

NUEVOS DATOS MINERALÓGICOS, PETROGRÁFICOS Y METALOGENÉTICOS DEL DISTRITO MINERO AGUA DE RAMÓN, DEPARTAMENTO MINAS, CÓRDOBA

Marco E. BIGLIA¹, Raúl LIRA^{1,2} y Jorge A. SFRAGULLA^{3,4}

¹ Museo de Mineralogía y Geología “Dr. A. Stelzner”, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba. Email: marcobiglia2002@gmail.com

² CONICET. Email: raul.lira@unc.edu.ar

³ Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

⁴ Secretaría de Minería, Provincia de Córdoba. Email: sfragulla@gmail.com

RESUMEN

El distrito wolframífero Agua de Ramón, localizado en la sierra de Guasapampa, al noroeste de la provincia de Córdoba, se compone de numerosas minas inactivas distribuidas en tres sectores (Norte, Central y Sur). Excepto por escasa scheelita estratiforme en el sector Sur, el resto son vetas de cuarzo-moscovita-chorlo con wolframita, emplazadas en estructuras extensionales en una tonalita-granodiorita ordovícica y en el encajonante metasedimentario proterozoico-cámbrico. Nuevos minerales descritos para el distrito, y algunos para Argentina incluyen sanmartinita, russellita, stolzita, galenobismutita, kettnerita, bismocrita, molibdenita, galena, covellina, mottramita, crisocola, jarosita sódica y yeso. Los minerales de la serie de la wolframita manifiestan composiciones intermedias, con relaciones Fe/Mn algo más elevadas en el sector Sur. Cálculos geobarométricos indican presiones de ~1,9 kbares para la alteración greisenizante y la depositación de la mineralización de W ± Bi (± Zn, Cu, Pb, Mo), y la corrección de las temperaturas de homogeneización previas de inclusiones fluidas en cuarzo dan temperaturas de entrapamiento entre 410 y 450°C. Los reemplazos de ferberita-hübnerita por scheelita, stolzita, sanmartinita y russellita indican cambios de la composición fluida con el descenso térmico, principalmente de la f_{O_2} . Las vetas de 366 ± 1 Ma restringen el evento de alteración-mineralización de W-Bi a la época metalogénica devónica vinculada a la extensión del evento tectono-magmático Achaliano, aunque los fluidos derivarían de plutones félsicos no aflorantes muy evolucionados ricos en boro. Las vetas de cuarzo con wolframita (± Bi) emplazadas en el distrito minero vecino La Bismutina, asimiladas al tipo Panasqueira, podrían estar metalogénicamente vinculadas, como interpretaran otros autores.

Palabras clave: *Greisen, Wolframio, Geobarometría, Devónico-Carbonífero, Sierra de Guasapampa*

ABSTRACT

New mineralogical, petrographical and metallogenetic data of the Agua de Ramón mining district, Minas department, Córdoba province

The Agua de Ramón tungsten mining district is located northwest of Córdoba province, in the sierra de Guasapampa; numerous inactive mines are distributed in three main zones (North, Central and South). Except for a few mines in the South zone of stratabound scheelite, the rest are represented by wolframite-bearing, quartz-muscovite-schorl veining, which are emplaced in extensional structures within an Ordovician tonalite-granodiorite and in Neoproterozoic-Cambrian metasedimentary host rocks. New minerals described for the district, and some for Argentina, include sanmartinite, russellite, stolzite, galenobismutite, kettnerite, bismocrite, molybdenite, galene, covellite, mottramite, chrysocolla, Na-bearing jarosite and gypsum. The Fe/Mn ratios of wolframite mineral series are compositionally intermediate, slightly richer in molar ferberite in the South zone. Geobarometric computations suggest a pressure of ~1.9 kbars during greisenization and W ± Bi (± Zn, Cu, Pb, Mo) mineral deposition. According to fluid inclusion homogenization temperatures in vein quartz, acquired by previous studies, the yield trapping temperatures are between 410-450°C. Replacement of ferberite-hübnerite by scheelite, stolzite, sanmartinite and russellite suggests significant changes in fluid composition by decrease of the temperature, particularly of f_{O_2} . A muscovite already dated, from an altered wall-rock, has an age of 366 ± 1 Ma, so the alteration-mineralization event belongs to the Devonian Metallogenetic Epoch, related to an extension associated with the Achaian tectono-magmatic event; however, boron-rich mineralizing fluids would derive from felsic highly-evolved hidden intrusions. The quartz-wolframite (± Bi) veins of the southern neighbor La Bismutina district, assigned to the Panasqueira type, could be metallogenetically linked, as was interpreted by other authors.

Keywords: *Greisen, Tungsten, Geobarometry, Devonian-Carboniferous, Sierra de Guasapampa*

INTRODUCCIÓN

El distrito minero “Agua de Ramón” se encuentra al noroeste de la provincia de Córdoba, en los alrededores de la población de Agua de Ramón, pedanía Guasapampa, departamento Minas. Se ubica

entre los paralelos 30°49' y 30°52' de latitud Sur y los meridianos 65°21' y 65°24' de longitud Oeste, a aproximadamente 195 km de la ciudad capital de Córdoba (Fig. 1).

El área se conoce por su mineralización de wolframio desde el siglo XIX, pero no fue hasta la década de 1950 cuando Lapidus y Rossi (1959) realizaron las primeras observaciones geológicas, quienes reconocieron un basamento compuesto por rocas metamórficas, principalmente micacitas biotíticas inyectadas, a las que se asocian mármoles y anfibolitas, posteriormente intruidas por un plutón diorítico cuarcífero y sus derivaciones filonianas. Posteriormente, geólogos del Servicio Geológico Australiano vuelven a estudiar la región (Lyons *et al.* 1997), quienes denominan al plutón Agua de Ramón como granodiorita La Esmeralda y hacen notar que este cuerpo presenta una foliación compartida con el encajonante y datan las mineralizaciones que cortan tanto a metamorfitas como plutonitas con el método Ar^{40}/Ar^{39} en 366 ± 1 Ma (Devónico Superior).

Las mineralizaciones de wolframio fueron nuevamente estudiadas por Tourn y Herrmann (1997) y Tourn (1999), quienes propusieron para éstas un modelo genético vinculado a vulcanismo submarino afectado por metamorfismo y removilizaciones posteriores.

El ámbito geológico está constituido por un basamento metamórfico compuesto por metamorfitas intruidas por un plutón tonalítico-granodiorítico y cortadas por cuerpos intrusivos posteriores. Este cuerpo tonalítico-granodiorítico está muy deformado al igual que su encajonante y está limitado al este por una falla longitudinal que disloca la zona de estudio, dándole a ésta una morfología topográfica deprimida. El plutón está afectado por tres juegos de diaclasas, donde las de orientación E-O fueron las que alojaron la mineralización de wolframio.

Acorde al criterio de Lapidus y Rossi (1959), las minas se han dividido en tres sectores o zonas Norte, Central y Sur, según se detalla a continuación: Sector Norte: minas Dora Inés, El Carmen (vetas El

Carmen Norte, El Carmen Sur y El Chileno), Mercedes (vetas Oeste, Central, San Martín y Mercedes) y La Pepita; Sector Central: minas La Abundancia, La Esperanza, San Antonio y Don Cipriano; Sector Sur: minas La Blanca, Americana, La Reina, San Vicente, La Armonía, Esmeralda (vetas Santa Rita Oeste y Este), Relámpago (vetas Oeste y Sur) y María Laura.

Aunque no existen cálculos de reservas globales de este distrito, en algunas de las vetas más importantes como El Carmen Norte, San Martín, Santa Rita y Relámpago, se determinó la existencia de 700 t de mineral de wolframio con contenidos medios de 65 % de WO_3 , hasta 60 m de profundidad. Durante el periodo 1952/57, la producción total del distrito fue de ~68,5 t de concentrados de wolframita y scheelita con contenidos medios de 65 % de WO_3 (Lapidus y Rossi 1959).

El objetivo de este trabajo ha sido actualizar la información mineralógica del distrito y fundamentalmente proveer nuevos enfoques sobre los procesos de alteración-mineralización involucrados y los aspectos metalogénicos del distrito minero. La información constituye un extracto modificado de un trabajo inédito más amplio realizado por Biglia (2013) y de un resumen parcial sobre su mineralogía publicado por Biglia *et al.* (2014).

GEOLOGÍA REGIONAL Y DEL DISTRITO MINERO

El distrito se halla en el sector norte de la sierra de Guasapampa, en el ámbito geológico de las Sierras Pampeanas Orientales (Camino 1979), en donde el basamento cristalino consiste en complejos metamórficos y litologías ígneas del Precámbrico superior-Cámbrico inferior y del Ordovícico.

En la región predominan las metamorfitas de mediano grado representadas fundamentalmente por gneises y esquistos micáceos, algunas anfibolitas y muy escasos mármoles que conforman un basamento cristalino metamórfico estratificado. Posteriormente, este basamento es intruído por numerosos cuerpos granitoides, los cuales están representados por rocas de

carácter somero y composición fluctuante entre granitos y tonalitas acompañados de sus derivaciones filonianas, de edades comprendidas entre el Cámbrico y el Devónico según Lucero Michaut y Olsacher (1981).

Lyons *et al.* (1997) reconocen tres principales eventos de deformación/metamorfismo que han afectado a las rocas de la región: a) ciclo Pampeano del Cámbrico inferior; b) ciclo Famatiniano del Ordovícico Inferior y c) ciclo Achaliano del Devónico, acompañados de magmatismo en los eventos famatinianos y achalianos. Durante el Mesozoico y el ciclo Andino del Cenozoico tardío, se produjeron episodios de deformación frágil, con fallas inversas e inclinación de bloques que configuraron los paisajes geomorfológicos actuales.

Martino y Fasola (2001) describen una deformación cabalgante con componente dextral en planta que sería la continuación norte, dentro del ámbito de la sierra de Guasapampa, de la faja de deformación Los Túneles, que afecta al flanco oriental de la sierra de Pocho.

En el distrito minero, afloran metamorfitas basamentales, un cuerpo plutónico, intrusivos filonianos y material de relleno moderno (Fig. 1).

El basamento metamórfico se compone de dos litologías predominantes: gneises bandeados y milonitas (= gneises de ojos). Los primeros se localizan en el sector occidental del distrito mientras que las milonitas lo hacen en la parte oriental del mismo; se observan además litologías menores como gneises esquistosos, anfibolitas, mármoles y rocas calcosilicáticas.

El conjunto metamórfico se halla intruído por un plutón de composición variable entre tonalítico en sus bordes y granodiorítico en la parte central, que aflora en el sector sur y central del distrito, con contactos pseudoconcordantes respecto a la orientación de la roca hospedante. El intrusivo muestra estructura marcadamente foliada hacia los bordes del cuerpo con orientación subparalela de las micas en la dirección N-S, coincidente con la actitud de las milonitas de la faja de deformación Los Túneles, datos que han permitido in-

