



# Fosfatos de las vetas La Argentina y La Rosario (Mina Capillitas), Catamarca

**Pablo A. YACIUK<sup>1</sup>, Fernando COLOMBO<sup>1</sup> y Karina L. LECOMTE<sup>1</sup>**

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba - Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTE-RRA), CONICET - UNC, Ciudad de Córdoba.

Emails: pabloyaciuk@gmail.com, fosfatos@yahoo.com.ar, karina.lecomte@unc.edu.ar

**Editores invitados:** Raúl Lira y Manuel Demartis

Recibido: 22 de octubre de 2019

Aceptado: 25 de abril de 2020

## RESUMEN

El yacimiento Mina Capillitas (Catamarca, Argentina) es un depósito del tipo epitermal polimetálico (Cu - Zn - Pb ± As - Sb - Au - Ag). Los fosfatos [fosfatos-sulfatos de aluminio (FSA), piromorfita y fluorapatita] son escasos en el depósito. Los FSA se presentan como cristales romboédricos (pseudocúbicos) con marcada zonación composicional, mostrando sustitución entre Sr y Ca, y entre P y S. Constituyen una solución sólida entre svanbergita  $\text{SrAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$  y crandallita  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ . Los núcleos de los cristales se encuentran enriquecidos en P y Ca, los cuales disminuyen hacia los bordes en consonancia con un aumento en las concentraciones de S y Sr. Se asocian a hübnerita, tennantita-(Zn), pirita, calcopirita, enargita, galena, esfalerita y roquesita. Los cristales de piromorfita  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  se presentan como prismas alargados con terminaciones bipiramidales agudas, o rellenando vetillas en zonas brechadas. Es destacable su presencia dentro de masas algales colgando del techo de las galerías de la mina Santa Rita. Presenta sustitución parcial de Pb por Ca (hasta 3.32 %peso de CaO) y contenidos menores de Mn, Fe y Zn; el sitio tetraédrico está ocupado casi exclusivamente por P. La fluorapatita es magmática y es un mineral accesorio en el granito encajante de las vetas. Se presenta en cristales subhedrales a euhedrales, ricos en F (~3.5 %peso), estando el Cl por debajo del límite de detección en la mayoría de los análisis. Relaciones texturales y asociaciones minerales permiten asignar un origen hipogénico para los FSA, desarrollado durante un estadio inicial de alta sulfuración. La piromorfita tiene un origen supergénico, probablemente potenciado por la actividad microbiana en algunas yacencias.

**Palabras clave:** fosfatos-sulfatos de aluminio (FSA), piromorfita, yacimiento epitermal de alta sulfuración, minerales supergénicos.

## ABSTRACT

*Phosphates from the La Argentina and La Rosario veins (Mina Capillitas), Catamarca.*

Mina Capillitas (Catamarca, Argentina) is a high to intermediate sulfidation epithermal deposit (Cu - Zn - Pb ± As - Sb - Au - Ag). Phosphates are scarce at the deposit. Studies with SEM-BSE and electron microprobe (WDS mode) confirmed the presence of aluminum phosphate-sulphates (APS), pyromorphite and fluorapatite. APS occur as rhombohedral (pseudocubic) crystals with strong compositional zoning, showing substitution between Sr and Ca, and between S and P. They are part of a solid solution dominated by svanbergite  $\text{SrAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$  and crandallite  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ . Crystal cores are enriched in P and Ca; their concentrations decrease rimwards, associated to an increase in Sr and S. APS are associated to hübnerite, tennantite-(Zn), pyrite, chalcopyrite, enargite, galena, sphalerite and roquesite. Pyromorphite  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  occurs as long prismatic crystals showing steep bipyramids, or filling microscopic veinlets. Its occurrence within algal mats hanging from the gallery roofs at the Santa Rita Mine is remarkable. Pyro-

morphite shows partial substitution of Pb by Ca (up to 3.32 wt.% CaO) and minor amounts of Mn, Fe and Zn. Elements in tetrahedral coordination other than P are present in negligible amounts. Fluorapatite is magmatic and is an accessory in the granite that hosts the mineralized veins. It forms subhedral to anhedral crystals that are F-rich (~3.5 wt.%). Textural relations and mineralogical associations suggest a hypogenic origin for the APS minerals, related to an early stage of the high sulfidation mineralization. Pyromorphite has a supergenic origin, probably enhanced by microbial activity in some occurrences.

**Keywords:** aluminum phosphate-sulfate (APS), pyromorphite, high-sulfidation epithermal deposit, supergenic minerals

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento Mina Capillitas se ubica en la provincia de Catamarca, en la margen oriental de la sierra homónima, entre 2800 y 3400 msnm, limitado por las coordenadas 27° 19' 30" S, 66° 24' O, 27° 21' S y 66° 22' O (Fig. 1). Está compuesto por un depósito epitermal del tipo vetiforme, el cual ha sido explotado desde hace más de 300 años, en primera instancia para la obtención de Cu, con Au y Ag como subproductos, siendo actualmente la extracción de rodocrosita la actividad dominante. La mineralogía de este depósito ha sido objeto de numerosos trabajos en los últimos 40 años (Dalla Salda et al. 1973, Angelelli et al. 1974, Cassedanne 1998, Márquez Zavalía 1988, 1999, 2006; Márquez Zavalía y Craig 2004; Márquez Zavalía et al. 1999, 2014 y Putz et al. 2009, entre otros), en parte motivado por el número de minerales presentes (actual-

mente más de 120 especies identificadas). Constituye la localidad tipo de cinco minerales nuevos: putzita (Paar et al. 2004), catamarcaíta (Putz et al. 2006), ishiharaíta (Márquez Zavalía et al. 2014), liskirchnerita (Effenberger et al. 2015) y omariniita (Bindi et al. 2017). A pesar de ello, los datos mineralógicos de muchas especies, incluyendo su composición química, siguen siendo escasos.

Los fosfatos son poco abundantes en Capillitas. Además de la apatita, presente como mineral accesorio en el granito encajonante de las vetas (González Bonorino 1950), los únicos portadores de fosfato informados hasta ahora son minerales de la serie hinsdalita-svanbergita, los cuales sólo son mencionados por Putz et al. (2009). En el presente trabajo, se describen los fosfatos-sulfatos de aluminio (FSA) y la piromorfita presentes en Mina Capillitas (Catamarca), tratándose de la primera mención del fosfato cloruro de plomo en la localidad.

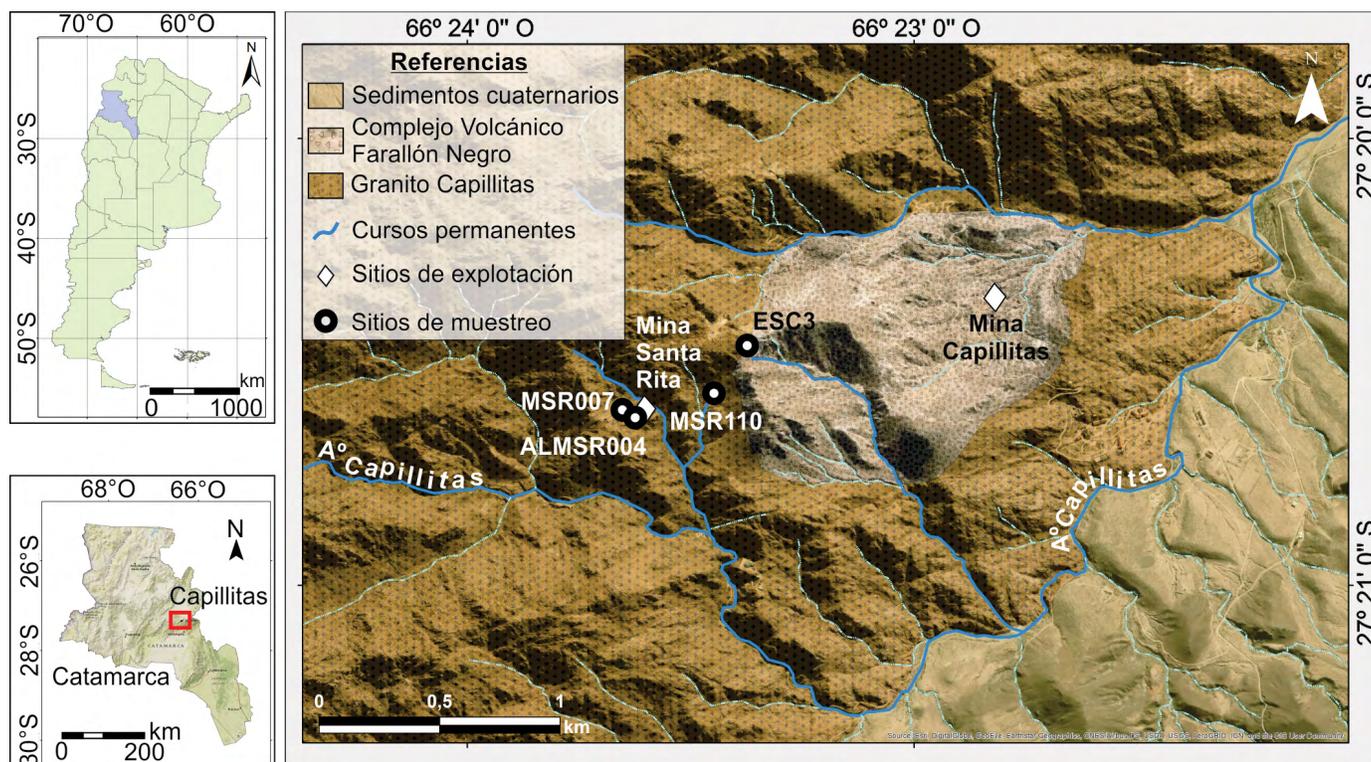


Figura 1. Ubicación y litologías principales del depósito minero Capillitas.

## EL YACIMIENTO MINA CAPILLITAS

El yacimiento Mina Capillitas abarca a un conjunto de vetas hidrotermales de sulfuración alta a intermedia, emplazadas en rocas efusivas miocenas (riolitas, dacitas, tobas lapillíticas, diques riolíticos y traquíticos, y diques basálticos) correspondientes al Complejo Volcánico Farallón Negro, y en rocas graníticas peraluminosas, ordovícicas a silúricas, del batolito Capillitas (Aceñolaza et al. 1982, Márquez Zavalía 1988, Toselli et al. 1996, Putz et al. 2009). Márquez Zavalía (1999) identificó tres estadios mayores en la evolución del yacimiento: pre-mineralización, mineralización y post-mineralización; resaltando, a su vez, la presencia de 7 eventos distintos durante el estadio de mineralización, separados entre sí por etapas de fracturación.

