones fluidas sobre la calcita II muestran para inclusiones primarias temperaturas de homogenización entre  $335^{\circ}$  a  $203,4^{\circ}$  y salinidad promedio de 1,5 (D'Annunzio *et al.* 2015). Mediante la correlación entre la temperatura de homogenización y la salinidad de las IF medidas pudieron determinarse fenómenos de dilución y enfriamiento, lo cual es consistente con un aporte de aguas meteóricas que producen una acidificación del sistema (Murowchick y Barnes 1986).

El segundo pulso mineralizante está formado por cuarzo II, calcita III, adularia, rejalgar, oropimente, calaverita y coloradoita. Los minerales transparentes de este pulso son estables en pH neutro a alcalino y en condiciones de baja sulfuración (White y Hedenquist 1995) mientras que la formación de sulfuros de As indica un importante aumento de la actividad de este elemento, así como del estado de sulfuración. Tanto el oropimente como el rejalgar suelen ser tardíos y a  $200^{\circ}$  el oropimente es estable en alta sulfuración y el rejalgar en sulfuración intermedia (Einaudi *et al.* 2003). Las condiciones de sulfuración para el segundo pulso mineralizante varían de bajas a intermedias-altas.



**Figura 5:** a) Fotografía macroscópica de la muestra GL 12QD738 analizada por QEMSCAN; b) Distribución mineralógica obtenida mediante QEMSCAN, con malla de muestreo de 15 µm; c) Mapeo mineral de detalle realizados con QEMSCAN en los distintos campos indicados en b). Los campos (elegidos al azar), fueron analizados con una malla de 1,5 µm.

Mineralogía	Primer pulso	Segundo Pulso
Pirita	=====	
Calcopirita	=====	
Arsenopirita	=====	
Esfalerita	¿-----?	
Schelita*	=====	
Galena*	=====	
Sulfosales de Pb*	=====	
Oro	=====	
Calcita (I)	=====	
Cuarzo (I)	=====	
Marcasita	=====	
Covelina	=====	
Calcita (II)	=====	
Rejalgar		=====
Oropimente		=====
Calaverita		¿-----?
Coloradoita		¿-----?
Calcita (III)		=====
Cuarzo (II)		=====
Adularia		=====

**Figura 6:** Secuencia paragenética del depósito QDD Lower West. \*Inclusiones en pirita.

## CONCLUSIONES

El estudio de las asociaciones minerales que forman QDD *Lower West* permitió establecer la presencia de dos pulsos mineralizantes. El primer pulso se caracteriza por condiciones de sulfuración intermedia y pH neutro a alcalino, registrando una disminución de pH en las etapas tardías. En la paragénesis de mena producida durante este pulso el Au fue reconocido como traza en esfalerita.

El segundo pulso se caracteriza por un aumento en la actividad del As y del S, alcanzándose condiciones de sulfuración intermedia a alta con un pH neutro a alcalino. El Au en este pulso forma un telururo (calaverita).

Los estudios mineralógicos realizados han permitido determinar solo parte de

la mineralogía aurífera, requiriéndose estudios adicionales para establecer la totalidad de las fases portadoras de Au que permitan justificar la ley de este depósito.

## AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen a la empresa M.A.S.A. (Minas Argentinas Sociedad Anónima) por la logística durante los viajes de campo y a las revisoras de este manuscrito las Dras. Brigida Castro de Machuca y Marta Franchini por sus valiosos aportes.

## TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Abraitis, P.K., Patrick, R.A.D. y Vaughan, D.J. 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineralogy*

Process 74: 41-59.

Albanesi, G.L., Hünicken, M.A. y Barnes, C.R. 1998. Bioestratigrafía de conodontes de las secuencias ordovícicas del cerro Potrerillo, Precordillera Central de San Juan, República Argentina. *Academia Nacional de Ciencias*, p.1-74, Córdoba.