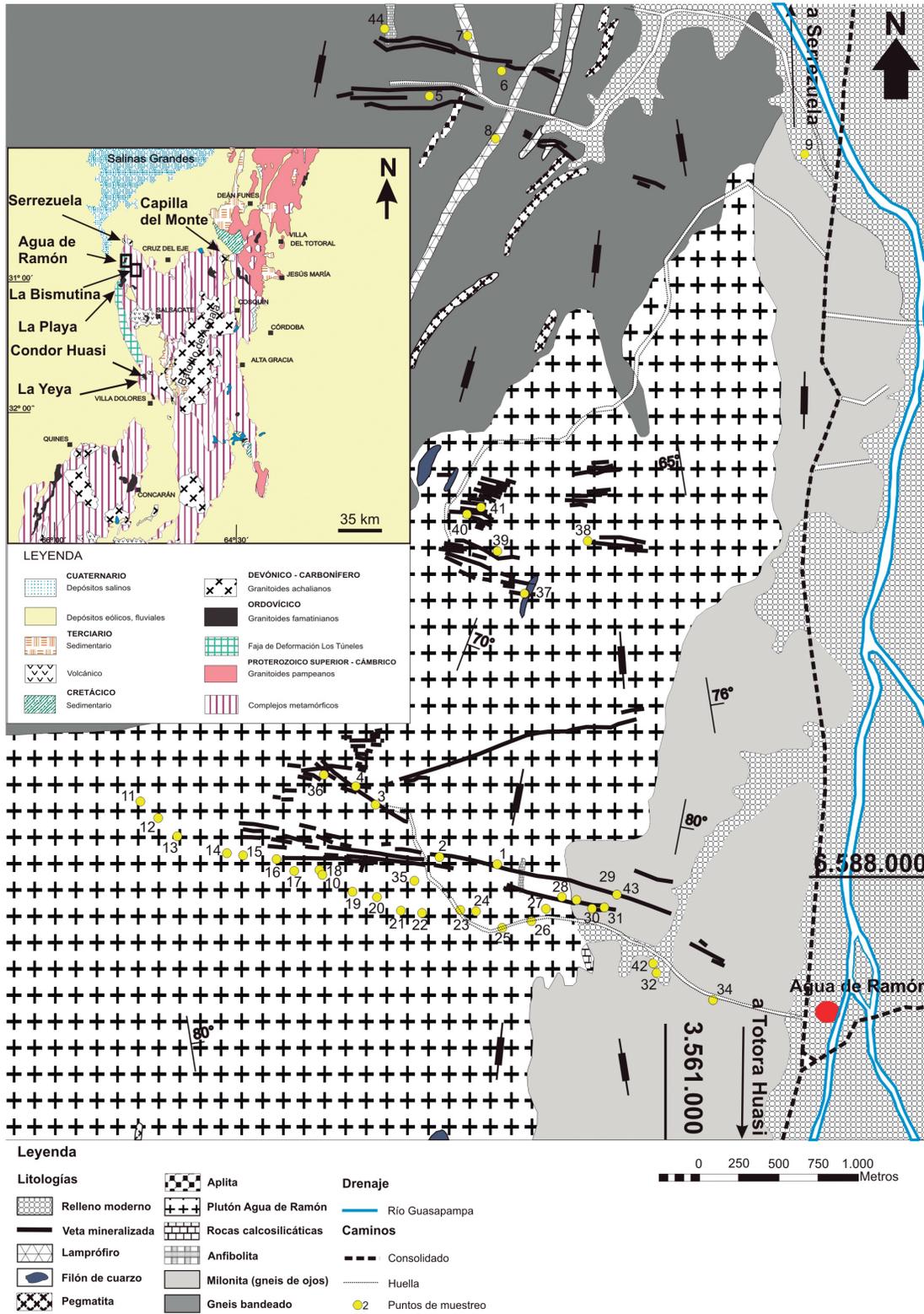


Figura 1: Mapa geológico del distrito Agua de Ramón, modificado de Lapidus y Rossi (1959). Coordenadas Gauss-Krüger Campo Inchauspe. Los datos de rumbo y buzamiento en las metamorfitas representan rumbo y buzamiento de la esquistosidad, mientras que en el plutón reflejan la deformación milonítica. Inserto: mapa regional modificado de Lira y Sfragulla (2014), con las expresiones plutónicas de las sierras de Córdoba y San Luis e identificación de los plutones menores citados en el texto.

ferir que el plutón fue producto del magmatismo Famatiniano (Martino y Fasola 2001).

Con posterioridad, se emplazaron diques de aplitas, pegmatitas, lamprófitos y ve-

tas mineralizadas y estériles. Todos ellos, a excepción de las vetas mineralizadas, son en general concordantes en rumbo y buzamiento con la foliación del basamento metamórfico. Lamprófitos, aplitas y

pegmatitas son abundantes en el sector Norte, alojándose en el gneis bandeado.

Edad del plutón Agua de Ramón

No se han realizado hasta la actuali-

dad fechados radimétricos de las rocas del plutón Agua de Ramón. Lucero Michaut y Olsacher (1981) lo consideran de edad cámbrica; mientras que Candiani *et al.* (2001) le asignan edad ordovícica. Un plutón cercano de similar composición, localizado al sur de Agua de Ramón, es la granodiorita La Playa, que fue datada en 478 ± 8 Ma con el método U-Pb SHRIMP (Rapela *et al.* 1999). Otros plutones comparados por su yacencia y vecindad regional (La Yeya Norte y La Yeya Sur) fueron datados por Sfragulla (2013) en $471 \pm 9/32$ Ma (Ordovícico) y $375 \pm 15/12$ Ma (Devónico), respectivamente (U-Pb por microsonda iónica en los núcleos de cristales de circón). El plutón Cóndor Huasi, pese a no tener dataciones, se considera perteneciente al Ordovícico, ya que presenta rasgos deformacionales similares al plutón La Yeya Norte y por analogía con el plutón Los Alanices del norte de la sierra de San Luis (López de Luchi *et al.* 2011), con el que comparte características petrográficas y geoquímicas (Sfragulla 2013).

El plutón Agua de Ramón yace dentro de la faja de deformación Los Túneles que tiene rumbo N-S, 100 km de largo y 1-5 km de ancho (Martino y Fasola 2001). Esta faja limita al oeste con la falla de Pocho y la zona de falla La Mermela, al este con las rocas del macizo migmático San Carlos y el gneis sillimanítico Las Palmas, al sur con la faja de deformación Pachango y hacia el norte, se extiende paralelamente a las sierras de Pocho y Guasapampa. La faja de deformación Los Túneles se interpreta como una faja de deformación dúctil y es pre-plutónica con respecto al plutón de La Playa, ya que éste corta de manera discordante a las rocas de la faja de deformación y a las rocas del macizo San Carlos (Martino *et al.* 2003). El plutón Agua de Ramón posee rasgos deformacionales internos consistentes con la deformación de la faja de deformación Los Túneles, indicando una génesis previa o coetánea a la misma, y previa al plutón de La Playa. Está esclarecido que la tonalita-granodiorita de Agua de Ramón no pertenece al ciclo Achaliano, siendo más consistente su pertenencia al ciclo

Famatiniiano, anterior o coetánea con la faja de deformación Los Túneles.

MINERALIZACIÓN

La mineralización distrital de wolframio se presenta en tres tipologías: a) mineralización de tipo estratoligada (exhalaciones volcánicas submarinas metamorizadas (Tourn y Herrmann 1997, Tourn 1999), b) vetas de cuarzo-moscovita-turmalina con wolframita, scheelita y sulfuros (Lapidus y Rossi 1959) y, c) aluviones (Lapidus y Rossi 1959).

Mineralización de tipo estratoligado

Afloran en la zona sur del distrito, son cuerpos de formas lenticulares, con longitudes variables entre 40 y 60 m y de 2 a 5 m de potencia. De estas lentes, las más meridionales han sido excavadas superficialmente con la intención de su explotación para la obtención de cal, a cuyo efecto se construyó un reducido horno discontinuo, pero el gran porcentaje de sílice hizo fracasar la explotación (Lapidus y Rossi 1959).

La scheelita se encuentra diseminada dentro del mármol en puntos aislados entre sí o en delgadas películas que tapizan planos de fractura. La frecuencia no es regular y se sitúa con preferencia en las proximidades del contacto mármol-anfibolita. La mineralización de scheelita asociada a rocas calcosilicáticas y anfibolitas se vincula a un esquema genético sinsedimentario con volcanismo exhalativo, metamorfismo posterior y removilizaciones asociadas. Esta última etapa genética de removilización habría sido producida por el plutón Agua de Ramón (Tourn y Herrmann 1997).

Vetas hidrotermales de cuarzo-moscovita-turmalina

Las vetas portadoras de minerales de tungsteno rellenan fallas causadas por la reactivación de las diaclasas transversales del plutón tonalítico-granodiorítico y el reflejo de éstas en el gneis. Son de rumbo general E-O y ESE, y buzantes hacia el sur con diferentes valores angulares, desde subhorizontales hasta verticales (20 a

50° en la zona Norte, 38 a 60° en la zona Central y 52 a 90° en la zona Sur). Las longitudes de las corridas varían desde pocas decenas de metros hasta 800 metros; las potencias, igualmente variables, oscilan entre algunos centímetros y 0,7 metros.

El constituyente fundamental de las vetas es el cuarzo, seguido porcentualmente por moscovita y chorlo. Las vetas son típicamente zonales simétricas, variables entre algunas con moscovita de grano grueso y textura en empalizada en los bordes, seguidas por cuarzo de grano grueso, blanco lechoso, con sulfuros diseminados y wolframita en algunos sectores, hasta otras con una zona central con una segunda generación de turmalina fibrosa a afeltrada. La moscovita se presenta en cristales de hasta 3 cm de diámetro en agregados escamosos en abanico con el ápice en el encajonante.

Placeres

Se han explotado tres zonas de tipo aluvional: al sur de la mina El Carmen, al norte de la mina Abundancia y al sur de la mina Esmeralda. Se trata de campos enriquecidos, ubicados en la base de los sedimentos del relleno moderno. Los minerales han sufrido poco o ningún transporte, hecho que se evidencia por la presencia de scheelita. En la mina Abundancia se ha explotado la acumulación de piedemonte, pobremente clasificada, lo que ha obligado a tratar grandes volúmenes de material clástico ante la inexistencia de un horizonte enriquecido. También existen campos enriquecidos con wolframita en la barra que forman los brazos del río Guasapampa, al norte de los afloramientos mineralizados (Lapidus y Rossi 1959).

METODOLOGÍA ANALÍTICA

El estudio se efectuó exclusivamente sobre las vetas hidrotermales. La petrografía se realizó por microscopía óptica de refracción y reflexión. Los minerales de identificación dudosa fueron sometidos a difracción de rayos X en el INFIQC (Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba); se operó

con radiación Cu K α filtrada con Ni, a un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA en todos los casos. Los diagramas de difracción de todos los minerales fueron corridos entre 5 y 60° con un paso de 0,02°, un tiempo de conteo de 0,7 segundos por paso y por medición continua.

Los microanálisis cuantitativos con microsonda de electrones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la Universidad Nacional Córdoba. Se utilizó un equipo Jeol JXA 8230, operando con un haz de electrones de 10 μ m de diámetro, corriente de haz de 20 nA, potencial de 15 Kv, 10 segundos de conteo en el pico y 5 segundos en el fondo. Se utilizaron como estándares minerales naturales y compuestos artificiales.

ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

Mineralogía y petrografía de los protolitos

Se describieron ocho secciones delgadas que permitieron clasificar al plutón como predominantemente tonalítico con un sector central granodiorítico.

Sector tonalítico (muestras AR 33, AR 35, AR 36, AR 41, AR 42, AR 56): Esta roca está compuesta mayoritariamente por plagioclasa, cuarzo, biotita y moscovita; como minerales accesorios se han reconocido escaso feldespato potásico (sólo en dos secciones delgadas), epidoto, clorita, fluorita y minerales opacos; a excepción del feldespato potásico, los restantes son productos secundarios. La composición mineralógica del extremo oriental del plutón se diferencia por la aparición de accesorios primarios como titanita, allanita con bordes de epidoto y apatita. En la observación microscópica dominan los porfiroclastos de plagioclasa rodeados por una matriz granoblástica de cuarzo (\pm plagioclasa) fracturados y alargados según la foliación milonítica visible; ésta forma bandas irregulares y alterna con bandas micáceas (moscovita + biotita) anastomosadas y discontinuas, donde se alojan la mayor parte de los minerales accesorios.

Existen dos generaciones de moscovita en las bandas micáceas, una primaria en cristales mayores desfilados y una posterior, en abundantes agregados de moscovita de grano fino (sericita) que reemplaza a moscovita, biotita y plagioclasa primarias. Según Martino (2003), el origen de la sericita de la faja de deformación Los Túneles, respondería al ingreso de fluidos durante la etapa final de la deformación milonítica en facies de esquistos verdes. El tamaño de grano de la tonalita milonitizada varía de 0,1 mm (cuarzo granoblástico) hasta 3 y excepcionalmente 6 mm (porfiroclastos de plagioclasa).

Sector granodiorítico (Muestra AR 38-39): Esta roca posee similares características macroscópicas que la roca de composición tonalítica descrita anteriormente. Se la pudo clasificar mediante el estudio petrográfico que refleja mayor contenido de feldespato potásico y posterior confirmación mediante un análisis geoquímico de roca total (Biglia 2013). Al microscopio, se reconocen porfiroclastos de plagioclasa y de feldespato potásico, rodeados por agregados granoblásticos de cuarzo y feldespatos fracturados y alargados según la foliación milonítica. Estos agregados forman bandas irregulares que alternan con bandas micáceas discontinuas compuestas de biotita + moscovita (primaria y secundaria) y en menor grado por epidoto, clorita y fases opacas secundarias. El feldespato potásico presenta comúnmente pertitas flamiformes y en menor grado pertitas en parche. A diferencia del sector tonalítico, en la granodiorita milonitizada no se han observado minerales accesorios primarios como titanita, allanita (\pm epidoto), apatita ni circón, ni tampoco fluorita como fase secundaria.

Gneis bandeado (Muestra AR 24): El gneis bandeado del contacto noroeste del plutón también manifiesta foliación milonítica, aunque de mucha menor intensidad que en el contacto oriental (milonita). Los minerales principales son cuarzo, plagioclasa, biotita y moscovita y como minerales accesorios ocurren turmalina, circón, minerales opacos, titanita y apatita. El cuarzo se encuentra formando mosaicos de textura granoblástica con extin-

ción ondulosa; también se presenta como inclusión o rellenando fracturas en granos de plagioclasa.