La mineralización es polimetálica, dominada por Cu, Pb y Zn, y cantidades menores de Fe, As, Sb, Au y Ag, en ganga de cuarzo, rodocrosita, baritina y alunita. Se presenta en venas con diversas texturas (bandeada, brechas, estalactítica, etc.) o impregnando las rocas volcánicas y la caja alterada. Los elementos traza incluyen W, Cd, In, V, Ni, Sn, Te, Bi y Ge (Márquez Zavalía 1999, Márquez Zavalía y Craig 2004, Putz et al. 2009). El espesor de las vetas varía de pocos centímetros a más de 2.5 m, promediando valores entre 50 y 70 cm (Angelelli y Rayces 1946, Márquez Zavalía 1988, Putz et al. 2009). Los fluidos hidrotermales que dieron origen a estas mineralizaciones tenían temperaturas inferiores a 300 °C y salinidades menores a 6 %peso de NaCl equivalente (Márquez Zavalía y Craig 2004, Putz et al. 2009).

Las alteraciones hidrotermales que acompañan la mineralización son principalmente fílica y argílica avanzada, con menor presencia de alteraciones silíceas, piríticas y propiríticas (Angelelli y Rayces 1946, Márquez Zavalía 1988, 1999), las cuales se desarrollan teniendo a las vetas como centros de irradiación. Por su parte, la zona de oxidación tiene reducido desarrollo (espesores menores a 50 m), alcanzando la zona de enriquecimiento unos 150 metros de espesor (Angelelli y Rayces 1946).

Las muestras estudiadas en este trabajo provienen de varios sitios relativamente cercanos entre sí. Uno es la mina Santa Rita (27° 20' 36" S, 66° 23' 35" O), desarrollada sobre la veta La Argentina, de sulfuración intermedia y alojada en granito. Las muestras de FSA se recolectaron de la escombrera de una pequeña labor en la cabecera de un arroyo, cercano a mina Santa Rita (27° 20' 36" S, 66° 23' 27" O), cuya mineralogía tiene rasgos más afines a depósitos de alta sulfuración. Finalmente, se incluyeron en este estudio muestras de la zona superior de la escombrera de la veta

La Rosario (27° 20' 29" S, 66° 23' 23" O), donde aparece piromorfita.

## METODOLOGÍA

La caracterización química fue realizada utilizando una microsonda de electrones JEOL JXA 8230, ubicada en el LAMARX (FAMAF-Universidad Nacional de Córdoba). La composición química cualitativa de los minerales de interés fue evaluada con EDS (espectrometría dispersiva de energías), mientras que los datos cuantitativos fueron obtenidos mediante espectroscopía dispersiva de longitudes de onda (WDS). Las condiciones de operación incluyeron un voltaje de 15 keV, con una corriente de la sonda y un diámetro del haz variables según las características de los minerales analizados. Los tiempos de conteo incluyeron 10 s en el pico y 5 s en cada posición del fondo. Como estándares se emplearon minerales y materiales sintéticos. Los datos fueron procesados con los programas de corrección ZAF (FSA) y CITZAF (piromorfita y minerales asociados a los FSA), que aplica el esquema PAP. El solapamiento del Pb sobre el As se corrigió con un factor empírico. Para un cálculo correcto de los efectos de matriz se tuvo en cuenta la cantidad de H<sub>2</sub>O en los FSA. Los estándares utilizados y las condiciones analíticas se detallan en los Cuadros 1 y 2 del material suplementario.

## CRISTALOQUÍMICA Y AMBIENTES DE FORMACIÓN DE FOSFATOS-SULFATOS DE ALUMINIO (FSA)

Los FSA pertenecen al supergrupo de la alunita. Son minerales trigonales que cristalizan en el grupo espacial R3m con pocas excepciones reportadas. La fórmula química general es  $DG_3(TX_4)_2(X')_6$ , donde D es un catión monovalente (Na, K, Ag, NH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>O), bivalente (Ca, Sr, Ba, Pb), trivalente (Ce, elementos de tierras raras livianos), tetravalente (Th) o una vacancia parcial, en coordinación dodecaédrica; G es un catión trivalente (generalmente Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup>) o divalente (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) en coordinación octaédrica; el sitio tetraédrico T puede ser ocupado por cationes hexavalentes (S<sup>6+</sup>, Cr<sup>6+</sup>), pentavalentes (P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>) o Si<sup>4+</sup> en menor medida; y los sitios X y X' pueden ser ocupados por O, OH, F y H<sub>2</sub>O (Bayliss et al. 2010). El desbalance electrostático generado por el intercambio de elementos con distintos números de oxidación es balanceado mediante la sustitución acoplada de iones pertenecientes a los sitios estructurales D, G, T y X (Bayliss et al. 2010).

Los FSA pueden precipitar en ambientes muy diversos con condiciones de formación muy distintas. Estos minerales están frecuentemente relacionados a procesos supergénicos de baja temperatura, incluyendo la meteorización en escombreras producto de la explotación de sulfuros (Dill 2001), así como también a procesos de alteración hipogénica en ambientes hidrotermales ácidos de alta temperatura (Stoffregen y Alpers 1987, Hedenquist et al. 1994, Georgieva et al. 2002, Bajnóczy et al. 2004, Hikov 2004, Franchini et al. 2011, entre otros).

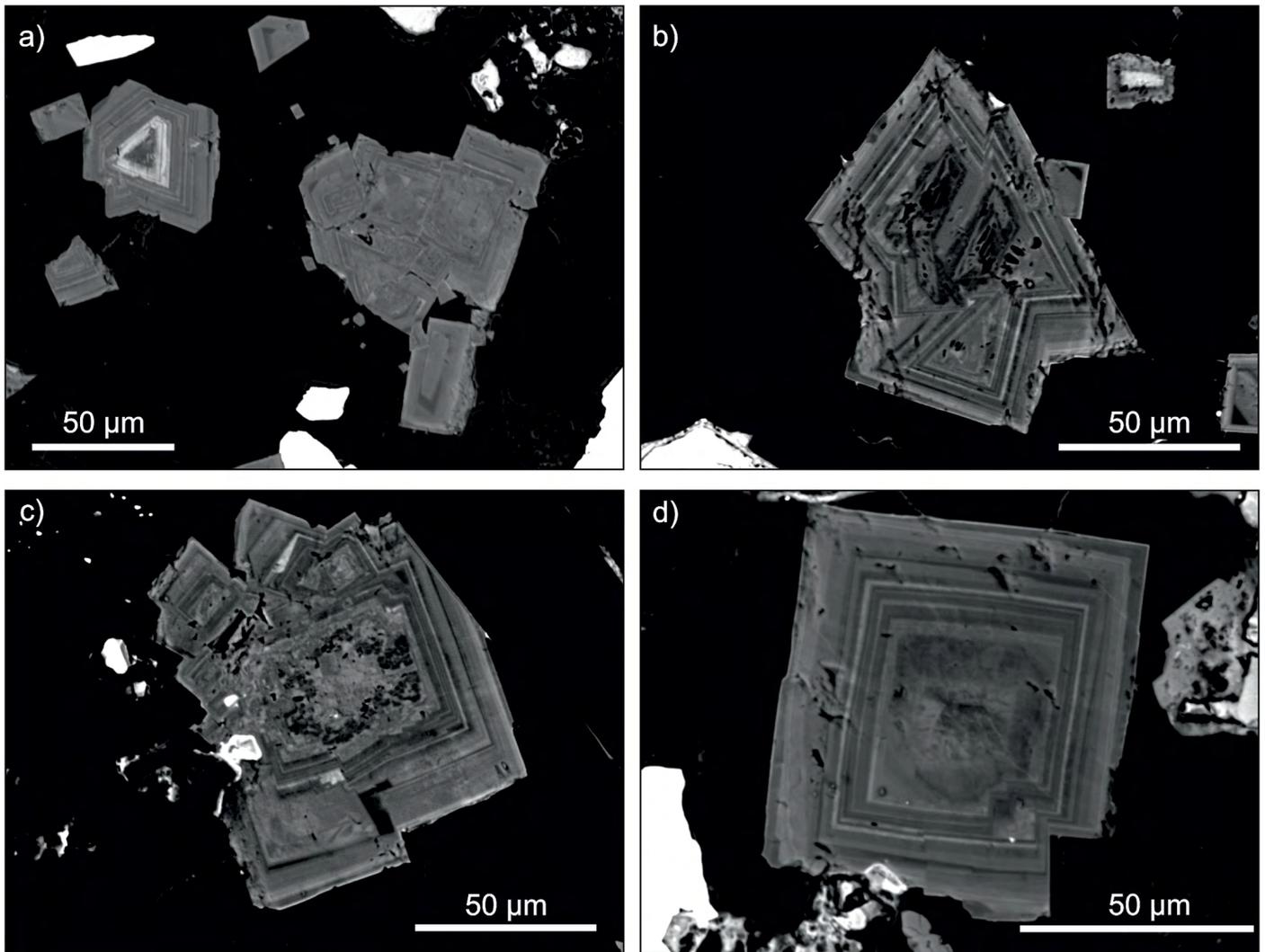
El interés en el estudio de este grupo de minerales radica no sólo en su posibilidad de presentar diversas sustituciones isomórficas dando origen a series de soluciones sólidas entre varios extremos, sino que también brindan información relativa al origen de las rocas encajantes y fluidos parentales, y pueden ser usados como indicadores del ambiente geoquími-

co y físico-químico dominante durante el origen y evolución de los sistemas epitermales. Además, la alunita es una buena herramienta para determinar la edad y evolución geocronológica de los procesos magmáticos, de meteorización, diagenéticos y de alteración (Dill 2001).