Alfantazi, A.M. y Moskalyk, R.R. 2003. Processing of indium: A review. *Minerals Engineering* 16: 687-694.

Astini, R.A. 1998. El Conglomerado de Las Vacas y el Grupo Trapiche de la Precordillera: Tectónica distensiva en el Ordovícico Tardío. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 53: 489-503.

Astini, R.A. 1994a. Las megaturbiditas de la Formación Trapiche (Ordovícico superior de la Precordillera): procesos sedimentarios y marco geológico. V Reunión Argentina de Sedimentología, Actas: 107-112, San Miguel de Tucumán.

Astini, R.A. 1994b. Paleoaambientes y análisis secuencial de las unidades de pelitas negras (Aloformación Gualcamayo) que suprayacen a las sucesiones carbonáticas eo-ordovícicas en la Precordillera argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 49: 71-84.

Bruno, N.E. 2005. Metalogénesis aurífera en rocas carbonáticas, Distrito Minero Gualcamayo, San Juan, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Juan (inédito), 195 p., San Juan.

Bruno, N.E. 2004. Mineralized dissolution/collapse breccias in the Gualcamayo Mining District, San Juan province, Argentina. 70



- Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 149-154, Río Cuarto.
- Bruno, N.E. 2002. Nuevo aporte sobre geología y mineralización de un sector del Distrito Minero Gualcamayo, provincia de San Juan, Argentina. 6o Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 51-56, Buenos Aires.
- Cañas, F. 1988. Facies perimareales del Cámbrico Inferior en el área de Guandacol. 2o Reunión Argentina de Sedimentología, Actas: 46-50, Buenos Aires.
- Cañas, F.L. 1985. Análisis de las facies carbonáticas de la Formación Los Sapitos (Cámbrico?-Tremadociano), en la quebrada del Río Guandacol, La Rioja. 1o Jornadas de Geología de Precordillera, Actas: 271-276, San Juan.
- Castro, C. 1990. Geología de un sector del Distrito Minero Gualcamayo, provincia de San Juan. Universidad Nacional de San Juan, 114 p., San Juan.
- Conde, C., Tornos, F., Ross, L., Danyushevsky, L. D. y Solomon, M., 2009. Análisis de Elementos Traza por LA-ICPMS en Pirita de los Sulfuros Masivos de Tharsis ( FPI ). Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, Macula 1: 63-64.
- Cook, N.J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. y Melcher, F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 4761-4791.
- D'Annunzio, M.C. y Rubinstein, N. 2014. Caracterización Geoquímica de la Rocas pertenecientes al Complejo Igneo Gualcamayo. Revista de la Asociación Geológica Argentina 71: 356-364.
- D'Annunzio, M.C. y Rubinstein, N.A. 2013. Origen y Eventos de Mineralización de las Brechas de Quebrada del Diablo Lower West, Distrito Minero Gualcamayo, Provincia de San Juan. Revista de la Asociación Geológica Argentina 70: 542-548.
- D'Annunzio, M.C., Rubinstein, N.A. y Cuadra, I. 2015. Metallogenesis of the Quebrada del Diablo Lower deposit, Gualcamayo Mining District, Argentina. 14° Congreso Geológico Chileno, Actas: 1-4, La Serena.
- D'Annunzio, M.C., Rubinstein, N.A. y Dimieri, L.V., 2014. Las Brechas Tectónicas de Quebrada del Diablo Lower West: Principal Control de la Mineralización de oro. Distrito Minero Gualcamayo, San Juan. 19o Congreso Geológico Argentino, Actas: 2-3, Córdoba.
- Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., Ewing, R. C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140: 644-670.