Procesos de silicificación y greisenización

El distrito se halla afectado por procesos de alteración hidrotermal que afectan en gran medida a la mayor parte de las rocas, principalmente al plutón Agua de Ramón en las zonas Sur y Central, y al gneis bandeado en la zona Norte. Los efectos varían en intensidad de acuerdo a la distancia existente con las vetas portadoras de mineralización de wolframio, siendo una característica común y fácilmente perceptible el halo de color más claro debido a la silicificación, que se extiende en ambas márgenes de las vetas, desapareciendo gradualmente a medida que se aleja de los contactos. La intensidad y los productos de alteración difieren respecto de la roca que se trate. En general, se distinguen silicificación y sericitización penetrativas, y en menor grado epidotización diferencial de la plagioclasa y de la biotita. Los sectores tonalíticos y granodioríticos con deformación milonítica del plutón Agua de Ramón muestran como resultado más notable de la alteración, la presencia de halos de color claro producto de la silicificación (Lapidus y Rossi 1959, Skirrow *et al.* 2000). Además, presenta halos de color gris con tonalidades verdosas y amarillentas como consecuencia de la sericitización y posterior argilitización sobreimpuesta, mayoritariamente derivados del reemplazo de la plagioclasa. Los contactos entre las vetas y los granitoides son netos, con desarrollo de halos de variado color, simétricos y con gradual desaparición hacia el encajonante. El grado de desarrollo del halo de alteración depende, entre otros factores, del espesor de la veta, extendiéndose en promedio entre 3 a 4 veces su espesor (Figs. 2a, b, c). Existe un aporte de pirita y de chorro restringido al contacto veta-granitoide; más allá del contacto también se han aportado sulfuros a la roca encajonante, principalmente pirita y calcopirita diseminados, los cuales luego por oxidación supergénica generaron goethita y malaquita. De

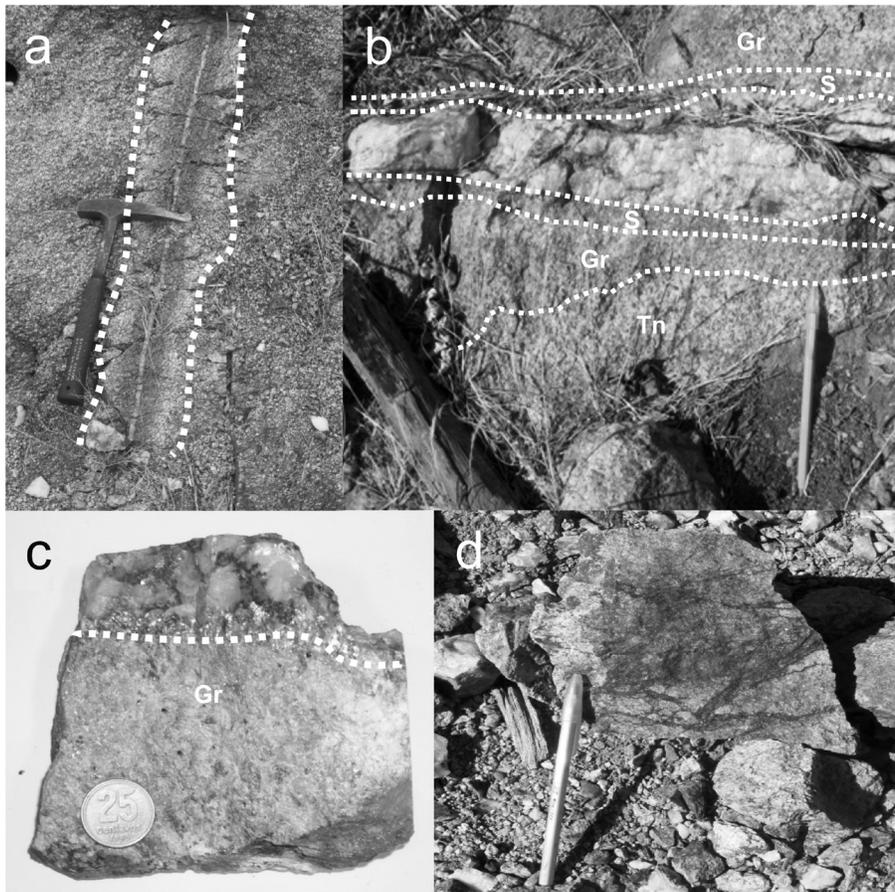


Figura 2: a) Veta de cuarzo mineralizada de 1 cm de espesor emplazada en tonalita en zona de fractura, con formación de halos de alteración de tipo greisen (cuarzo-moscovita); b) Vena de cuarzo mineralizada horizontal emplazada discordantemente con respecto a la foliación del plutón tonalítico-granodiorítico (Tn); se observan silicificación (S) y halos de greisenización simétricos sobre el protolito (Gr); c) Veta de cuarzo mineralizada con halo greisenizado (Gr); d) Venillas de chorlo de diseño anastomosado controladas por el patrón de deformación milonítica en el gneis bandeado.

manera aislada, en la zona Norte del distrito se han formado enjambres de venillas de cuarzo con bordes ricos en chorlo en el gneis bandeado, cuya estructura anastomosada responde al patrón de deformación milonítica (Fig. 2d).

Mediante análisis petrográfico se identificaron como principales minerales de alteración hidrotermal, cuarzo, moscovita y apatita; como minerales accesorios se determinaron chorlo, minerales opacos y circón, este último posiblemente como accesorio relicto de la paragénesis tonalítica-granodiorítica. Los granos de cuarzo y moscovita primarios de la tonalita muestran extinción ondulosa y pliegues *kink band*, y están reemplazados en los bordes por una segunda generación de moscovita de menor granometría (se-

ricita). La biotita fue completamente sericitizada de cuya reacción se formaron prácticamente *in situ* minerales opacos secundarios. Los granos de plagioclasa de la tonalita han sido parcial hasta totalmente reemplazados por sericita (Fig. 3a), generando una textura esponjosa, con parches de cuarzo secundario y múltiples inclusiones de calcita y epidoto, productos del control químico ejercido por sus núcleos más cálcicos. En las inmediaciones del contacto con las vetas, el protolito ígneo deformado ha sido totalmente silicificado y sericitizado formando paragénesis penetrativas de cuarzo + moscovita (Fig. 3b), que denominamos greisen cuarzo-moscovítico, según las definiciones de Shcherba (1970) y Burt (1981). En cuanto a la turmalinización, la cristalización de chor-

lo en vetas de cuarzo ha ocurrido en agregados de cristales prismáticos y aciculares en empalizada u oblicuos desde los contactos, precedidos o no por cuarzo, con el cual ocurren intercrecidos. Una segunda generación de venillas muy finas de chorlo-cuarzo suele cortar a las vetas de mayor espesor a lo largo de fisuras anastomosadas (Figs. 3c, d). En el gneis bandeado de la zona Norte, la alteración se manifiesta por la introducción de sílice en los bordes del contacto y por la caolinización de los feldespatos, pero el halo blanquecino producto de la silicificación no supera el milímetro, siendo el contacto neto, y la alteración mucho menos penetrativa que en el plutón. La sericitización en el gneis bandeado es de menor intensidad que en el plutón Agua de Ramón, evidenciado por el menor reemplazo de moscovita y epidoto + calcita en los bordes y centro de los granos de plagioclasa, respectivamente; la argilitización post-sericitización, domina como alteración de la plagioclasa. En los bordes de los cristales de biotita reemplazados por moscovita, se han formado anatasa y otros óxidos de Fe y Ti no identificados. La biotita del gneis bandeado fue parcialmente reemplazada de manera centrípeta, en cambio las biotitas tonalítico-granodioríticas fueron más intensamente sericitizadas hasta su reemplazo completo. Si bien hubo aporte de turmalina (*e.g.*, Fig. 2d) y de pirita hacia el gneis, éste fue subordinado con respecto al que ocurrió en las rocas plutónicas.

Mineralogía de las vetas mineralizadas

Olsacher (1942), refiriéndose a esta zona como “Auti”, cita en las vetas la presencia de cuarzo, turmalina, moscovita, wolframita, scheelita, bismutinita, bismutita, bismuto, pirita, calcopirita, hematita, “limonita”, malaquita, azurita y calcita ferrífera. Posteriormente, en los trabajos de Lapidus y Rossi (1959) y Tourn (1999), se describen como nuevas especies para el distrito, bornita, esfalerita, calcita, fluorita, apatita y tungstita. Skirrow *et al.* (2000) identificaron cuarzo (variedad calcedonia) junto a turmalina fibrosa tardía en veta Santa Rita de la mina Esmeralda y tra-

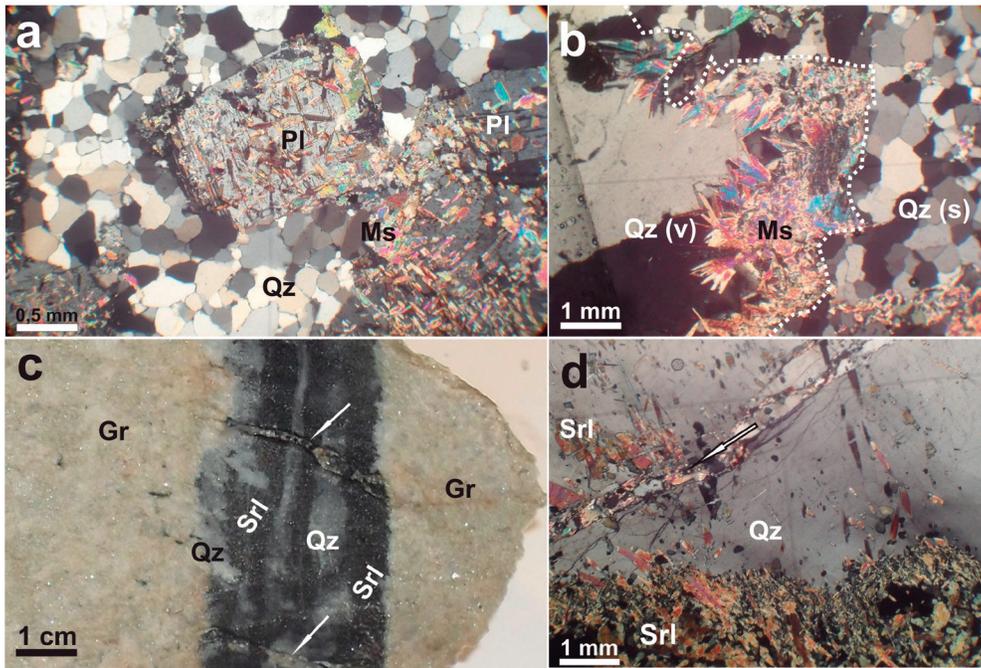


Figura 3: a) Fotomicrografía con polarizadores cruzados de la paragénesis cuarzo-muscovita en halo de greisenización a partir de protolito tonalítico: agregados cristalinos de cuarzo (Qz) en mosaico intercrecidos con relictos de plagioclasa (Pl) fuertemente sericitizados (Ms); b) Fotomicrografía (polarizadores cruzados) del contacto entre vena de cuarzo con muscovita radial en empalizada (Ms) y cristales de cuarzo crecidos hacia el centro de la vena [Qz(v)]; la línea de puntos señala el contacto con el protolito silicificado [Qz(s)]; c) Vena de chorlo (Srl)-cuarzo (Qz) emplazada en tonalita greisenizada (Gr); las flechas señalan otra generación de venillas de chorlo-cuarzo simétricas que cortan a la primera a lo largo de la deformación milonítica; d) Fotomicrografía con polarizadores cruzados de un borde de vena chorlo-cuarzo (detalle de la imagen 3c) donde se observan el crecimiento oblicuo de los prismas de chorlo desde los hastiales hacia el centro de la veta; la flecha señala la segunda generación de venillas con control milonítico.

zas de pirrotina en pirita y esfalerita. En este trabajo, se confirma en su gran mayoría la mineralogía citada por los autores previos y se identificaron los siguientes minerales comunes, nuevos para el distrito: molibdenita, galena, covellina, mottramita, crisocola, jarosita (rica en Na), calcita (con trazas de Mn) y yeso, y como especies minoritarias, las siguientes: sanmartinita, stolzita, galenobismutita, kettnerita, russellita y bismocrita.