## FOSFATOS-SULFATOS DE ALUMINIO EN CAPILLITAS

### Aspecto

Los cristales de FSA fueron hallados en la muestra MSR110. Macroscópicamente se trata de una roca de tonalidades grisáceas a blanquecinas, compuesta principalmente por cuarzo residual (“vuggy”), con abundantes sulfuros y sulfosales diseminados. Al microscopio óptico, el cuarzo forma



**Figura 2.** Imágenes de electrones retrodispersados de FSA. Todos los cristales de FSA muestran zonación, representada por la alternancia de bandas más claras (ricas en Sr y S) y bandas más oscuras (con mayores contenidos de Ca y P). Los núcleos muestran zonación en parches, con procesos de disolución y numerosas cavidades (especialmente visibles en la figura 2a y 2c).

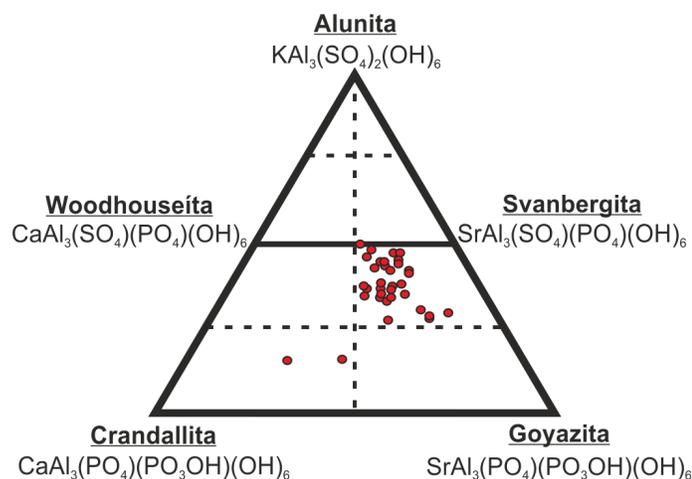
un agregado poligranular xenomórfico, con las paredes de las oquedades tapizadas de cristales euhedrales de mayor tamaño y con el eje *c* orientado hacia la cavidad.

Los FSA se presentan como cristales idiomorfos, romboédricos, de hábito pseudocúbico debido al romboedro {012} (Fig. 2). Las dimensiones varían entre 5  $\mu\text{m}$  y 111  $\mu\text{m}$ , con una media de 43  $\mu\text{m}$ . Estos cristales están incluidos en cuarzo masivo, aislados o como aglomeraciones debido a la coalescencia de distintos centros de nucleación. Cada cristal presenta variaciones composicionales evidenciadas por bandas concéntricas de espesores variables entre menos de 1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , con un ancho promedio de 1.6  $\mu\text{m}$ . En términos generales, el espesor de las bandas se incrementa hacia los bordes de cada cristal. La mayoría de los centros cristalinos presenta un zonado composicional difuso, en parches, pasando abruptamente a bandas concéntricas regulares hacia afuera.

### Composición química

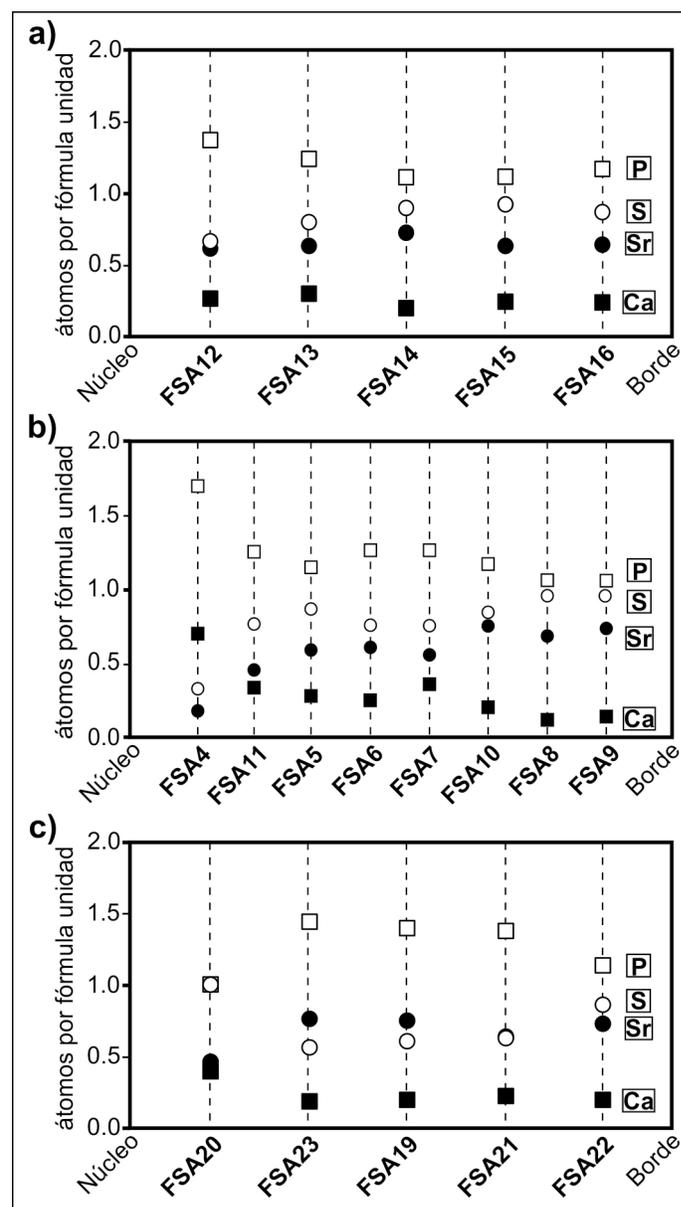
Los cálculos de la fórmula empírica fueron realizados suponiendo que los sitios tetraédricos T estaban totalmente ocupados por P, S y As ( $\Sigma T = 2.00$  átomos por fórmula unidad, apfu). Los contenidos de  $\text{H}_2\text{O}$  fueron calculados teniendo en cuenta que el exceso de iones pentavalentes ( $\text{P}^{5+}$  y  $\text{As}^{5+}$ ) por encima de 1.00 apfu adiciona una carga negativa que debe ser balanceada con un  $\text{H}^+$  (Radoslovich 1982). Algunos de los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro 1. Estas fases muestran una alta sensibilidad al haz de electrones, por lo que se usó baja corriente (5 nA), con el haz lo más desenfocado que permitía el ancho de la zona a analizar (entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ ).

Todos los cristales analizados pertenecen al supergrupo de la alunita, estando los sitios octaédricos ocupados predominantemente por  $\text{Al}^{3+}$ , con una participación de  $\text{Fe}^{3+}$  muy baja,



**Figura 3.** Composición de los minerales FSA presentes en las muestras analizadas de Mina Capillitas.

cercana al límite de detección. Respecto a los sitios tetraédricos,  $\text{P}^{5+}$  y  $\text{S}^{6+}$  son los elementos más abundantes, siendo las concentraciones de  $\text{As}^{5+}$  mucho menores. Los valores de  $\text{P}^{5+}$  varían de 1.0 a 1.7 apfu, con valores medios de 1.2 apfu. Por otro lado, las cantidades de  $\text{S}^{6+}$  varían entre 0.3 y 1.0 apfu, con valores medios de 0.73 apfu. Los cationes más abundantes en sitios dodecaédricos son  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , los cuales se presentan uno a dos órdenes de magnitud por encima de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . El  $\text{Sr}^{2+}$  ocupa la mayoría de estos sitios (máximo 0.8 apfu, mínimo 0.2 apfu, y una media de 0.6 apfu), seguido de  $\text{Ca}^{2+}$  (máximo 0.7 apfu, mínimo 0.1 apfu y media



**Figura 4.** Variaciones composicionales en cristales de FSA. Se observa un enriquecimiento relativo de P, y en menor medida de Ca, en los núcleos cristalinos. Hacia los bordes de los cristales, las concentraciones de S y Sr aumentan en detrimento de P.

de 0.3 *apfu*), quedando la participación de  $Pb^{2+}$  relegada al tercer lugar (máximo de 0.2 *apfu*, mínimo de 0.0 *apfu* y media de 0.1 *apfu*).

Algunas de las fases relevantes en el sistema Ca - Sr - Pb - P - S - (As - Fe) aparecen en el Cuadro 2. Dada la multiplicidad de composiciones de especies dentro del supergrupo de la alunita, muchas de ellas compartiendo cationes y aniones, la descripción de la composición química como combinación de términos extremos, en muchos casos no tiene una solución única, ya que se pueden obtener los mismos resultados con diferentes combinaciones. Otros supergrupos,

tal como el del pirocloro, presentan el mismo problema, cf. Atencio et al. (2010). Por ejemplo, la composición  $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})Al_3(PO_4)_{1.45}H_{0.45}(SO_4)_{0.55}(OH)_{5.55}$  puede ser descripta como una combinación lineal de 0.55 svanbergita + 0.20 goyazita + 0.25 crandallita o bien como 0.40 svanbergita + 0.35 goyazita + 0.05 woodhouseita + 0.20 crandallita.