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W. y Inan, E.E. 2003. Sulfidation State of Fluids in Active and Extinct Hydrothermal Systems: Transitions from Porphyry to Epithermal Environments. En: Simmons, S.F. y Graham, I. (eds.), Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes Within the Earth. Society of Economic Geologists, Special Publication 10: 285-313, Littleton.
- Furque, G. 1963. Descripción Geológica de la Hoja 17b-Guandacol. Dirección Nacional de Geología y Minería, Boletín 92, p.104, Buenos Aires.
- Herrera, Z. y Benedetto, J.L. 1991. Early Ordovician brachiopods fauna of the Precordillera basin, western Argentina: biostratigraphy and paleogeographical affinities. 2nd International Congress of brachiopods, Abstracts: 283-301, Balkema.
- Höll, R., Kling, M. y Schroll, E. 2007. Metallogenesis of germanium – a review. *Ore Geology Reviews* 30: 145-180.
- Hotje, U., Rose, C. y Binnewies, M. 2003. Lattice constants and molar volume in the system ZnS, ZnSe, CdS, CdSe. *Solid State Science* 5: 1259-1262.
- Hünicken, M.A. y Pensa, M. 1981. Secuencia carbonática estromatolítica cambro- ordovícica (Formación Los Sapitos) en la quebrada del río Guandacol, La Rioja. Reunión de Comunicación Proyecto 44, (IGCP) IUGS, Actas: 1981, San Luis.
- Hurley, T.D. y Crocket, J.H. 1985. A gold-sphalerite association in a volcanogenic base-metal-sulfide deposit near Tilt Cove, Newfoundland. *The Canadian Mineralogist* 23: 423-430.
- Logan, A.V. 1999. Distritos auríferos de Gualilán y Gualcamayo, San Juan. En: Zappettini, E.O. (ed.), Recursos Minerales de la República Argentina. SEGEMAR, p.1525-1534, Buenos Aires.
- Lynch, W.C., Kelly, J.M. y Hodder, R.W. 2000. Sediment hosted gold mineralization, Gualcamayo Gold Project, San Juan Province, Argentina. *Argentina Mining*: 201-205.
- Morey, A.A., Tomkins, A.G., Bierlein, F.P., Weinberg, R.F. y Davidson, G.J. 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the archaic boorara and bardoc shear systems, Yilgarn Craton, Western Australia. *Economic Geology* 103: 599-614.
- Moskalyk, R.R. y Alfantazi, A.M. 2003. Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow. *Minerals Engineering* 16: 893-919.
- Murowchick, J.B. y Barnes, H.L. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 2615-2629.
- Scott, S.D. y Barnes, H., 1961. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology* 66: 653-669.
- Simon, W., Castro, C.E., Moreiras, S.M., Lanzilotta, M.I. y Matar de Sarquis, A. 2001. Procesos de alteración hidrotermal vinculados con el complejo ígneo Gualcamayo, San Juan, Argentina. 2° Encuentro Minero del Cono Sur de América y 2° Encuentro Minero de Tarapaca, Actas 6: 25, Iquique.
- Soechting, W., Paredes, J., Riveros, S., Cuadra, I. y Quiroga, D. 2009. El Cuerpo mineralizado de 'Quebrada del Diablo Lower West' Gualcamayo. San Juan. Congreso de Geología Económica, Actas: 79-83, San Fernando del Valle de Catamarca.
- Vaughan, D.J. y Rosso, K.M. 2006. Chemical bonding in sulfide minerals. En: Vaughan, D.J. (ed.), Sulfide Mineralogy and Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 231-264, Chantilly.
- White, N.C. y Hedenquist, J.W. 1995. Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration. *SEG Newsletter* 23: 9- 13.
- Yamana Gold, 2015. MINERAL RESERVES y MINERAL RESOURCES Yamana Gold. Dec. 31, 2015. <http://www.yamana.com/English/portfolio/producing-mines/gualcamayo/default.aspx>.
- Zhang, J., Deng, J., Chen, H., Yang, L., Cooke, D., Danyushevsky, L. y Gong, Q. 2014. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for ore-forming process. *Gondwana Research* 26: 557-575.

Recibido: 7 de septiembre, 2016

Aceptado: 17 de abril, 2017