Si bien no ha sido el objetivo de este trabajo la elaboración de una secuencia paragenética detallada, las relaciones texturales permiten establecer que la mineralización hidrotermal en las vetas de cuarzo-moscovita-chorlo se inicia con la cristalización de wolframita, sucedida por sulfuros; y los restantes minerales representan fases de reemplazo o relleno por hidrotermalismo de menor temperatura y oxidación supergénica. Los sulfuros se depositaron *a posteriori* que wolframita como ha ocurrido en Panasqueira y otros yacimientos de tungsteno (y estaño) del mundo (*e.g.*, Kelly y Rye 1979, Noronha *et al.* 1992, Vindel *et al.* 1995). Si bien no siempre es claro, la calcopirita reemplaza parcialmente a la wolframita (la calcopirita a veces se encuentra como inclusiones en esfalerita), y la pirita, a veces con inclusiones de esfale-

rita, forma venillas que cortan a la wolframita. Al igual que lo observado por Vindel *et al.* (1995) el estadio de sulfuración representaría un episodio hidrotermal primario y continuo al de depositación de wolframita. No se pudo precisar texturalmente la cronología relativa de formación entre los wolframatos secundarios que reemplazan específicamente a wolframita (scheelita-stolzita-sanmartinita) y el estadio de sulfuración.

A continuación, se describen las características mesoscópicas y microscópicas distintivas y se dan a conocer datos composicionales cuantitativos, cualitativos y de difracción de rayos X de algunas especies minerales comunes y de las nuevas especies minoritarias identificadas en las vetas. **Chorlo** - $NaFe^{2+}_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$: Es uno de los principales constituyentes de las vetas mineralizadas, junto a cuarzo y moscovita; la secuencia de cristalización integrada de varias vetas es 1º-moscovita (en empalizada hacia los hastiales), 2º-chorlo, 3º-cuarzo. Se distribuye uniformemente en todas las zonas del distrito y se presenta en cristales prismático-fibrosos finos de hábito radial de hasta 5 cm de largo y 2 mm de diámetro o en masas irregulares en cuarzo. Es de color negro opaco en muestra de mano con débil

zonación de color en sección delgada. La especie dentro del supergrupo de la turmalina se pudo caracterizar como chorlo mediante el análisis cuantitativo WDS de tres muestras como se observa en el cuadro 1, con una relación $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ variable entre 0,65 y 0,73, con pobre contenido de Li_2O calculado (0,08 a 0,11%). En la zona Sur, la turmalina (no analizada) se encuentra intercrecida con cuchillas de calcita y calcita portadora de Fe. Una generación tardía de turmalina de color gris azulado se presenta en agregados radiales fibrosos muy finos en cavidades del cuarzo junto a scheelita.

Wolframita - $(Fe,Mn)WO_4$: Es el principal mineral de mena de las minas del distrito; se presenta en las vetas de cuarzo junto a chorlo, flúorapatita y sulfuros, en cristales aislados o agregados de cristales con hábito tabular de 1 hasta 10 cm. Se encuentra intercrecida con minerales de alteración como scheelita, stolzita, russellita, sanmartinita y tungstita, que la reemplazan de manera centrípeta desde los bordes de cristal o según sus clivajes y fracturas. Calcopirita (variablemente reemplazada por bornita y covellina) y esfalerita con inclusiones de calcopirita suelen aparecer incluidas en wolframita, pero más comúnmente lo hacen, al igual que

CUADRO 1: Microanálisis de chorlo (zona Sur, mina Mercedes).

Análisis (% en peso)	AR11a	AR11b	AR11c
SiO ₂	35,07	34,13	35,00
TiO ₂	0,12	0,61	0,16
Al ₂ O ₃	33,94	31,58	34,45
V ₂ O ₃	0,08	0,05	n.d.
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	11,77	12,15	11,82
MgO	2,45	3,66	2,50
CaO	0,03	0,58	0,05
MnO	0,13	0,10	0,15
ZnO	0,11	0,08	0,03
Na ₂ O	1,65	2,05	1,60
K ₂ O	0,01	0,03	0,01
F-	0,02	0,28	0,02
Cl-	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O*	3,56	3,38	3,58
B ₂ O ₃ *	10,36	10,19	10,41
Li ₂ O*	0,11	0,08	0,08
Total	99,41	98,95	99,87
O=F	0,01	0,12	0,01
Total*	99,41	98,83	99,86
Números de iones sobre la base de 31 (O,H,F,Cl)			
Si	5,886	5,822	5,846
Ti	0,015	0,078	0,020
V	0,011	0,007	n.d.
Al	6,714	6,349	6,782
Fe ³⁺	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ²⁺	1,652	1,733	1,651
Mg	0,613	0,931	0,623
Mn	0,019	0,014	0,021
Zn	0,014	0,010	0,004
Li*	0,077	0,054	0,053
Ca	0,006	0,106	0,009
Na	0,536	0,678	0,518
K	0,002	0,007	0,003
B	3,000	3,000	3,000
F	0,010	0,151	0,013
Cl	n.d.	n.d.	n.d.
H	3,990	3,849	3,987
Σ cationes	18,544	18,791	18,530
Exceso de Si	0,000	0,000	0,000
Exceso de X+B+Si	3,544	3,791	3,530
Li*	0,077	0,054	0,053
T+Z+Y	15,000	15,000	15,000
T+Z+Y Ideal	15,000	15,000	15,000

Abreviaturas: * valores recalculados según Selway y Xiong (2002). n.d.: no detectado.

la pirita parcialmente transformada en goethita, como venillas a partir del cuarzo hospedante.

Wolframita es un nombre grupal que

CUADRO 2: Valores microanalíticos de wolframita de la zona Sur (mina Esmeralda) y Norte (mina Mercedes).

Análisis (% en peso)	Zona Sur			Zona Norte			
	10A4	10A5	10A4a	10A9	19A1	19A2	19A3
FeO	13,82	14,21	14,01	11,67	11,11	11,33	11,64
MnO	10,99	10,77	11,14	12,86	13,66	13,53	13,47
Nb ₂ O ₅	0,14	0,04	n.d.	n.d.	0,06	0,05	0,05
Ta ₂ O ₅	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	0,05	0,05
SnO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
WO ₃	74,92	75,05	73,56	76,65	74,58	74,71	75,20
TiO ₂	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,06	n.d.
SiO ₂	0,02	n.d.	0,03	0,03	n.a.	n.a.	n.a.
MgO	n.d.	n.d.	0,05	0,05	0,15	0,14	0,13
CuO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.
CaO	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.a.	n.a.	n.a.
Total	99,92	100,09	98,90	101,31	99,63	99,88	100,55
Fe/Mn	1,26	1,32	1,26	0,91	0,81	0,84	0,86

Abreviaturas: n.d.: no detectado, n.a.: no analizado.

comprende lo miembros extremos ferberita (FeWO₄) y hübnerita (MnWO₄). Para su caracterización se realizaron análisis de rayos X y microanálisis (EDS y WDS). Con el objetivo de definir la composición química de la wolframita del distrito, Mas *et al.* (2000) utilizaron varios métodos semicuantitativos que aplican los datos de difracción de rayos X, basándose en la modificación de parámetros de celda producidos por el intercambio de cationes bivalentes. Mas *et al.* (2000) determinaron por esta vía wolframita con composiciones intermedias entre ferberita y hübnerita. Los análisis obtenidos vía WDS (Cuadro 2) permitieron compararlos con los resultados calculados por Mas *et al.* (2000); para el grupo de muestras de la zona Norte (AR19) la fórmula empírica promedio es: AR 19 = (Mn_{0,5}Fe_{0,48}Mg_{0,01})_{1,07}(WO₄); para la zona Sur, el grupo de muestras (AR10) arroja los siguientes valores: AR10 = (Mn_{0,50}Fe_{0,56}Zn_{0,01})_{1,07}(WO₄). El análisis de las wolframitas de las diferentes zonas permite concluir que en las zonas Sur y Central las wolframitas poseen mayor porcentaje molar de ferberita, mientras que en la zona Norte domina la hübnerita. Claramente los valores obtenidos están en el rango de las composiciones intermedias, algunas más ferberíticas, otras más hübneríticas, pero en ningún caso hay acercamientos hacia composiciones

extremas de la serie. Los contenidos de Nb₂O₅ y Ta₂O₅ son muy bajos, desde no detectado hasta 1.400 ppm y de 100 a 500 ppm, respectivamente. No se encontró sanmartinita molar como componente isomórfico en los análisis de minerales de la serie ferberita-hübnerita, excepto trazas de Zn. No se detectó Sn en ningún caso. *Sanmartinita* - (Zn,Fe)WO₄: Se encuentra exclusivamente en la zona Sur, en la mina Esmeralda. Mesoscópicamente es prácticamente indistinguible de la wolframita, aunque más parda; en el microscopio de reflexión (en aire) es pleocroica, de color blanco amarillento a blanco grisáceo, muestra intensa anisotropía (gris muy oscuro a pardo grisáceo) e intensos reflejos internos rojizos; se observa intercrecida con wolframita, a la cual reemplaza parcialmente en agregados de cristales en mosaico de variable granometría (5 a 150 μm), y con scheelita (Fig. 4a). Estos cristales poseen pequeñas inclusiones de esfalerita y calcopirita. Forma venillas conformadas por agregados de cristales anhedrales elongados perpendiculares a las paredes. La composición promedio de nueve análisis mediante WDS (Cuadro 3), es la siguiente: núcleo = (Zn_{0,80}Fe_{0,19}Mn_{0,01})(WO₄) y borde = (Zn_{0,61}Fe_{0,42}Mn_{0,01})_{1,04}(WO₄), siendo evidente una zonación con disminución de la relación Zn/Fe hacia la periferia. Es notable

CUADRO 3: Microanálisis de sanmartinita en núcleos y bordes cristalinos (zona Sur, mina Esmeralda).

Análisis (% en peso)	10A1r	10A2r	10A5r	10A11r	10A12r	10A6c	10A7c	10A8c	10A10c
TiO ₂	0,01	0,03	n.d.	0,03	n.d.	0,01	0,03	0,03	n.d.
MgO	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	8,66	13,93	11,47	6,88	8,07	3,51	4,61	4,01	5,15
MnO	0,19	0,13	0,19	0,14	0,08	0,24	0,12	0,09	0,44
ZnO	17,22	11,93	14,13	18,52	17,62	20,96	20,33	21,40	20,84
WO ₃	73,12	74,65	72,51	72,97	74,72	74,02	73,68	74,53	73,62
SiO ₂	0,06	0,04	0,01	n.d.	0,06	0,06	0,02	n.d.	0,02
CuO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	0,37	0,04	0,01	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03
Total	99,63	100,74	98,32	98,58	100,60	98,83	98,80	100,08	100,10

Abreviaturas: n.d.: no detectado.

CUADRO 4: Microanálisis de stolzita (zona Norte, mina El Carmen).

Análisis (% en peso)	22A4	22A4a	22A5	22A8	22A17	22A20
WO ₃	49,96	48,12	50,03	49,29	49,95	47,92
SiO ₂	0,03	0,03	0,07	0,06	n.a.	n.a.
FeO	0,14	0,14	0,04	0,16	0,03	0,18
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,01
MgO	0,01	0,01	0,03	0,11	n.a.	n.a.
PbO	47,82	47,30	48,17	48,22	46,31	46,92
CaO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,19	0,16
Total	97,96	95,59	98,34	97,86	96,51	95,19

Abreviaturas: n.d.: no detectado, n.a.: no analizado.

la ausencia de sanmartinita pura, la cual ha incorporado ferberita molar entre 19 y 42 %, concordante con las observaciones de Dunn (1978), quien establece un rango muy variable entre 18 % y 46 % de FeWO₄. *Stolzita* - PbWO₄: Es un mineral escaso que se logró identificar mediante microscopía de reflexión, corroborado luego por análisis con EDS y análisis cuantitativo por WDS (Biglia *et al.* 2014). Es distinguible en imágenes de electrones retrodispersados (BSE) por su tonalidad gris más clara (Fig. 4b). Se encuentra junto a scheelita en los bordes de un cristal de ferberita, al cual reemplazan ambas especies. Posee morfologías irregulares, como venillas o vermes. Los mayores granos llegan a alcanzar los 100 µm de longitud por 10 µm de ancho. No evidencia impurezas composicionales significativas, con < 0,2 % de CaO, < 0,2 % de FeO y trazas de Mn, Mg y Si (Cuadro 4). Dada la superposición espectral de Pb y Mo, y considerando la posibilidad de la solución sólida stolzita-wulfenita, el Mo fue analizado evitando posibles solapamientos, pero no fue identificado. A pesar de numerosos

intentos analíticos con distintos estándares, fue imposible mejorar los totales (>95 <98,5 %).