Teniendo en cuenta que la composición química de los cristales de este yacimiento está dominada por Sr, Ca, Pb, P y S, ocasionalmente con pequeñas cantidades de Fe y As, de manera simplificada (y parcialmente arbitraria) se los puede describir como soluciones sólidas entre goyazita, crandallita,

**Cuadro 1.** Composición química de los minerales FSA, analizados con microsonda de electrones.

%peso	4	5	9	10	11	13	14	15	19	20	21	98	109
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.98	17.63	15.42	17.86	18.90	19.34	16.85	16.65	20.73	16.13	20.49	21.71	26.84
SO <sub>3</sub>	5.82	15.09	15.76	14.46	13.11	13.89	15.28	15.49	10.05	18.17	10.48	9.56	5.77
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	0.61	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	0.71	<0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.91	34.47	33.03	34.24	32.71	33.86	34.43	32.83	32.72	36.25	31.94	34.01	34.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	0.11	0.31	<0.08	0.10	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
ZnO	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	0.25	<0.12	<0.12
CuO	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	0.16	<0.14	<0.14
SrO	3.88	13.19	15.52	16.63	10.08	14.16	15.87	13.59	16.16	10.76	13.78	17.00	10.00
CaO	9.06	3.46	1.66	2.47	4.13	3.49	2.17	2.67	2.22	4.98	2.55	2.57	6.48
PbO	7.28	3.87	5.64	1.05	7.90	2.64	2.06	6.59	3.97	1.64	5.79	1.24	2.46
BaO	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	0.74	<0.32	<0.32	1.83	0.64	0.40	<0.32	<0.32
K <sub>2</sub> O	0.05	0.07	0.16	0.10	0.11	0.13	0.22	0.08	0.03	0.20	0.05	0.02	0.03
Na <sub>2</sub> O	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.03	<0.03	0.07	0.09	<0.03	0.20	<0.03	0.04	<0.03
F	1.25	0.80	<0.25	<0.25	0.92	1.18	0.68	0.50	1.60	0.61	1.27	2.30	1.02
H <sub>2</sub> O*	13.02	11.69	11.22	11.90	11.64	11.93	11.59	11.51	11.27	11.98	11.44	11.40	13.07
F≡O	0.53	0.34	0.04	0.09	0.39	0.50	0.29	0.21	0.67	0.26	0.53	0.97	0.43
total	100.72	99.94	98.45	98.85	99.13	100.95	99.84	99.78	99.98	101.29	98.06	99.57	99.43
Fórmula empírica ( <i>apfu</i> )**													
P	1.68	1.14	1.05	1.16	1.24	1.22	1.09	1.10	1.40	1.00	1.38	1.41	1.68
S	0.32	0.86	0.95	0.84	0.76	0.78	0.88	0.90	0.60	1.00	0.62	0.55	0.32
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Σ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Al	2.94	3.10	3.13	3.11	2.98	2.98	3.11	3.01	3.07	3.13	2.99	3.08	2.98
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Σ	2.94	3.10	3.13	3.11	2.98	2.98	3.13	3.01	3.08	3.13	3.01	3.09	2.98
Sr	0.17	0.58	0.72	0.74	0.45	0.61	0.71	0.61	0.75	0.46	0.63	0.76	0.43
Ca	0.71	0.28	0.14	0.20	0.34	0.28	0.18	0.22	0.19	0.39	0.22	0.21	0.51
Pb	0.14	0.08	0.12	0.02	0.16	0.05	0.04	0.14	0.09	0.03	0.12	0.03	0.05
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.02	0.01	0.00	0.00
K	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Σ	1.02	0.95	1.00	0.97	0.96	0.97	0.96	0.99	1.09	0.95	0.98	1.00	0.99

\*Calculado.\*\*Normalización realizada según P + S + As = 2.

**Cuadro 2.** Especies de FSA pertenecientes al sistema Ca - Sr - Pb - P - S - (As - Fe).

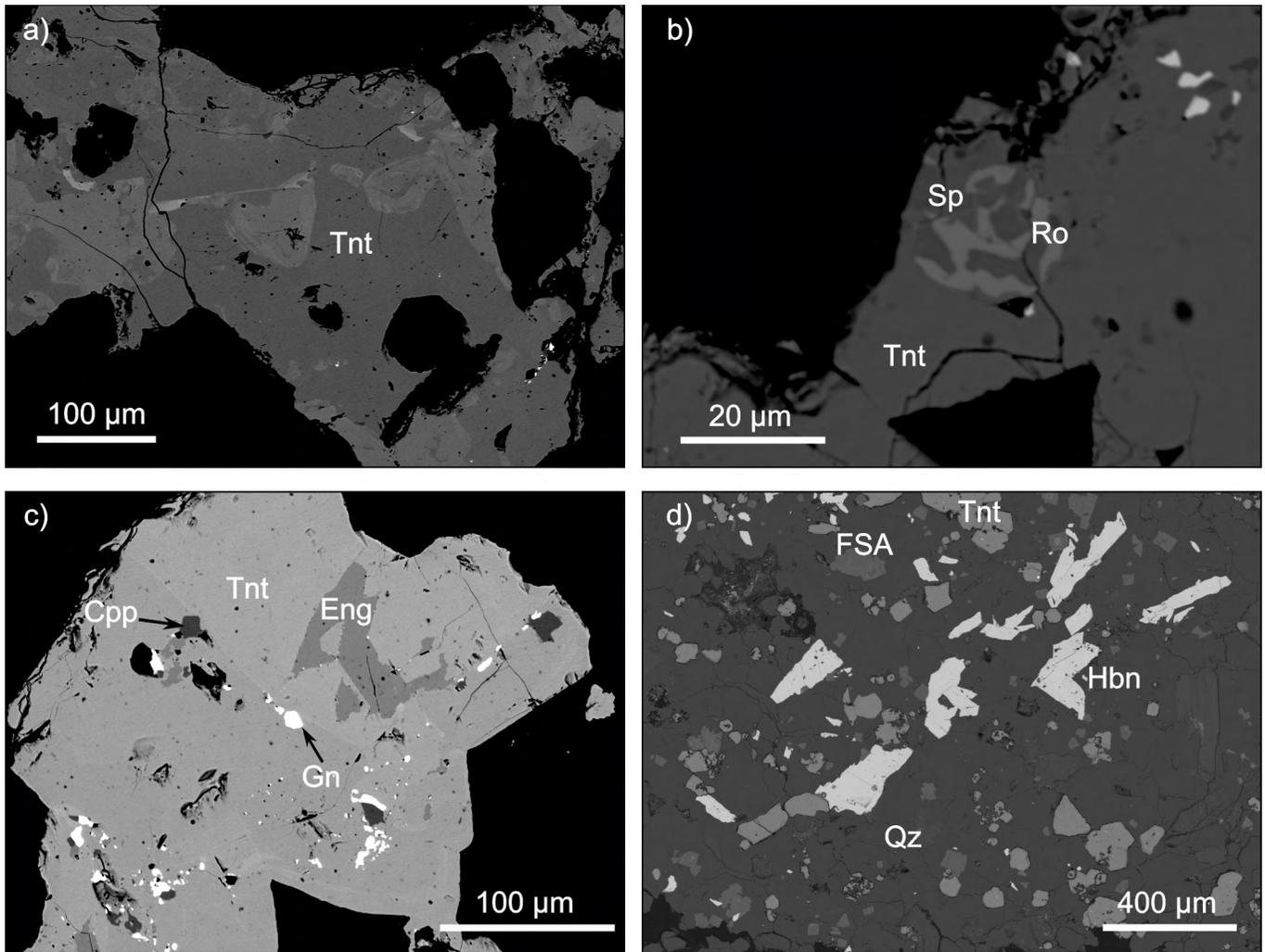
Especie	Composición química
<i>Grupo de la plumbogummita</i>	
goyazita	$SrAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
crandallita	$CaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
plumbogummita	$PbAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
kintoreita	$PbFe^{3+}_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
gorceixita	$BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
benauita	$SrFe^{3+}_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
<i>Grupo de la beudantita</i>	
beudantita	$PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$
corkita	$PbFe^{3+}_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6$
hidalgoita	$PbAl_3(SO_4)(AsO_4)(OH)_6$
hinsdalita	$PbAl_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6$
kemmlitzita	$SrAl_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$
woodhouseíta	$CaAl_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6$
svanbergita	$SrAl_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6$

woodhouseíta y svanbergita, con cantidades minoritarias de plumbogummita y beudantita (que aportan el Pb, As y Fe). Las covariaciones entre Sr y S, y entre Ca y S, no son estadísticamente significativas ( $r^2 = 0.080$  y  $0.015$ , respectivamente), lo que significa que el ingreso de estos elementos no está acoplado de una manera simple. El  $Fe^{3+}$  está presente en cantidades muy bajas, coincidiendo con la brecha composicional entre términos ricos en Al y Fe frecuentemente observada en estos grupos (Scott 1987).

Según la clasificación de Scott (1987), el 94 % de los puntos analizados corresponden predominantemente a svanbergita, mientras que el resto es clasificado como crandallita (Fig. 3).

Es notable el contenido en F de algunos cristales (hasta 2.30 % peso de F, equivalente a 0.56 *apfu* F).

Los resultados químicos muestran que el bandeo composicional en estos minerales es producto del reemplazo de  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$  y de  $P^{5+}$  por  $S^{6+}$ . Si bien  $Sr^{2+}$  y  $P^{5+}$  dominan en



**Figura 5.** Imágenes de electrones retrodispersados de los minerales asociados a FSA en la muestra MSR110: a) Cristal de tennantita-(Zn) con zonado interno irregular en ganga de cuarzo; b) Roquesita con textura mirmequítica asociada a esfalerita, dentro de tennantita-(Zn); c) Cristales de enargita, calcopirita y galena incluidos en tennantita; d) Cristales de hübnerita asociados a tennantita-(Zn) y FSA en cuarzo. Abreviaturas: Tnt: tennantita, Ro: roquesita, Sp: esfalerita, Hbn: Hübnerita, Eng: enargita, Ccp: calcopirita, FSA: fosfatos-sulfatos de aluminio, Qz: cuarzo.

todas las muestras, siempre coexisten con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{S}^{6+}$ , formando soluciones sólidas que no alcanzan los términos extremos de estas series. En términos generales, los valores de  $\text{P}^{5+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  más elevados se presentan en los núcleos cristalinos, dentro de los cuales se identificaron las únicas muestras de crandallita, con una mayor participación de  $\text{S}^{6+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  hacia los bordes del cristal (Fig. 4).

### Minerales asociados a los FSA

Las fases presentes en las muestras con FSA son tennantita-(Zn), pirita y hübnerita como los principales minerales de mena, con cantidades pequeñas de esfalerita, enargita, galena y calcopirita, y trazas de roquesita, siendo cuarzo el mineral de ganga dominante. Para caracterizarlos químicamente se realizaron 56 análisis de microsonda de electrones, algunos de los cuales se muestran en los Cuadros 3 y 4. La tennantita-(Zn) se presenta masiva o raramente en costras de pequeños cristales intercrecidos tapizando cavidades. En imágenes de electrones retrodispersados (BSE) muestra zonaciones químicas irregulares (Fig. 5a), determinadas principalmente por el reemplazo de As por Sb. Muy localmente, en algunos sectores pequeños de unos pocos  $\mu\text{m}$  de ancho, la relación Sb/As llega a 0.86, si bien en general es mucho menor. La tennantita-(Zn) se aproxima en algunos sectores al término extre-

mo  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ , con trazas de Ag (0.02 *apfu*), una relación  $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe})$  de 0.95 y  $\text{As}/(\text{As} + \text{Sb})$  de 0.97.