Las concentraciones variables de W y Pb no reflejan ningún tipo de zonación. El cuadro 4 agrupa análisis de stolzita cuya fórmula empírica calculada según 4 oxígenos es, para el análisis AR 22= (Pb_{0,99}Fe_{0,01})(WO₄).

Galenobismutita - PbBi₂S₄: Su granometría fina en muestra de mano hace dificultosa su identificación respecto a sulfuros con los que se asocia, por lo que se logró identificar mediante difracción de rayos X (Cuadro 5) y por EDS (Figura 5). Se presenta principalmente en las zonas Sur y Central y es escasa en la zona Norte. Es de color gris, con brillo metálico y hábito masivo. Se asocia a galena, molibdenita, esfalerita, pirita, bismuto y bismoclitita; esta última especie la reemplaza parcialmente. *Kettnerita* - CaBiO(CO₃)F: A simple vista es difícilmente distinguible de la bismutita, siendo identificable por DRX (Cuadro 6) y EDS (Fig. 6a); se encuentra formando agregados de cristales de aspecto masivo escamoso (Fig. 6b), de color verde

claro, brillo mate, rellenando microfracturas y cavidades; se asocia a otros ocre de bismuto y a fases secundarias de cobre, principalmente malaquita. Si bien está presente en todas las zonas del distrito, predomina en la zona Sur.

Russellita - Bi₂WO₆: Es un producto de alteración de minerales primarios de wolframio y bismuto (*e.g.*, Moles y Tindle 2012). Es de color amarillo claro a oscuro y brillo mate. Se encuentra como agregados terrosos o formando masas, asociada a cristales de scheelita, bismuto, tungstita y ocre de bismuto no identificados; al estar íntimamente intercrecido con estos minerales se tornó dificultosa la distinción por difracción de rayos X, por lo que el posterior análisis mediante EDS (Fig. 7) fue determinante en su confirmación. Se localiza en la zona Norte, en las minas Mercedes y El Carmen; este constituye el primer hallazgo en Argentina.

Bismoclitita - BiOCl: Es de color blanco a blanco crema o gris, brillo mate. Se presenta como agregados terrosos pulverulentos muy finos como reemplazo de galenobismutita; también aparece con hábito masivo como pseudomorfo de bismutinita. Se lo ha encontrado mayormente en la zona Norte, y en menor medida en la zona Central, no observándose en la zona Sur. El cuadro 7 muestra los valores de los espaciados reticulares y la figura 8 su composición cualitativa.

Jarosita - (K,Na)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆: Es muy abundante en la zona de oxidación de las vetas del sector Norte. Es de color amarillo oscuro a ambarino, forma masas terrosas pulverulentas o agregados de cris-

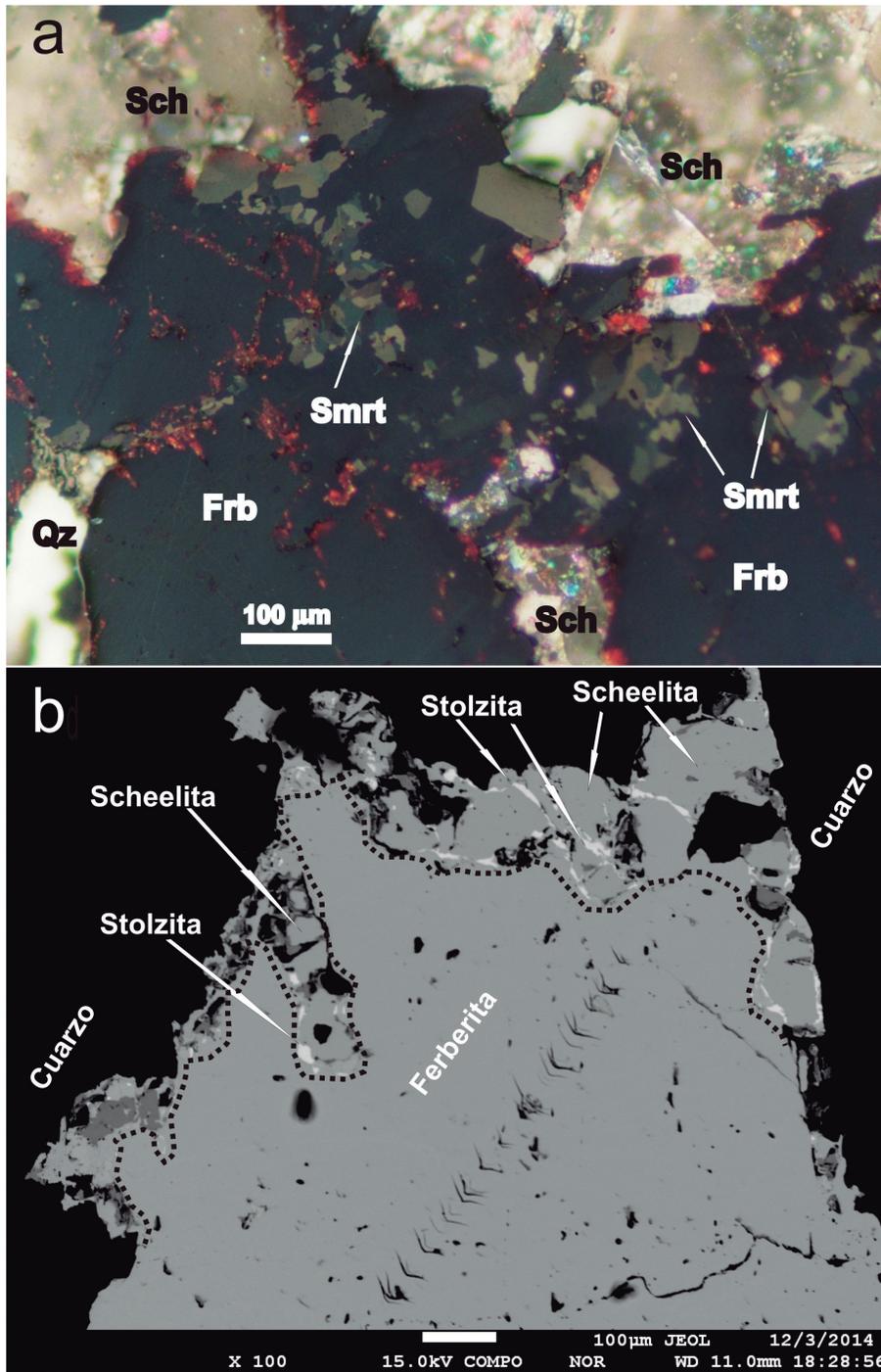


Figura 4: a) Imagen de microscopía de reflexión (nicoses cruzados, en aire) de agregado policristalino de sanmartinita (Smrt) asociada a scheelita (Sch), ambas como producto de reemplazo de ferberita (Frb) incluida en cuarzo (Qz); b) Imagen de electrones retrodispersados (BSE= COMPO, 15,0 kV) de venillas de stolzita asociada a scheelita que reemplazan a ferberita en los bordes de un cristal incluido en cuarzo; la barra blanca representa 100 micrómetros.

tales tabulares finos de hasta 100 µm, con dominio del pinacoide {0001} (Fig. 9). Se presenta rellenando *boxworks* en cuarzo junto a chorlo y óxidos/hidróxidos de hierro, en algunas ocasiones junto a pi-

rita relíctica a la cual ha reemplazado. Si bien Biglia *et al.* (2014) describieron a este mineral como natrojarosita en base a un espectro de EDS donde el Na parecía dominar sobre el K, análisis cuanti-

CUADRO 5: Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractograma de polvo de galenobismutita.

Galenobismutita	
d [Å]	I/I ₀
4,54922	75,59
3,63618	13,69
3,44452	42,18
3,01432	11,08
2,75798	14,98
2,46374	10,91
2,20108	6,56
2,04954	6,50
1,96169	12,26
1,56968	99,65

CUADRO 6: Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractograma de polvo de kettnerita.

Kettnerita	
d [Å]	I/I ₀
13,73318	100,00
6,86197	16,98
3,67887	10,82
3,41199	16,18
3,33585	14,43
2,91887	42,63
2,72903	17,15
2,64316	7,05
2,53508	3,90
2,26625	6,90
2,11105	11,78
1,90715	10,30
1,72961	17,42
1,68869	3,91
1,65225	3,29
1,59269	8,79

tativos por WDS (Cuadro 8) confirman que se trata de jarosita con contenidos de Na₂O de hasta 2,1 % y trazas de Al y Zn. El cuadro 9 muestra los valores de difracción de rayos X.

Mottramita - PbCu (VO₄)(OH): Es un mineral escaso y solo se lo encontró en la zona Sur del distrito (mina La Armonía). Su identificación se logró mediante análisis de EDS (Fig. 10a).

Consiste en agregados de cristales fibrosos de color amarillo claro en ramilletes de hasta 250 µm, implantados sobre cuarzo (Fig. 10c).

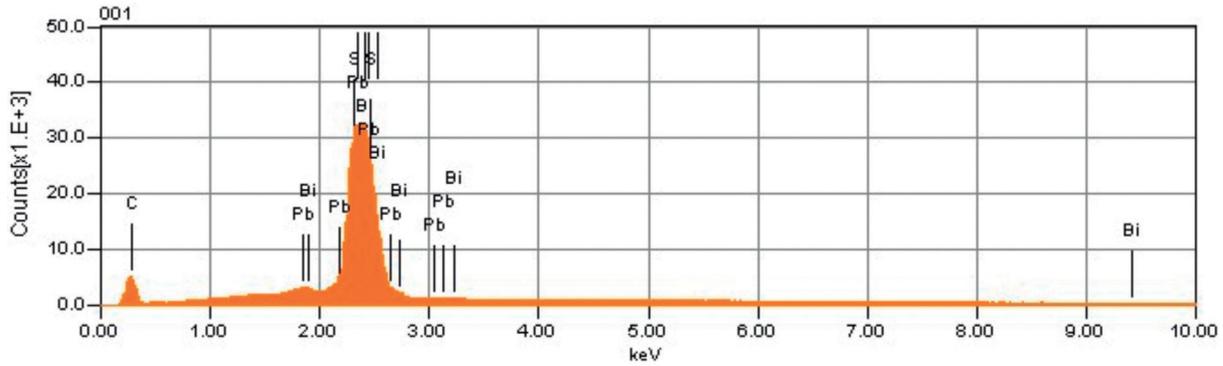


Figura 5: Diagrama EDS de galenobismutita. Los espectros de Bi, S y Pb se presentan solapados, pero cada uno fue identificado inequívocamente mediante un tratamiento de separación de los espectros energéticos de cada elemento.

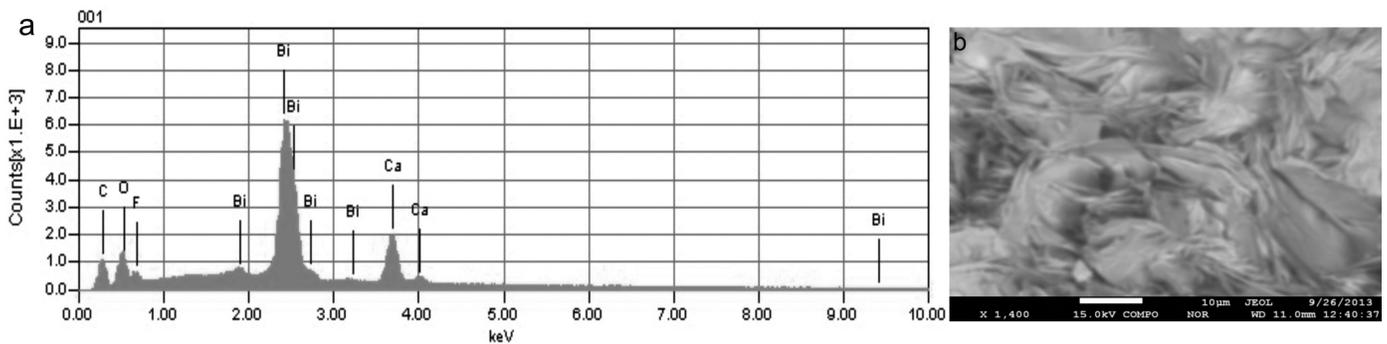


Figura 6: a) Diagrama EDS de kettnerita; b) Imagen de electrones secundarios (BSE= COMPO, 15 kV) de cristales de kettnerita en agregados escamosos anastomosados; la barra de escala representa 10 micrómetros.

Mottramita-duftita - PbCu (As,V)O₄(OH): La duftita forma una serie con la mottramita, donde el catión V de la mottramita es reemplazado por el catión As de la duftita. La figura 10b muestra la composición cualitativa de este mineral; los picos de Si, Al y Fe corresponden a contaminación. El mineral es muy escaso, se encontró en una sola muestra correspondiente a la zona Sur del distrito (mina Esmeralda). Es de color verde musgo, con brillo grasoso a adamantino, forma una costra fina de agregados fibrosos entrecruzados de hasta 100 µm sobre cuarzo (Fig. 10d). Se encuentra rellenando cavidades y está asociado a minerales de oxidación, principalmente malaquita y crisocola.

METALOGÉNESIS

La mineralización de wolframio en el distrito Agua de Ramón ha sido controlada por varios factores. En primer lugar, las vetas mineralizadas se alojan en las diaclasas transversales del plutón y la proyec-

ción de éstas reflejada en el gneis. Estas diaclasas de origen tensional han sido reactivadas y rellenadas por soluciones hidrotermales portadoras de wolframio (Lapidus y Rossi 1959). Las vetas mineralizadas se emplazaron en casi todas las litologías, indicando que son posteriores al plutón y a su encajonante. Además, son discordantes respecto a la foliación milonítica dominante en la zona de estudio, descrita por Fasola (2001), Martino y Fasola (2001) y Martino (2003). La edad devónica superior de la mineralización (Lyons *et al.* 1997) la vincula al evento magmatogénico Achaliano y a la época metalogénica devónica (Skirrow *et al.* 2000).

El origen de estas soluciones hidrotermales fue caracterizado por Skirrow *et al.* (2000) y *a posteriori* por Mutti *et al.* (2007). Las relaciones isotópicas del oxígeno en el fluido ($\delta^{18}O_f$ vs. SMOW) para el distrito Agua de Ramón, calculadas partir de moscovita y cuarzo a 400°C, varían entre 9,2 y 9,3 ‰, respectivamente, y represen-

tan fluidos derivados de magmas félsicos. La relación D/H (δD_f vs. SMOW), calculada a partir de moscovita a la misma temperatura es de -107 ‰ (vs. SMOW). Este valor empobrecido en deuterio podría tener al menos tres interpretaciones posibles, aunque la más probable según Skirrow *et al.* (2000) es la participación de aguas magmáticas y/o aguas meteóricas altamente evolucionadas, cuya mezcla o sobreimposición podría explicar tanto los valores de $\delta^{18}O_f$ como los de δD_f , con valores de intercambio agua/roca <1. Con respecto al azufre, la relación $\delta^{32}S/^{34}S$ calculada para el fluido medida a partir de esfalerita dio valores de $\delta^{34}S_f$ de 7,1 a 7,2 ‰; estos valores enriquecidos en ^{34}S sugieren que, si bien las condiciones de los fluidos hidrotermales eran reductoras, tal como lo indican las inclusiones de pirrotina en piritita y esfalerita, debió ocurrir un fuerte aporte de azufre metasedimentario por interacción fluido-roca (Skirrow *et al.* 2000, Mutti *et al.* 2007). Para el yacimiento Panasqueira (Portugal), con el

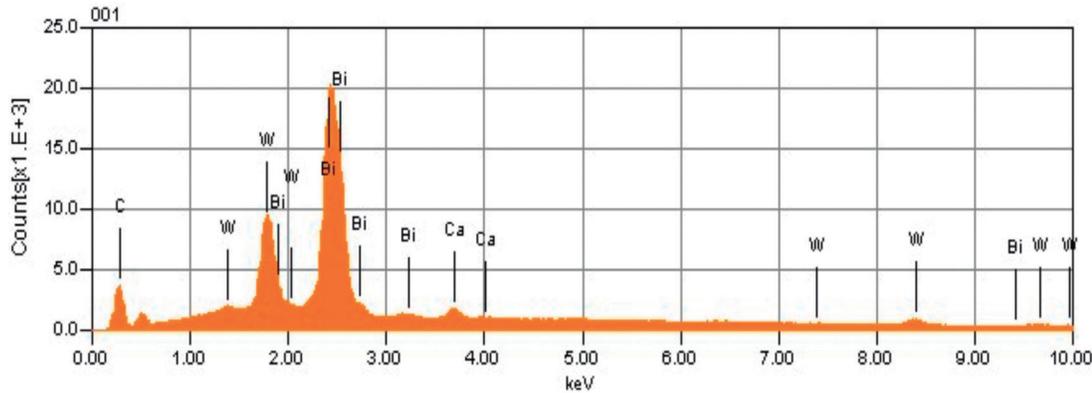


Figura 7: Diagrama EDS de russellita intercrecida con scheelita. La difícil separación física entre ambas especies se refleja en la presencia de calcio.

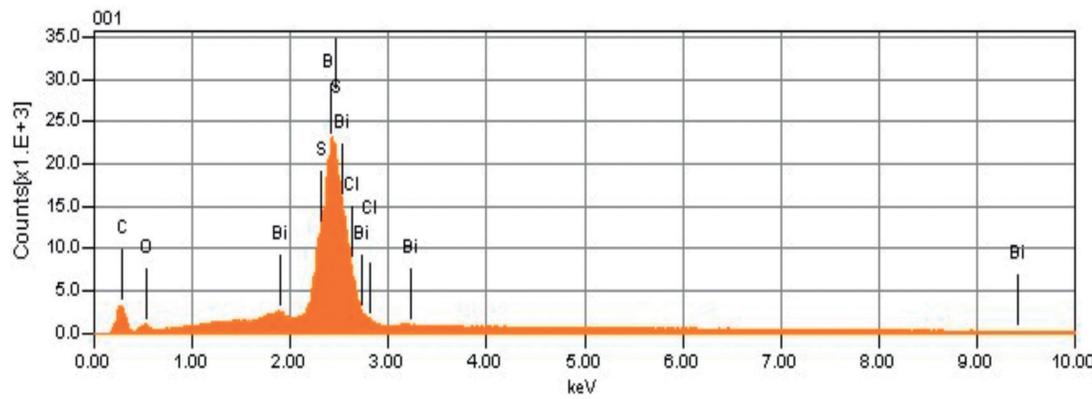


Figura 8: Diagrama EDS de bismoclita.

CUADRO 7: Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractograma de polvo de bismoclita.

Bismoclita	
d [Å]	I/I ₀
7,43441	75,87
3,44452	42,18
2,75798	14,98
2,68065	11,98
2,46374	10,91
2,20108	6,56
1,83321	5,00
1,69596	100,00
1,66887	99,84
1,56968	99,65

cual Agua de Ramón, aunque carente de Sn, guarda ciertas analogías, Polya *et al.* (2000), con la ayuda de análisis de halógenos, explicaron los valores empobrecidos en D por una significativa interacción fluido-roca e intercambio isotópico entre aguas meteóricas fósiles y sedimentos y metasedimentos carbonosos, a variables y muy bajas relaciones agua/roca (0,02

a 0,002), con la impronta isotópica $\delta^{18}\text{O}$ de los metasedimentos encajonantes. Tal modelo fue apropiado para que Polya *et al.* (2000) explicaran la importancia creciente que tuvieron los elementos componentes de los fluidos que progresaron desde las paragénesis oxidadas de Sn-W hacia las dominadas por sulfuros base bajo condiciones reductoras.

Para el distrito, los únicos análisis de inclusiones fluidas fueron realizados por Mas *et al.* (2000), en un estudio que abarcaba distintos distritos wolframíferos de las Sierras Pampeanas Orientales (Los Cóndores en San Luis y Ambul y Agua de Ramón en la provincia de Córdoba). Las inclusiones fluidas primarias son de carácter trifásico con $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\text{L} + \text{CO}_2\text{V}$ y homogeneizan a fase líquida en el intervalo de 270° a 310° C, con un valor medio de 295,7°C. La salinidad promedio es de 7,5 % en peso eq. NaCl. Mas *et al.* (2000) asumieron como insignificante la corrección por presión, por lo que estimaron la temperatura de entrampamiento igual a la temperatura de homogenei-

zación, aproximadamente de 296°C. Esta estimación ha sido reevaluada en este trabajo con resultados geobarométricos calculados a partir de la composición química de la esfalerita.

Geobarometría del sistema hidrotermal

La cantidad de FeS en solución sólida en esfalerita (Sp_{FeS}) es función de la temperatura, la presión y de la actividad de FeS (a_{FeS}). Barton y Toulmin (1966) y Scott y Barnes (1971) han demostrado que Sp_{FeS} es función sólo de la presión en el rango de 254° a 550°C, dado que la a_{FeS} es regulada por la coexistencia de pirita + pirrotina. Bajo estas condiciones, la esfalerita tiene un contenido fijo de FeS de 20,8 moles % a 1 bar de presión, pero con el aumento de la presión la Sp_{FeS} disminuye progresivamente. Este cambio de composición ha sido calibrado como geobarómetro hasta 10 kbar por Scott (1973), Lusk y Ford (1978), y Hutchinson y Scott (1981). Por encima de los 550° C, Sp_{FeS} varía con la temperatura y la presión de-

jando de ser efectivo este método. El método descrito por Hutchinson y Scott (1981) es especialmente útil para temperaturas cercanas a los 400°C y menores, en donde: $P \text{ (Kbar)} = 42,32 - 32,10 \log \text{FeS (mol \%)}$. La aplicabilidad del método para el distrito Agua de Ramón es factible considerando que la paragénesis es apropiada, donde la pirrotina se presenta como trazas en piritita y esfalerita (Skirrow *et al.* 2000). Los microanálisis cuantitativos (WDS) en esfaleritas del distrito arrojan un promedio de 18,18 % de moles de FeS en esfalerita (cuadro 10). La fórmula de Hutchinson y Scott (1981) indica una presión de formación de $1,89 \pm 0,22$ Kbar. Asumiendo una densidad media de 2,7 a 3,0 g/cm³, una presión de 1,89 kbares representa una columna litostática de ~5,1 a 5,7 kilómetros.

La profundidad estimada en < 6 km para el distrito Agua de Ramón es consistente con el carácter cortical de la mineralización en esta tipología de yacimiento y concuerda con las estimaciones de presiones y profundidades hechas por Coniglio *et al.* (2004) y Mutti *et al.* (2007) mediante análisis estructural, mineralogía, estudios isotópicos y de inclusiones fluidas, para el distrito minero Cerro Áspero y el depósito polimetálico San Martín en la sierra de Comechingones, y las vetas polimetálicas de Las Aguadas en el extremo norte de la sierra de San Luis.

Valores barométricos escasamente inferiores a los 2 kbares no permiten asumir $T_h \cong T_t$ como lo hicieran Mas *et al.* (2000), quienes se basaron en las variables densidades observadas del CO₂ producidas por desmezcla de fases inmiscibles (efervescencia de CO₂ en agua), generadas por un probable alivio de presión. Una corrección de T_h por presión según las tablas de Potter II (1977) elevarían el valor promedio de $T_h = 296^\circ\text{C}$ (Mas *et al.* 2000) a $T_t = 436^\circ\text{C}$. Este promedio térmico de cristalización del cuarzo portador de la mineralización se ajusta mejor a la tipología hipotermal-greisen del yacimiento, asumido en una temperatura de ~400°C por Lyons *et al.* (1997) a partir de similitudes mineralógicas y texturales con los distritos mineros polimetálicos y auríferos cer-

canos de El Guaico (Pb-Ag-Zn-V), La Candelaria (Au) y La Bismutina (Bi-W), a pesar de que existen diferencias de yacencia, texturales y de asociaciones minerales entre Agua de Ramón y los citados distritos.

DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN

Las observaciones realizadas y datos analizados se corresponden con un sistema de greisen, donde domina el metasomatismo ácido y el reemplazo de feldespatos y micas granitoides y metamórficas por la asociación cuarzo-moscovita acorde a los principios de Shcherba (1970). El plutón Agua de Ramón presenta una intensa greisenización que afecta las zonas de fracturas y diaclasas en donde se emplazan las vetas de cuarzo portadoras de la mineralización (W, Bi, Zn, Cu, Pb, Mo). Este greisen es del tipo cuarzo-moscovita (Burt 1981), con abundante chorlo y escasas fluorita y apatita. El total reemplazo de los minerales primarios en las rocas del plutón se evidencia en las adyacencias de las vetas mineralizadas. La alteración-mineralización está controlada por fracturas manifestándose principalmente en venas, con estructuras anastomosadas similares a *stockworks* restringidos al encajonante metamórfico. La abundancia de chorlo y la escasez de minerales portadores de F- caracterizan a las rocas alteradas del plutón Agua de Ramón como un sistema abierto rico en boro, ajustado al criterio clasificatorio de Pollard *et al.* (1987). La asociación de wolframita-bismutinita-bismuto-pirita-esfalerita-calcopirita, es típica de yacimientos en la zona superior o exogreisen, alojados en venas y alejados de la zona cupular granítica más profunda. El sistema de exogreisen del distrito Agua de Ramón es rico en W, Bi y Zn, como lo indican su mineralogía y mineraloquímica, no habiéndose detectado Sn ni As. La wolframita, principal mineral de mena del distrito, tiene composiciones intermedias, alejadas de los extremos ferberita y hübnerita, con ligeras variaciones entre las zonas Norte y Sur, siendo ligeramente más alta la relación Mn/Fe en

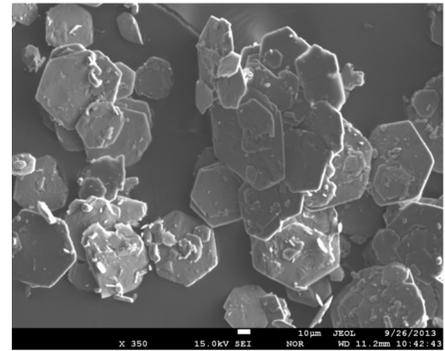


Figura 9: Imagen de electrones secundarios (SEI, 15 kV) de cristales tabulares finos de jarosita sólida desprendidos de los agregados originales. La barra de escala representa 10 micrómetros.