Son comunes las inclusiones de esfalerita, galena y calcopirita y, en menor medida, de enargita y roquesita (Fig. 5b y c), de dimensiones que alcanzan algunas decenas de micrómetros. La enargita, cuya composición química se aproxima a la ideal ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), se presenta en prismas incluidos en tennantita-(Zn). Los cristales de galena son pequeños (raramente superan 10  $\mu\text{m}$ ), y están comúnmente asociados a calcopirita en masas subhedrales a anhedrales. La esfalerita, pobre en hierro (entre 0.04 y 0.06 %peso de Fe), es escasa en la muestra, y en ocasiones se presenta intercrecida con roquesita ( $\text{CuInS}_2$ ), mostrando texturas mirmequíticas (Fig. 5b). De todos los minerales analizados, la esfalerita es el único que posee Cd en cantidades detectables por microsonda de electrones (hasta 0.18 %peso de Cd). La hübnerita aparece en cristales prismáticos tabulares, subhedrales, que pueden alcanzar 0.5 mm de largo (Fig. 5d). Este óxido es muy pobre en hierro, con una relación  $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$  entre 0.91 y 0.99; hay un enriquecimiento en Fe muy modesto hacia los bordes de los cristales. Estos valores son similares a los obtenidos sobre cristales de la misma localidad, mediante análisis por vía húmeda realizados por Márquez Zavalía (1984).

**Cuadro 3.** Composición química de minerales asociados a FSA, analizados con microsonda de electrones.

%peso	S	Cu	Fe	Zn	Ag	In	Pb	Mn	As	Sb	Bi	Cd	Ni	Total
tennantita 1	27.92	44.48	0.24	7.78	<0.05	s.d.	<0.04	0.19	18.05	1.28	<0.04	<0.08	0.04	99.99
tennantita 2	27.11	41.07	0.16	7.49	0.26	s.d.	<0.04	0.12	10.41	14.33	<0.04	<0.08	<0.03	100.94
tennantita 3	27.50	42.43	0.23	7.48	0.09	0.18	<0.04	0.09	15.65	5.98	0.10	<0.08	<0.03	99.73
enargita	32.44	48.26	0.05	0.33	<0.05	<0.07	0.13	0.03	18.89	0.24	<0.04	<0.08	<0.03	100.37
calcopirita	34.95	34.87	28.65	0.55	0.06	<0.06	0.12	<0.02	1.05	<0.02	<0.04	<0.08	<0.03	100.25
pirita	54.00	0.13	45.54	<0.07	<0.05	s.d.	0.07	<0.02	0.37	0.07	<0.05	<0.07	0.04	100.21
roquesita 1	25.31	25.66	0.15	1.94	<0.07	47.15	<0.05	<0.02	<0.30	<0.09	<0.05	<0.11	s.d.	100.23
roquesita 2	25.31	26.08	0.12	1.84	<0.07	47.41	0.11	0.03	0.53	<0.09	<0.05	<0.11	s.d.	101.42
esfalerita 1	33.42	2.30	<0.04	58.78	<0.06	2.75	0.07	0.51	0.68	<0.03	<0.04	<0.08	<0.03	98.51
esfalerita 2	32.99	1.84	0.06	62.98	<0.06	0.28	<0.04	0.25	0.81	<0.03	<0.04	0.18	<0.03	99.37
Fórmulas empíricas ( <i>apfu</i> )*														
tennantita 1	12.95	10.41	0.06	1.77	0.00	s.d.	0.00	0.05	3.58	0.16	0.00	0.00	0.01	
tennantita 2	13.11	10.02	0.04	1.78	0.04	s.d.	0.00	0.03	2.15	1.82	0.00	0.00	0.00	
tennantita 3	13.05	10.16	0.06	1.74	0.01	0.02	0.00	0.03	3.18	0.75	0.01	0.00	0.00	
enargita	3.98	2.99	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.01	0.00	0.00	0.00	
calcopirita	2.00	1.01	0.94	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	
pirita	2.01	0.00	0.98	0.00	0.00	s.d.	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
roquesita 1	1.93	0.99	0.01	0.07	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
roquesita 2	1.91	0.99	0.01	0.07	0.00	1.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
esfalerita 1	1.03	0.04	0.00	0.89	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
esfalerita 2	1.01	0.03	0.00	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	

s.d.: sin determinar

\*Minerales normalizados a cantidad total de átomos por fórmula unidad: tennantita 29 átomos, enargita 8 átomos, calcopirita y roquesita 4 átomos, pirita 3 átomos, esfalerita 2 átomos.

## CRISTALOQUÍMICA Y AMBIENTES DE FORMACIÓN DE PIROMORFITA

La piromorfita  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ , es un fosfato perteneciente al grupo de la apatita, dentro del supergrupo homónimo (Pase-

**Cuadro 4.** Composición química de hübnerita asociada a FSA, analizada con microsonda de electrones.

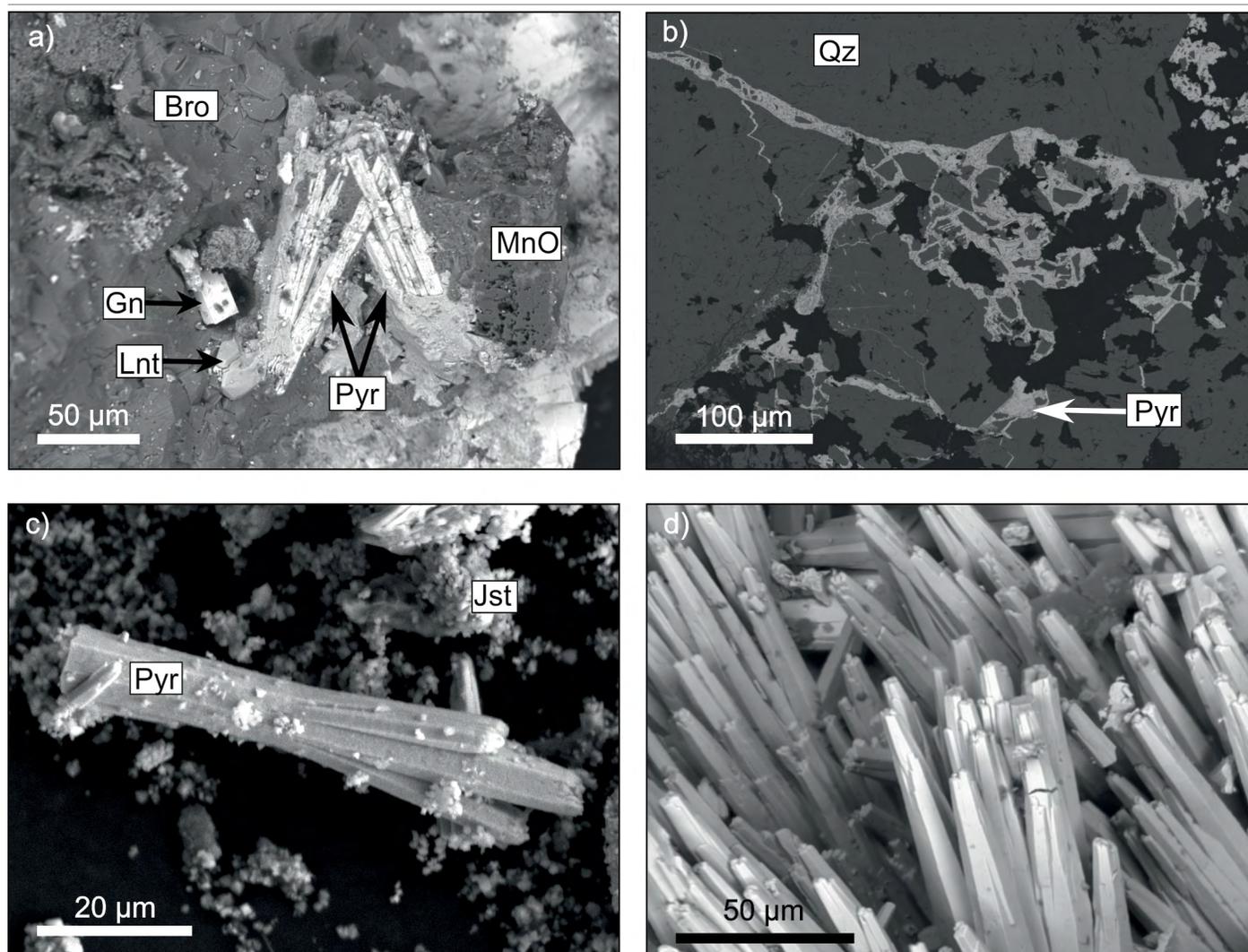
%peso	WO <sub>3</sub>	MnO	FeO	Total
hübnerita 1	76.84	22.96	0.59	100.39
hübnerita 2	76.28	19.80	1.99	98.09
Fórmula empírica ( <i>apfu</i> )*				
hübnerita 1	1.00	0.98	0.02	
hübnerita 2	1.02	0.86	0.09	

\*Normalización realizada según  $\Sigma O = 4$ .

\*\*Los valores de Mg, Zn, Pb y Ca no se muestran por quedar debajo del límite de detección.

ro et al. 2010). Se trata de un mineral supergénico, que se halla comúnmente en las zonas de oxidación de yacimientos ricos en plomo, asociado a otros minerales secundarios de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . En su estructura cristalina, el fósforo forma el grupo aniónico  $(PO_4)^{3-}$ , en el cual el  $P^{5+}$  puede sustituirse con  $As^{5+}$  y  $V^{5+}$ , dando lugar a los minerales mimetita y vanadinita, respectivamente. El sitio ocupado por  $Cl^-$  puede también ser ocupado por  $F^-$  u  $(OH)^-$  (Pasero et al. 2010).