CUADRO 8: Microanálisis de jarosita (zona Norte, mina El Carmen y mina Doña Inés).

Análisis (% en peso)	19A26	19A27
Al ₂ O ₃	0,05	0,06
Fe ₂ O ₃	47,90	47,03
MgO	n.d	n.d
ZnO	0,06	0,03
Na ₂ O	2,10	1,70
K ₂ O	6,39	6,32
SO ₃	31,61	30,99
CaO	n.d	0,11
Total	88,09	86,23

Abreviaturas: n.d.: no detectado, H₂O no calculada.

CUADRO 9: Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractograma de polvo de jarosita.

Jarosita	
d [Å]	I/I ₀
16,04566	22,02
5,63545	100,00
5,08598	26,42
3,07235	54,74
2,78864	84,80
2,53479	9,43
2,29594	21,08
2,22607	47,51
1,98264	14,76
1,90982	13,03
1,85559	21,85

la zona Norte. En la zona Sur, la abundancia de esfalerita en relación a la zona Norte y la presencia de sanmartinita, señalan enriquecimiento en Zn. En base al estudio textural, se infiere que un evento

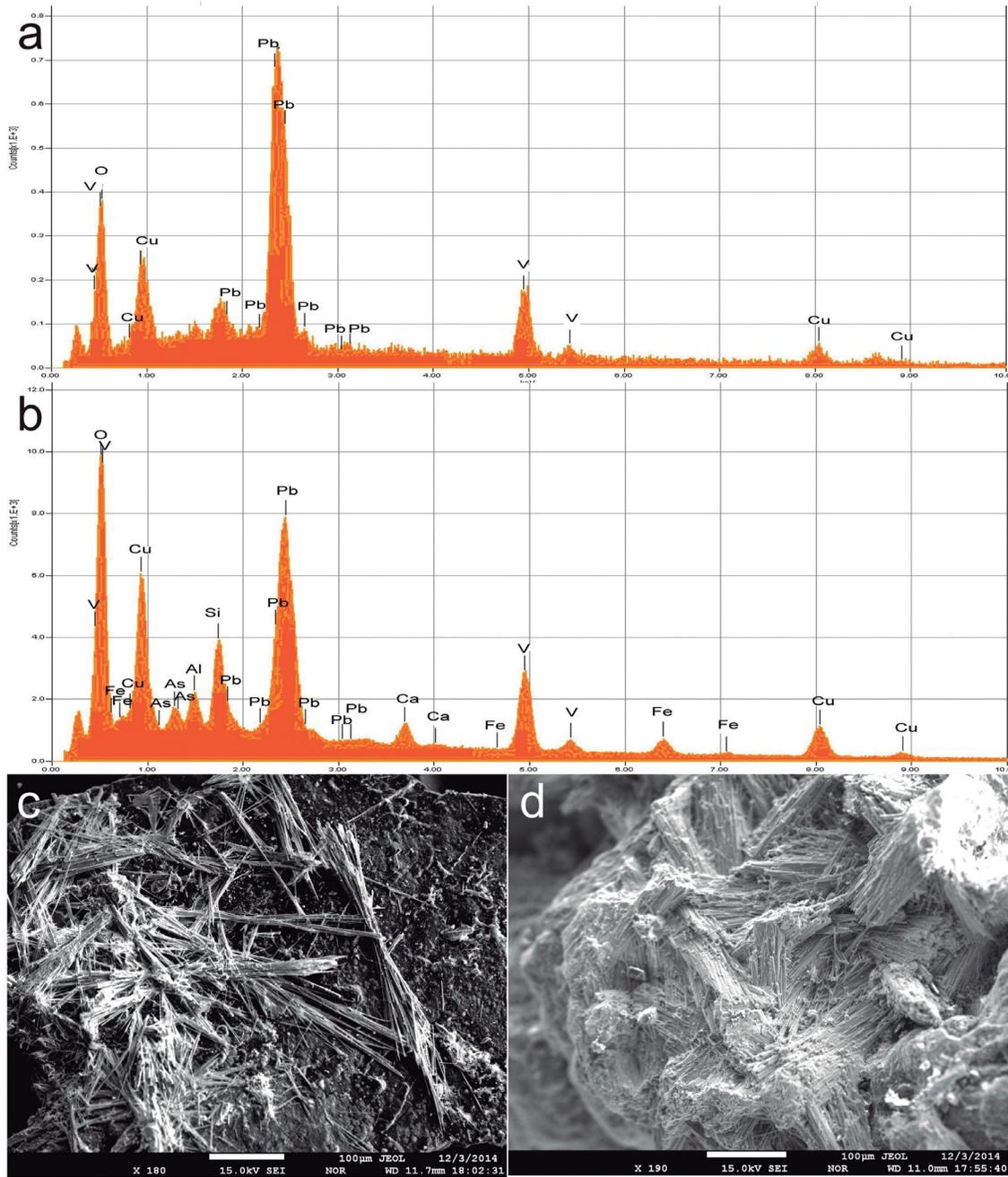


Figura 10: a) Diagrama EDS de mottamita; b) Diagrama EDS de mottamita-duftita; c) Imagen de electrones secundarios (SEI, 15 kV) de cristales fibrosos en ramillete de mottamita; la barra de escala mide 100 micrómetros; d) Imagen de electrones secundarios (SEI, 15 kV) de cristales fibrosos de mottamita-duftita; la barra de escala mide 100 micrómetros.

póstumo de fluidos enriquecidos en Zn, desestabilizó la ferberita, generando sanmartinita como fase de reemplazo post-sulfuración de menor temperatura. En presencia de W, la existencia de stolzita sugiere baja f_{S_2} y/o alta f_{O_2} , de lo contrario la afinidad preferencial del Pb por el S hubiera formado más galena (Hsu 1981). Asimismo, la baja f_{S_2} indicaría su formación a baja temperatura, hecho sustentado texturalmente por su íntimo intercrecimiento con scheelita reemplazando a

wolframita. Idéntico ambiente geológico inusual de formación refleja la existencia de la rara especie sanmartinita, cuya cristalización requiere, en presencia de W, alta f_{O_2} y baja f_{S_2} (o baja f_{H_2S} en presencia de H_2O), de lo contrario se hubiera favorecido la continuidad de cristalización de esfalerita o wurtzita. Estas condiciones podrían haber controlado la formación de los “wolframatos” secundarios en un estadio posterior a la depositación de las fases sulfuradas, a temperaturas más bajas

en transición hacia el estadio de oxidación supergénico.

La baja disponibilidad de Mo en el sistema en el momento de formación de los “wolframatos” secundarios, tal como lo sugiere la escasa presencia de molibdenita en el estadio predecesor sulfurado, pareciera haber inhibido la formación de molibdatos de Ca (*i.e.*, powellita) y Pb (*i.e.*, wulfenita), teniendo en cuenta que a temperaturas bajas existen soluciones sólidas completas entre scheelita-powellita y

CUADRO 10: Microanálisis de esfalerita (zona Sur, mina Esmeralda).

Análisis (% en peso)	9B1	9B2	9B3	9B4	9B5	9B6	9B7	9B8	9B9	9B10
Zn	54,56	53,72	53,72	54,38	54,04	53,33	53,35	54,29	52,69	53,78
Fe	10,30	9,98	10,33	10,15	9,97	9,81	9,99	10,23	10,12	10,21
Mn	0,13	0,14	0,14	0,09	0,20	0,14	0,21	0,15	0,10	0,10
Cd	0,94	0,88	0,88	0,94	0,89	0,94	0,87	0,90	0,89	0,98
S	33,40	34,49	34,48	34,04	33,49	34,03	33,94	34,43	33,80	34,37
Total	99,33	99,21	99,54	99,61	98,58	98,24	98,36	100,00	97,60	99,45
Zn/(Zn+Fe)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
% atómico										
Zn	40,29	39,38	39,27	39,89	40,10	39,53	39,52	39,58	39,29	39,40
Fe	8,90	8,86	8,84	8,72	8,66	8,51	8,66	8,73	8,83	8,76
Mn	0,11	0,12	0,12	0,08	0,17	0,12	0,18	0,13	0,09	0,09
Cd	0,40	0,37	0,37	0,40	0,38	0,41	0,37	0,38	0,39	0,42
S	50,29	51,56	51,40	50,91	50,68	51,43	51,26	51,18	51,40	51,34
Total	99,99	100,29	100,00	100,00	99,99	100,00	99,99	100,00	100,00	100,01
% molar										
ZnS	81,00	80,80	80,80	81,30	81,30	81,40	81,10	81,10	80,80	81,00
FeS	17,90	18,20	18,20	17,80	17,60	17,50	17,80	17,90	18,20	18,00
MnS	0,20	0,20	0,20	0,20	0,40	0,20	0,40	0,30	0,20	0,20
CdS	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,90
Total	99,90	100,00	100,00	100,10	100,10	99,90	100,10	100,10	100,00	100,10

stolzita-wulfenita (Hsu 1981).

CONCLUSIONES

El presente estudio ha permitido enriquecer el conocimiento mineralógico del distrito Agua de Ramón, habiéndose descubierto minerales escasos a nivel mundial y otros nuevos para la República Argentina, entre ellos stolzita, sanmartinita y rusSELLita. Otros minerales poco comunes hallados en Agua de Ramón son: galenobismutita, kettnerita y bismocilita. También se identificaron minerales comunes no descritos previamente tales como: fluorapatita, molibdenita, galena, covellina, crisocola, jarosita sódica y yeso.

Los minerales de la serie de la wolframita manifiestan composiciones intermedias, confirmando los cálculos hechos por Mas *et al.* (2000) a partir de difracción de rayos X, con cambios de composición en los que aumenta ligeramente la relación Fe/Mn en el sector Sur (48-52 % molar de ferberita en la zona Norte a 56 % molar de ferberita en la zona Sur). Los reemplazos centrípetos de minerales de la serie ferberita-hübnerita por scheelita y stolzita, y cortados por venillas de sanmartinita, sugieren notables cambios en la

composición de los fluidos y el aumento de la actividad de ciertos elementos con el descenso térmico (*i.e.*, Ca^{2+}/Fe^{2+} , Pb, Zn, Bi). Estos indicarían que *a posteriori* al estadio hidrotermal de cristalización de sulfuros, reinaron condiciones hidrotermales de alta f_{O_2}/f_{S_2} (Foster 1977, Foster *et al.* 1978) y disponibilidad de elementos metalíferos directamente de los fluidos o derivados de la desestabilización de algunos sulfuros en el comienzo de los cambios redox, que en presencia de W iniciaron el reemplazo pseudomórfico de wolframita. La presencia de russellita pseudomórfica de una fase no identificada, íntimamente intercrecida con scheelita junto a bismuto nativo, tungstita y ocres de bismuto no identificados, sugiere un origen similar a los demás tungstatos secundarios. En este la presencia de Bi nativo podría estar señalizando la transición redox de condiciones reductoras al estadio de oxidación. La geobarometría calculada mediante la composición de la esfalerita indica una presión de ~1,9 kbares y una profundidad de <6 km para el desarrollo de la alteración greisenizante y la depositación de la mineralización de W-Bi-Zn (\pm Cu, Pb, Mo). La corrección por presión de las temperaturas de homogeneización