Tradicionalmente, la piromorfita ha sido utilizada como mena secundaria de plomo. Sin embargo, varios autores (Ruby et al. 1994, Stanforth y Qiu 2001, Eusden et al. 2002, Basta y McGowen 2004) dan cuenta sobre su utilidad en la remediación de sitios (suelos y aguas) contaminados con Pb y As, debido a su baja solubilidad y gran capacidad de retención de estos elementos (Nriagu 1973). Además de la insolubilidad, la relativa abundancia de estos minerales les posi-



**Figura 6.** a-b) Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra MSR007, mostrando las fases asociadas a piromorfita. La galena presenta rasgos de disolución en los bordes del cristal; c) Imagen de electrones secundarios de la muestra ALMSR004, mostrando piromorfita en asociación con pequeños cristales romboédricos; d) Imagen de electrones dispersados de la muestra MSR007 en la cual se observan los característicos cristales bipiramidales de piromorfita con los extremos truncos. Abreviaturas: Pyr: piromorfita, Bro: brochantita, Gn: galena, Lnt: linarita, MnO: óxidos de Mn, Qz: cuarzo, Jrs: jarosita.

bilita registrar y retener información relacionada a los fluidos de formación, permitiendo reconstruir las composiciones de elementos trazas en sitios donde los procesos supergénicos puedan ser datados usando diferentes minerales coetáneos. Esto los convierte en buenas herramientas de prospección y potenciales indicadores sensibles de los procesos que ocurren durante la oxidación y meteorización de los depósitos minerales, pudiendo mantener esta información por largo tiempo, incluso durante transporte fluvial (Markl et al. 2014).

Si bien la piromorfita no se trata de un mineral raro o escaso a nivel mundial, no existen muchas localidades argentinas en donde haya sido identificada su presencia. Ha sido descrita en los siguientes distritos: Gonzalito (Río Negro, Brodtkorb 2015), El Guaico (Córdoba, Sureda 1978), Paramillos de Uspallata (Mendoza, Botto et al. 1996) y La Poma-Incachule (Salta, Argañaraz y Sureda 1979).

## PIROMORFITA EN CAPILLITAS

### Aspecto y paragénesis

Los cristales de piromorfita fueron hallados en las muestras MSR007 y ALMSR004, recolectadas dentro de la mina Santa Rita, en el Nivel 0, Pique A. La primera de ellas corresponde a una veta mineralizada en contacto con la roca de caja, compuesta por granito con alteración filica moderada, mientras que la segunda corresponde a concreciones amarillentas, formando estalactitas con signos de actividad biológica en las paredes y el techo del túnel minero. A su vez, cristales de piromorfita también fueron identificados en la muestra ESC3, correspondiente a sedimentos finos obtenidos de una escombrera ubicada en el filo Capillitas, la cual acopia materiales presumiblemente provenientes de la veta La Rosario.

La asociación mineral de la veta de donde fue obtenida la muestra MSR007 incluye como minerales de mena esfalerita, galena, pirita, calcopirita, arsenopirita, covellita, calcosina,

**Cuadro 5.** Composición química de piromorfita, analizada con microsonda de electrones.

%peso	C6-pir1	C6-pir2	C6-pir4	C6-pir5	C9-pir7	C9-pir20	C9-pir21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.68	16.32	16.37	16.86	17.87	15.92	16.41
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.34	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.17	0.02
SiO <sub>2</sub>	<0.04	<0.04	0.08	0.06	<0.04	0.05	<0.04
PbO	77.29	79.63	80.40	79.17	75.11	79.84	78.59
FeO	0.14	0.07	<0.05	0.10	<0.05	0.07	<0.05
MnO	0.31	0.19	0.05	0.04	<0.03	<0.03	<0.03
ZnO	<0.05	0.06	0.14	0.15	0.48	0.29	0.40
CaO	2.41	1.40	1.25	1.07	3.32	0.73	0.88
F	0.04	0.10	0.58	0.09	0.21	0.04	0.10
Cl	2.50	2.64	2.49	2.46	2.31	2.25	2.27
H <sub>2</sub> O*	0.12	0.00	0.00	0.05	0.09	0.18	0.12
Cl≡O	0.56	0.60	0.56	0.56	0.52	0.51	0.51
F≡O	0.02	0.04	0.24	0.04	0.09	0.02	0.04
total	99.13	100.11	100.56	99.51	98.86	99.01	98.22
Fórmula empírica (apfu)**							
P	2.970	2.972	2.991	3.082	3.079	2.980	3.062
As	0.005	0.038	0.00	0.004	0.002	0.00	0.00
V	0.026	0.00	0.00	0.00	0.007	0.024	0.002
Si	0.00	0.000	0.017	0.013	0.00	0.010	0.00
Σ	3.001	3.010	3.008	3.099	3.088	3.014	3.064
Pb	4.377	4.612	4.671	4.602	4.115	4.752	4.664
Fe	0.024	0.012	0.00	0.019	0.00	0.013	0.00
Mn	0.055	0.035	0.009	0.008	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.009	0.023	0.025	0.073	0.047	0.064
Ca	0.543	0.322	0.290	0.248	0.724	0.174	0.207
Σ	4.999	4.990	4.993	4.902	4.912	4.986	4.935

\*Calculado. \*\* Normalización realizada según Σcationes = 8.

digenita y trazas de cobre, en ganga de rodocrosita y cuarzo. Entre las oxisales secundarias, cerusita y linarita están en contacto directo con la piromorfita; en la misma muestra aparecen también anglesita, brochantita, y óxidos-hidróxidos de Fe y Mn (“*limonita*” y “*wad*”).

Los cristales de galena son cúbicos, con rasgos de disolución, y son comunes las texturas de reemplazo con covellita. Los minerales secundarios de Pb más abundantes son cerusita, linarita y piromorfita, los cuales se encuentran comúnmente asociados entre sí, rellenando vetillas y microfracturas internas (Fig. 6 a y b). La brochantita es común y se presenta como agregados esferoidales de cristales. La muestra está parcialmente cubierta por óxidos-hidróxidos masivos de Mn.

Por su parte, la muestra ALMSR004 cuenta con una asociación mineral más simple, compuesta principalmente por jarosita, cuarzo, piromorfita y brochantita. La jarosita es abundante en toda la muestra y se presenta como pequeños cristales romboédricos de hasta 1  $\mu\text{m}$  de longitud. La piromorfita es común y presenta buen desarrollo cristalino (Fig. 6c).

En la muestra obtenida de la escombrera (ESC3), compuesta por material suelto de granulometría arena a limo, junto a piromorfita se identificó la presencia de jarosita, esfalerita, galena, pirita, calcopirita, cuarzo, muscovita, illita, anglesita, cerusita, yeso y óxidos de Fe y Mn. Los cristales de piromorfita se encuentran íntimamente asociados con los óxidos masivos de Mn.

Los cristales de piromorfita se encuentran como prismas hexagonales largos rematados por terminaciones bipiramidales  $\{hki\bar{1}\}$ , con  $h \gg l$  (Fig. 6d). Los cristales presentan en ocasiones una bifurcación en sus puntas (Fig. 6c). Las longitudes (medidas a lo largo del eje c) varían entre 15  $\mu\text{m}$  y 124  $\mu\text{m}$ , con una media de 44  $\mu\text{m}$ . Los cristales son de color pardo amarillento, con brillo graso.

### Composición química

Se analizó el material de la muestra MSR007, en una sección pulida estándar. Los análisis muestran que la composición no es homogénea, observándose zonación en algunas imágenes de SEM-BSE. En el Cuadro 5 aparecen algunos de los resultados obtenidos.

Entre los sustituyentes del  $\text{Pb}^{2+}$ , el  $\text{Ca}^{2+}$  es el elemento más abundante, evidenciando una solución sólida hacia fosfohedifana,  $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . Las concentraciones de Zn, Fe y Mn en estas posiciones son mucho menores. Cuando están presentes, las zonaciones químicas se deben fundamentalmente al reemplazo de Ca por Pb. La cantidad de Mn, a pesar de ser reducida (hasta 0.31 %peso de MnO, 0.055 *apfu*), es una de las más elevadas registradas en piromorfita, y refleja

el ambiente de formación rico en este metal. En sitios tetraédricos se observan bajas concentraciones de  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  reemplazando a  $\text{P}^{5+}$ , por lo que el mineral está próximo al término extremo piromorfita. En cuanto al sitio de los iones monovalentes, se observa una sustitución muy limitada de Cl por  $\text{F}^-$  y  $\text{OH}^-$ .

Se analizó también la cerusita asociada. Casi todos los cristales analizados contienen trazas de Ca (0.01 - 0.06 %peso de CaO); otros metales están presentes solo en algunos sectores ( $\text{FeO} \leq 0.17$ ,  $\text{MnO} \leq 0.14$ ,  $\text{ZnO} \leq 0.11$ , en %peso), pero la mayor parte dan por debajo de los límites de detección.

## FLUORAPATITA

La fluorapatita está diseminada en el granito encajante de las vetas, tanto en la facies porfírica como equigranular. Si bien este fosfato no se generó durante el proceso de mineralización, se lo incluye aquí sólo a los efectos de completar la mineralogía de fosfatos del área.

Se presenta en cristales subhedrales a euhedrales (prismas hexagonales) de hasta 200  $\mu\text{m}$  de largo, algunos mostrando evidencias de disolución. Son siempre muy ricos en F (3.15 - 3.74 %peso de F), estando el Cl por debajo del límite de detección en la mayoría de los análisis. La composición es típica de apatita granítica, con Mn (1.06 - 1.30 %peso de MnO) y Fe (0.36 - 0.49 %peso de FeO) sustituyendo a Ca. Se detectaron, además, trazas de Na y Mg (0.07 - 0.13 y 0.06 - 0.08 %peso de los respectivos óxidos).

## DISCUSIÓN

### Fosfatos-sulfatos de aluminio

La formación de los FSA está relacionada a la acción de fluidos ácidos, oxidantes y de alta temperatura, sobre los minerales de la roca encajante, provocando su disolución y liberando los elementos necesarios para la precipitación de los FSA. En consonancia con lo observado por otros autores (Aoki et al. 1993, Dill 2001, Bajnóczy et al. 2004), los núcleos de estos cristales presentan mayores concentraciones de  $\text{P}^{5+}$  y valores máximos de  $\text{Ca}^{2+}$ , enriqueciéndose en  $\text{S}^{6+}$  hacia los bordes. Esta tendencia podría ser explicada como un estadio inicial de formación de los cristales, en los cuales se da un mayor aporte de  $\text{P}^{5+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  por parte de la disolución de apatita y feldespatos. El aumento de  $\text{S}^{6+}$  se asocia a una disminución en el pH de los fluidos. La variación química de núcleo

a borde que presentan estos minerales, es típica para FSA formados en entornos hipogénicos, en contraste con los que precipitan en ambientes de sulfato ácido ricos en vapor y los FSA supergénicos (Dill 2001).

En otros estudios, estos minerales suelen presentar bandas externas de composición alunítica, las cuales no han sido encontrados en el presente trabajo. La ausencia de alunita puede deberse a la ubicación de la muestra analizada, la cual se encuentra alejada de la zona de alteración argílica avanzada, y por lo tanto posee menores tenores de  $S^{6+}$  y  $K^+$ .

El contenido de Sr de las facies félsicas del batolito de Capillitas es reducido, entre 18 y 49 ppm (promedio 35 ppm,  $n = 15$ ), mientras que los contenidos de  $P_2O_5$  oscilan entre 0.10 y 0.69 %peso (promedio 0.38,  $n = 15$ ) (Rossi et al. 2002). Esto limita la cantidad de FSA que puede formarse a partir de la destrucción de apatita y feldespatos.

La presencia de núcleos cristalinos irregulares y con zonación difusa estaría asociada a un desequilibrio inicial entre los procesos de disolución y precipitación, debido a fluctuaciones en la temperatura, composición y saturación de los fluidos mineralizantes. Particularmente, la disociación de HCl y  $H_2SO_4$  en estadios iniciales, resulta en fluidos muy ácidos, los cuales pueden disolver los FSA dándoles formas xenomórficas (Watanabe y Hedenquist 2001).

La presencia de oscilaciones composicionales en minerales hidrotermales es el resultado de factores geológicos y otros propios de la cinética de cristalización. En el caso de los FSA de Capillitas los factores más relevantes son probablemente fluctuaciones en la composición de los fluidos [también evidenciada por las oscilaciones en la relación As / Sb de tennantita-(Zn)], variaciones en el pH (disolución de portadores de P y Sr) y fugacidad de oxígeno (oxidación de azufre a  $S^{6+}$  y posterior incorporación como  $SO_4^{2-}$  a los FSA). La zonación también es influenciada por procesos de desequilibrio, donde hay una competencia entre la incorporación de iones en la estructura de los FSA y la difusión de iones no incorporados alejándose de la interfase cristal-solución (Watson 1996). La acumulación de iones rechazados aumenta en la adyacencia del cristal, hasta llegar un momento en que se satura una composición dada y precipita, formando una capa composicionalmente contrastada con la inmediatamente anterior. Este proceso se repite cíclicamente, contribuyendo a modular las variaciones provocadas por factores extrínsecos.

La formación de bandas que envuelven el núcleo indica una modificación de las condiciones de precipitación, donde las fluctuaciones composicionales de los fluidos continúan, pero no se observa disolución. Procesos supergénicos actuando sobre la muestra produjeron una leve disolución de

las capas más externas en algunos cristales.

Las relaciones texturales y paragénesis sugieren un origen hipogénico para los minerales FSA de la muestra estudiada. De acuerdo a la evolución de minerales FSA propuesta por Dill (2001), los cristales se clasifican dentro de la etapa I, caracterizada por presentar un núcleo parcialmente alterado, enriquecido en Sr, Ca, y P, y empobrecido en S.

Las relaciones texturales indican que los FSA precipitaron antes o coetáneamente con hübnerita; la tennantita-(Zn) es posterior y reemplaza parcialmente la hübnerita.

La veta donde se extrajo esta muestra presenta características mixtas entre depósitos de sulfuración intermedia y alta, y muestra mejor coincidencia con temperaturas de formación entre 200 y 230 °C, de acuerdo a los criterios detallados por Hedenquist et al. (2000). La presencia de rodocrosita (escasa y no presente en la misma muestra de los FSA) en esta veta es típica de depósitos de sulfuración intermedia, mientras que la enargita paragenética con tennantita-(Zn) y calcopirita es una asociación que indica alta sulfuración. Franchini et al. (2011) definen condiciones similares para la formación de FSA en el yacimiento Agua Rica, ubicado pocos kilómetros al este, y asociado al mismo sistema eruptivo - hidrotermal.

### Piomorfita

Dada la baja solubilidad de piomorfita, y la abundancia de Pb en el sistema, su precipitación dentro del yacimiento estaría supeditada a la disponibilidad de P.

La presencia de piomorfita en el yacimiento es producto de diferentes procesos. Los cristales hallados en la veta dentro de la mina Santa Rita estarían asociados a los procesos supergénicos naturales de oxidación que afectaron al depósito desde el Pleistoceno, producto de la circulación de fluidos meteóricos por las fracturas presentes en la roca. Por otro lado, la formación de piomorfita en las paredes y techo del túnel minero, así como también la de aquellos cristales identificados en la escombrera, estaría asociada a los últimos cientos de años de actividad minera desarrollada en el sector. El buen desarrollo de estos cristales en relativamente poco tiempo de formación está de acuerdo con las tasas de crecimiento estudiadas por otros autores para este mineral (Keim y Markl 2015). Es muy probable la participación de bacterias en la cristalización de piomorfita de estas yacencias post-actividades mineras, acelerando la biodisponibilidad de algunos elementos (Burmam et al. 2013) y la precipitación del mineral.

### Fuentes de los elementos

Las principales fuentes de P que dan origen a estos minerales fosfatados son fundamentalmente apatita y feldespato

potásico, los cuales han sido identificados en el granito que forma la roca de caja del yacimiento. La liberación de P desde los feldespatos para la formación de fosfatos ya ha sido demostrada por otros autores (Bea et al. 1992, London 1992, Breiter et al. 2002). Análisis de microsonda hechos a microclino del granito encajante de las vetas indican contenidos de hasta 0.3 %peso de  $P_2O_5$ , con una media de 0.2 %peso (datos propios no publicados). Debido a la abundancia modal de microclino y a la facilidad con que el P puede ser liberado de su estructura cristalina, se le brinda una importancia preponderante como fuente de este elemento. Si bien varios autores (Stoffregen y Alpers 1987, Dill 2001, Georgieva et al. 2002) sostienen que la presencia de rocas graníticas peraluminosas con apatita son de gran importancia para la formación de estos minerales, las proporciones modales de apatita son marcadamente inferiores a las de feldespato en este yacimiento. Este aumento de P en los granitos altamente diferenciados está relacionado al aumento general de la solubilidad del P en fundidos peraluminosos (Pichavant et al. 1992), mientras que la concentración de este elemento en feldespatos se explica por la falta de Ca, la cual limita la formación de apatita (Breiter et al. 2002).

Las fuentes de Ca, Sr y Al son más difíciles de asignar con certeza, debido a la abundancia de minerales portadores de estos elementos en la zona. Además de estar presente en plagioclasas, el Ca es abundante en rodocrosita. El Al y Sr pueden haber sido lixiviados de plagioclasas [con %peso de SrO cercano a 0.08 (datos propios no publicados)] y microclino durante la alteración por fluidos ácidos.

El Pb en solución que da origen a la piromorfita es producto de la meteorización química de galena, la cual es más soluble en ambientes ácidos oxidantes, como los que se encuentran en la zona de estudio (Yaciuk et al. 2019). La asociación mineral que acompaña a galena (covellita, anglesita, cerusita y piromorfita) y sus relaciones texturales, indican un grado avanzado de meteorización (Keim y Markl 2015). De manera secundaria, anglesita y cerusita pueden ser fuentes de Pb en presencia de soluciones subsaturadas en sus elementos constituyentes.

## CONCLUSIONES

Los fosfatos son escasos en Capillitas, reflejando el quimismo de los fluidos mineralizantes y la disponibilidad de P en las rocas de la diatrema y en el granito de caja. Registran tanto la alteración hipogénica relacionada a la mineralización (FSA) como procesos supergénicos (piromorfita).

Los FSA descriptos aquí desplazan hacia el oeste el límite del sistema de alta sulfuración. Evidencian una historia compleja que muestra variaciones en el aporte de los elementos formadores, lixiviados y transportados por fluidos hipogénicos, y que es compartida por al menos un depósito más en el mismo sistema hidrotermal (Agua Rica, Franchini et al. 2011). La piromorfita indica procesos supergénicos, donde el Pb liberado de galena (o de fases de alteración) es fijado por fósforo disuelto en aguas meteóricas. Dado que aparece también en entornos dominados por actividad microbiológica, es muy probable que estos organismos participen del ciclo del P (e indirectamente del Pb). Dada la insolubilidad de la piromorfita, esta fase puede ser relevante como inmovilizadora local de este metal, impidiendo su transporte a cursos de agua.

A partir del presente estudio, se pudo confirmar la presencia de dos familias de fosfatos en el yacimiento Mina Capillitas, una clase mineral que ha sido poco estudiada en la localidad. Los minerales fosfatados-sulfatados de aluminio están enriquecidos en  $Sr^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  y se clasifican como svanbergita y crandallita, siendo el primero mucho más abundante que el segundo. El  $Pb^{2+}$  es un accesorio común en estos minerales, aunque no adquiere concentraciones considerables. La ausencia de  $K^+$  y las bajas concentraciones de  $S^{6+}$  respecto a  $P^{5+}$ , dan indicio de un ambiente formacional de alta sulfuración moderadamente ácido, sin llegar a valores extremos. Los bandeados composicionales de estos minerales, dan cuenta de una historia evolutiva compleja, con pulsos hidrotermales de composición variable, generando precipitación, disolución y brechamiento.

La presencia de cristales de piromorfita en ambientes diversos evidencia el accionar de distintos procesos de mineralización afectando al yacimiento, siendo la presencia de microorganismos un factor fundamental para su precipitación en las paredes de la mina y en las escombreras.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado con fondos del proyecto "Anatexis y magmatismo peraluminoso paleozoico de las Sierras Pampeanas Orientales (Argentina): procesos petrogenéticos involucrados en el reciclado de corteza continental" SECYT-UNC, y los proyectos PIP 2017-2019 GI: 11220170100088CO, PUE CICTERRA-2016, PICT-2017-2026 y SECYT – UNC: 336-20180100385-CB. Los autores agradecen a la familia Yampa por su hospitalidad y por facilitar el acceso a los sitios de muestreo, y a Maximiliano Medina

por su colaboración en la preparación de las muestras. La versión original fue mejorada por los aportes de los revisores M. F. Márquez Zavalía y J. C. Oyarzábal, a quienes se agradece la crítica constructiva.

## REFERENCIAS

- Aceñolaza, F.G., Toselli, A. J., Durand, F. R. y Diaz Taddei, R. 1982. Geología y estructura de la región norte de Andalgalá, Provincia de Catamarca. *Acta Geológica Lilloana* 16 (1): 121-139.
- Angelelli, V. y Rayces, E. 1946. Estudio geológico-minero del distrito cuprífero Capillitas, departamento Andalgalá, provincia de Catamarca. Dirección General de Fabricaciones Militares (reporte inédito), 102 p., Buenos Aires.
- Angelelli, V., Schalamuk, I. y Cagnoni, J. 1974. La rodocrosita del yacimiento cuprífero de Capillitas, Dpto. Andalgalá, Prov. de Catamarca, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 29: 105-127.
- Aoki, M., Comsti, E.C. y Lazo, F.B. 1993. Advanced argillic alteration and geochemistry of alunite in an evolving hydrothermal system at Baguio, Northern Luzon, Philippines. *Resource Geology* 43: 155-164.
- Argañaraz, R. y Sureda, R. 1979. El yacimiento plumbífero "La Esperanza", departamento La Poma, provincia de Salta, República Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología* 10 (3): 1-11.
- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Gieré, R. y Katashov, P. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. *The Canadian Mineralogist* 48: 673-698.
- Bajnóczy, B., Seres-Hartai, E. y Nagy, G. 2004. Phosphate-bearing minerals in the advanced argillic alteration zones of high sulphidation type ore deposits in the Carpatho-Pannonian region. *Acta Mineralogica-Petrographica* 45 (1): 81-92.
- Basta, N.T. y McGowen, S.L. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* 127: 73-82.
- Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel, E.H. y Pring, A. 2010. Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine* 74(5): 919-927.
- Bea, F., Fershtater, G. y Corretgé, L. G. 1992. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. *Lithos* 29 (1-2): 43-56.
- Bindi, L., Putz, H., Parr, W.H. y Stanley, C.J. 2017. Omariniite, Cu<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, the germanium-analogue of stannoidite, a new mineral species from Capillitas, Argentina. *Mineralogical Magazine* 81: 1151-1159.
- Botto, I.L., Barone, V.L., Castiglioni, J.L. y Schalamuk, I.B. 1996. Influencia del medio en la composición de una especie mineral: estudio de la piromorfita de Paramillos de Uspallata, Mendoza, Argentina. 3er Reunión de Mineralogía y Metalogenia, Publicación 5: 67-72. La Plata.
- Breiter, K., Frýda, J. y Leichmann, J. 2002. Phosphorus and rubidium in alkali feldspars: case studies and possible genetic interpretation. *Bulletin of the Czech Geological Survey* 77 (2): 93-104.
- Brodtkorb, M.K. 2015. Las especies minerales de la República Argentina. Asociación Mineralógica Argentina, 776 p., Buenos Aires.
- Burmann, F., Keim, M.F., Oelmann, Y., Teiber, H., Marks, M.A. y Markl, G. 2013. The source of phosphate in the oxidation zone of ore deposits: Evidence from oxygen isotope compositions of pyromorphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 123: 427-439.
- Cassedanne, J. 1998. La rhodochrosite de Capillitas, Argentine. *Le Règne Minéral* 19: 5-14.
- Dalla Salda, J., Fuentes, J.C., Herrero, M., Laserre, N. y Viand, J. 1973. Contribution to the Knowledge of the Argentine Rhodochrosite. *Gems & Gemology*, Spring 1973: 141-143.
- Dill, H.G. 2001. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth-Science Reviews* 53: 35-93.
- Effenberger, H., Lengauer, C.L., Libowitzky, E., Putz, H. y Topa, D. 2015. Liskirchnerite, IMA 2015-064. *Mineralogical Magazine* 79: 1229-1236.
- Eusden Jr, J.D., Gallagher, L., Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Krzanowski, J.R., Butler, L.G. y Francis, C.A. 2002. Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste management* 22 (2): 117-135.
- Franchini, M., Impicini, A., Lentz, D., Ríos, F.J., O'Leary, S., Pons, J., y Schalamuk, A.I. 2011. Porphyry to epithermal transition in the Agua Rica polymetallic deposit, Catamarca, Argentina: An integrated petrologic analysis of ore and alteration parageneses. *Ore Geology Reviews* 41 (1): 49-74.
- Georgieva, S., Velinova, N., Petrunov, R., Moritz, R. y Chambeftort, I. 2002. Aluminium phosphate-sulphate minerals in the Chelopech Cu-Au deposit: Spatial development, chemistry and genetic significance. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology* 39: 39-51.
- González Bonorino, F. 1950. Geología y Petrografía de las Hojas 12d (Capillitas) y 13d (Andalgalá). *Boletín Dirección General de Industria Minera* 70: 1-100.
- Hedenquist, J.W., Matsuhisa, Y., Izawa, E., White, N.C., Giggenbach, W.F. y Aoki, M. 1994. Geology, Geochemistry and Origin of High Sulfidation Cu-Au Mineralization in the Nansatsu District, Japan. *Economic Geology* 89: 1-30.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A. y González-Urrien, E. 2000. Exploration for Epithermal Gold Deposits. *SEG Reviews* 13: 245-277.
- Hikov, A.G. 2004. Aluminium phosphate-sulphate minerals in advanced argillic alteration zones in Petelovo and Pesovets deposits, Central Srednogorie. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences* 57 (12): 61-68.
- Keim, M.F. y Markl, G. 2015. Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of Pyromorphite. *American Mineralogist* 100: 1584-1594.
- London, D. 1992. Phosphorus in S-type magmas: The P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites and rhyolites. *Ame-*

- ican Mineralogist 77: 126–145.
- Markl, G., Marks, M.A., Holzäpfel, J. y Wenzel, T. 2014. Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW Germany. *American Mineralogist* 99: 1133–1146.
- Márquez Zavalía, M.F. 1984. Hübnerita de Veta La Argentina, Mina Capillitas, Catamarca. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 425-431, Bariloche.
- Márquez Zavalía, M.F. 1988. Mineralogía y génesis del yacimiento Capillitas (Catamarca, República Argentina). Tesis doctoral, Universidad Nacional de Salta (inérita), 258 p., Salta.
- Márquez Zavalía, M.F. 1999. El yacimiento Capillitas, Catamarca. En: Zappettini, E.O. (ed.) Recursos Minerales de la República Argentina, Secretaría de Geología y Minería, SEGEMAR, Anales 35: 1643-1652, Buenos Aires.
- Márquez Zavalía, M.F. 2006. El extremo rico en As de la serie jordani-ta-geocronita de mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61 (2): 231-235.
- Márquez Zavalía, M.F. y Craig, J.R. 2004. Tellurium and precious-metal ore minerals at Mina Capillitas, Northwestern Argentina. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte* 4: 176-192.
- Márquez Zavalía, M.F., Craig, J.R. y Solberg, T.N. 1999. Duranusite product of realgar alteration, Mina Capillitas, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 37: 1255-1259.
- Márquez Zavalía, M.F., Galliski, M.A., Drábek, M., Vymazalová, A., Watanabe, Y., Murakami, H. y Bernhardt, H. 2014. Ishiharaite, (Cu,Ga,Fe,In,Zn)S, a new mineral from the Capillitas mine, Northwestern Argentina. *The Canadian Mineralogist* 52: 969-980.
- Nriagu, J.O. 1973. Lead orthophosphates-II. Stability of chlorpyromorphite at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 367-377.
- Paar, W.H., Roberts, A.C., Berlepsch, P., Armbruster, T., Topa, D. y Zagler, G. 2004. Putzite, (Cu<sub>4</sub>7Ag<sub>3</sub>.3)8GeS<sub>6</sub>, a new mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: description and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 42: 1757-1769.
- Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I.V., Rokovan, J. y White, T.J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy* 22: 163-179.
- Pichavant, M., Montel, J. M. y Richard, L. R. 1992. Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (10): 3855-3861.
- Putz, H., Paar, W.H., Topa, D., Makovický, E. y Roberts, A.C. 2006. Cata-marcaite, Cu<sub>6</sub>GeWS<sub>8</sub>, a new species of germanium-tungsten sulfide from Capillitas, Catamarca, Argentina: description, paragenesis and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 44: 1481-1497.
- Putz, H., Paar, W.H. y Topa, D. 2009. A contribution to the knowledge of the mineralization at Mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64 (3): 514-524.
- Radoslovich, E.W. 1982. Refinement of the gorceixite structure in Cm. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* 1982: 446-464.
- Rossi, J.N., Toselli, A., Saavedra, J., Sial, A.N., Pellitero, E. y Ferreira, V.P. 2002. Common Crustal Source for Contrasting Peraluminous Facies in the Early Paleozoic Capillitas Batholith, NW Argentina. *Gondwana Research* 5: 325-337.
- Ruby, M.V., Davis, A. y Nicholson, A. 1994. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* 28: 646-654.
- Scott, K.M. 1987. Solid solution in, and classification of gossan-derived members of the alunite-jarosite family, Northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist* 72: 178-187.
- Stanforth, R. y Qiu, J. 2001. Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. *Environmental Geology* 41(1-2): 1-10.
- Stoffregen, R.E. y Alpers, C.N. 1987. Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration. *The Canadian Mineralogist* 25: 201-211.
- Sureda, R. 1978. Las vetas de plomo, plata y zinc del distrito minero El Guaico, en la prov. de Córdoba, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 33: 299-324.
- Toselli, A. J., Sial, A. N., Saavedra, J., Rossi De Toselli, J. N. y Ferreira, V. P. 1996. Geochemistry and genesis of the S-type, cordierite-andalusite-bearing Capillitas batholith, Argentina. *International Geology Review* 38(11): 1040-1053.
- Watanabe, Y. y Hedenquist, J.W. 2001. Mineralogic and Stable Isotope Zonation at the Surface over the El Salvador Porphyry Copper Deposit, Chile. *Economic Geology* 96: 1775-1797.
- Watson, E.B. 1996. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 5013-5020.
- Yaciuk, P.A., Lecomte, K.L., Colombo, F. y Echegoyen, C.V. 2019. Caracterización y evolución geoquímica de un río de montaña asociado a explotación minera: arroyo Capillitas. 5ª Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie, Actas: 106-109, La Plata.