obtenidas por Mas *et al.* (2000) de inclusiones fluidas primarias en cuarzo indica temperaturas de entrapamiento en el rango de 410 a 450°C. Estas temperaturas más apropiadas para los sistemas de greisen, confirmarían la hipótesis de Lyons *et al.* (1997) del vínculo metalogénico entre las vetas del distrito Agua de Ramón y las vetas del distrito minero La Bismutina, recientemente asimilado al tipo de vetas de cuarzo con wolframita tipo Panasqueira (Brodtkorb *et al.* 2014). Las vetas datadas en 366 ± 1 Ma (Devónico Superior) ubican a la mineralización de W-Bi en la época metalogénica devónica, vinculada a la extensión generalizada producto del evento tectomagmático Achaliano (*e.g.*, Franchini *et al.* 2005). La abundancia de chorlo y de minerales de W y Bi, depositados en un ambiente supracortical (~1,9 kbar) a temperaturas elevadas (410 - 450°C), y la alteración ácida con el reemplazo casi total de las paragénesis ígneas y metamórficas primarias por cuarzo-moscovita (\pm turmalina), sugieren un sistema de exogreisen rico en boro, dispuesto en vetas y estructuras similares a stockworks. Brodtkorb *et al.* (2014) notaron estrechas similitudes entre el patrón estructural y la composición mineralógica

del enjambre de vetas suavemente curvadas del sector Norte del distrito Agua de Ramón y las vetas semicirculares del Grupo Numeradas del distrito minero Cerro Áspero (Coniglio *et al.* 2004). Estos autores las interpretan como resultado del emplazamiento de plutones no aflorantes del magmatismo devónico, en condiciones de presión de ~150 MPa, en un contexto localmente extensional o no compresivo. En el presente trabajo, apoyamos la hipótesis de intrusivos graníticos félsicos de reducidas dimensiones, fuertemente evolucionados (*e.g.*, granitos especializados de Tischendorf 1977), no aflorantes y de edad devónica-carbonífera, como responsables de los procesos de alteración greisénica y mineralización en Agua de Ramón. En este marco, el vínculo parental podría establecerse con intrusivos comparables al plutón miarolítico fuertemente evolucionado de Serrezuela, muy enriquecido en boro, cuya edad carbonífera podría mantener relación geotectónica con otros granitos evolucionados epizonales aflorantes en la vecina provincia de La Rioja (Lira y Sfragulla 2014, y referencias allí citadas).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Alina B. Guerreschi por su valiosa colaboración en las determinaciones mediante microsonda electrónica (WDS) y al Dr. Fernando Colombo por su asistencia en el reconocimiento de algunas muestras mediante difracción de rayos X, WDS y EDS. El técnico Maximiliano Medina (LabGeo, Escuela de Geología, FCEfyN-UNC-CICTERRA) colaboró con la confección de algunos cortes delgados. Se agradece también a la Secretaría de Minería de la Provincia de Córdoba, a la SeCyT-UNC (subsido Res. 162/12) y al PIP-CONICET Cód. 11220120100554 (2014) por los medios materiales y económicos brindados para realizar este trabajo. Se agradece especialmente a Sally Nienaber y la Sociedad Geológica de Sudáfrica por enviarnos una copia del trabajo Foster *et al.* (1978), de difícil acceso. Las sugerencias de los árbitros Dres. Jorge Coniglio y Pablo R. Leal contribuyeron a mejorar este trabajo.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Barton, P.B. y Toulmin, P. 1966. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Economic Geology* 61: 15-849.
- Biglia, M.E. 2013. Caracterización petrológica y mineralógica del Distrito Minero Wolframífero "Agua de Ramón", Córdoba. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 249 p., Córdoba.
- Biglia, M.E., Lira, R. y Sfragulla, J.A. 2014. Nuevos minerales de greisen en el distrito wolframífero Agua de Ramón, Córdoba, Argentina. 19° Congreso Geológico Argentino. Sesión Temática Mineralogía T7-1: 2 p., Córdoba.
- Brodtkorb, M.K. de, Coniglio, J. y Miró, R.C. 2014. Yacimientos Minerales y Metalogenia. En: Martino, R.D. y Guerreschi, A.B. (eds.), *Geología y Recursos Naturales de la provincia de Córdoba, Relatorio del 19° Congreso Geológico Argentino: 1025-1075*, Córdoba.
- Burt, D.M. 1981. Acidity-salinity diagrams - Application to greisen and porphyry deposits. *Economic Geology* 76: 832-843.
- Caminos, R. 1979. Sierras Pampeanas Noroccidentales. En: Turner, J.C.M. (ed.), 2° Simposio de Geología Regional Argentina, Academia Nacional de Ciencias de Córdoba 1: 225-291, Córdoba.
- Candiani, J.C., Carignano, C., Stuart-Smith, P., Lyons, P., Miró R. y López, H. 2001. Hoja Geológica 3166-II, Cruz del Eje. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Boletín 249, 88 p., Buenos Aires.
- Coniglio, J., Perez Xavier, R., Pinotti, L., D'Eramo, F., Petrelli, H. y Ducart, D. 2004. Composición y condiciones P-T de los fluidos hidrotermales en vetas semicirculares y radiales del Distrito Minero Cerro Áspero, Córdoba. *Avances en Mineralogía y Metalogenia*. 7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 177-182, Río Cuarto.
- Dunn, P.J. 1978. Sanmartinite: new data. *Mineralogical Magazine* 42: 281.
- Fasola, M. 2001. Petrología y estructura del plutón Agua de Ramón, Sierra de Guasapampa, provincia de Córdoba. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 81 p., Córdoba.
- Foster, R.P. 1977. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. *Chemical Geology* 20: 27-43. 27-43
- Foster, R.P., Mann, A.G., Armin, T. y Burmeister, B.B. 1978. Richardson's Kop Wolframite Deposit, Rhodesia: A Geochemical Model for the Hydrothermal behaviour of Tungsten. *Geological Society of South Africa Special Publication* 4: 107-128.
- Franchini, M., Lira, R., Meinert, L., Ríos, F., Poklepovic, M., Impicini, A. y Millone, H. 2005. Na-Fe-Ca Alteration and LREE (Th-Nb) Mineralization in Marble and Granitoids of Sierra de Sumampa, Santiago del Estero, Argentina. *Economic Geology* 100: 733-764.
- Hsu, L.C. 1981. Phase relations of some tungstate minerals under hydrothermal conditions. *American Mineralogist* 66: 298-308.
- Hutchinson, M.N. y Scott, S.D. 1981. Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system. *Economic Geology* 76: 143-153.
- Kelly, W.C. y Rye, R.O. 1979. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Economic Geology* 74: 1721-1822.
- Lapidus, A. y Rossi, N. 1959. Las minas de Tungsteno de Agua de Ramón, Departamento Minas, Provincia de Córdoba. Dirección Nacional de Geología y Minería, Anales 10, 56 p., Buenos Aires.
- Lira, R. y Sfragulla, J. 2014. El magmatismo devónico-carbonífero: el batolito de Achala y plutones menores al norte del cerro Champaquí. En: Martino, R.D. y Guerreschi, A.B. (eds.), *Geología y Recursos Naturales de la provincia de Córdoba, Relatorio del 19° Congreso Geológico Argentino: 293-347*, Córdoba.
- López de Luchi, M.G., Ianizzotto, N.F., Martínez Dopico, C.I. y Cerredo, M.E. 2011. Tourmaline Granites of the Conlara Metamorphic Complex. 18° Congreso Geológico Argentino, Actas S2: 196-197, Neuquén.
- Lucero Michaut, H.N. y Olsacher, J. 1981. Descripción geológica de la hoja 19h, Cruz del Eje, Provincia de Córdoba. Carta Geológica-Económica de la República Argentina, Servicio Geológico Nacional, Boletín 179, 91 p., Buenos Aires.
- Lusk, J. y Ford, C.E. 1978. Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10 kbar. *American Mineralogist* 63: 516-519.
- Lyons, P., Stuart-Smith, P. y Skirrow, R. 1997. Informe geológico y metalogenético de las sierras septentrionales de Córdoba, provincia de Córdoba. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, 131 p., Buenos Aires.

- Martino, R.D. 2003. Las fajas de deformación dúctil de las Sierras Pampeanas de Córdoba: Una reseña general. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 58: 549-571.
- Martino, R.D. y Fasola, M.E. 2001. Estructura y relaciones regionales del plutón compuesto de Aguas de Ramón y su encajonante, Sierra de Guasapampa, provincia de Córdoba, Argentina. *Avances en Microtectónica, Serie D, Publicación Especial N° 5, Asociación Geológica Argentina*: 127-130, Buenos Aires.
- Martino, R.D., Guerreschi, A.B. y Sfragulla, J.A. 2003. Petrografía, estructura y significado tectónico de la faja de deformación Los Túneles en las Sierras de Pocho y Guasapampa, Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 58: 233-247.
- Mas, G., Herrmann, C. Tourn, S. y Brodtkorb, M.K. de 2000. Estudio de inclusiones fluidas y de wolframitas en las vetas cuarzo-wolframíferas de Ambul y Agua de Ramón (Córdoba) y los Cóndores (San Luis). 5° Congreso de Mineralogía y Metalogía, Publicación 6: 304-311, La Plata.
- Moles, N.R. y Tindle, A.G. 2012. Tungsten and bismuth minerals, including russellite, within greisen veins in the Western Mourne Mountains, Northern Ireland. *Journal of the Russell Society*: 40-48.
- Mutti, D., Di Marco, A. y Geuna, S. 2007. Depósitos polimetálicos en el orógeno famatiniano de las Sierras Pampeanas de San Luis y Córdoba: fluidos, fuentes y modelos de emplazamiento. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62: 44-61.
- Noronha, F., Doria, A., Dubessy, J. y Charoy, B. 1992. Characterization and timing of the different types of fluids in the barren and ore-veins of W-Sn deposit of Panasqueira, central Portugal. *Mineralium Deposita* 27: 72-79.
- Olsacher, J. 1942. Los yacimientos minerales de Córdoba. Imprenta de la Universidad Nacional de Córdoba, 83 p., Córdoba.
- Pollard, P.J., Pichavant, M. y Charoy, V. 1987. Contrasting evolution of fluorine - and boron-rich tin systems. *Mineralium Deposita* 22: 315-332.
- Polya, D.A., Foxford, K.A., Stuart, F., Boyce, A. y Fallick, A.E. 2000. Evolution and paragenetic context of low δD hydrothermal fluids from the Panasqueira W-Sn deposit, Portugal: New evidence from microthermometric, stable isotope, noble gas and halogen analyses of primary fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 3357-3371.
- Potter II, R.W. 1977. Pressure corrections for fluid inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. *Journal of Research of the US Geological Survey* 5: 603-607.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Dahlquist, J. y Fanning, C.M. 1999. U-Pb SHRIMP ages of Famatinian granites: new constraints on the timing and tectonic setting of I- and S-type magmas in an ensialic arc. 2° South American Symposium on Isotope Geology, Resúmenes: 264-267, Carlos Paz.
- Scott, S.D. 1973. Experimental calibration of sphalerite geobarometer. *Economic Geology* 68: 466-474.
- Scott, S.D. y Barnes, H.L. 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology* 66: 653-669.
- Selway, J.B. y Xiong, J. 2002. Tourmaline-recalculation software quoted in Tindle *et al.* (2002). <http://www.open.ac.uk/earth-research/tindle/>.
- Sfragulla, J.A. 2013. Plutonismo de las Sierras de Altautina y Quebrada del Tigre, Sierras Pampeanas Orientales, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Salta (inédito), 308 p., Salta.
- Shcherba, G.N. 1970. Greisens. *International Geology Review* 12: 114-255.
- Skirrow, R.G., Camacho, A., Lyons, P., Pieters, P.E., Sims, J.P., Stuart-Smith, P.G. y Miró, R.C. 2000. Metallogeny of the southern Sierras Pampeanas, Argentina: Geological, ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating and stable isotope evidence for Devonian Au, Ag-Pb-Zn and W ore formation. *Ore Geology Reviews* 17: 39-81.
- Tischendorf, G. 1977. Geochemical and petrographic characteristics of silicic magmatic rocks associated with rare element mineralization. En: Stěmprok, M., Burnol, L. y Tischendorf, G. (eds.), *Metallization Associated with Acid Magmatism Symposium*. Prague Geological Survey 2: 41-96, Prague.
- Tourn, S. 1999. Los yacimientos de wolframio de Agua de Ramón, Córdoba. En: Zappettini, E.O. (ed.), *Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Anales* 35: 585-590, Buenos Aires.
- Tourn, S. y Herrmann, C.J. 1997. Hallazgos de turmalinitas relacionadas con mineralización wolframífera en la provincia de Córdoba, República Argentina. 8° Congreso Geológico Chileno, Actas 2: 1184-1188.
- Vindel, E., Lopez, J.A., Boiron, M-C., Cathelineau, M. y Prieto, A.C. 1995. P-V-T-X-*f*_{o₂} evolution from wolframite to sulphide depositional stages in intragranitic W-veins. An example from the Spanish Central System. *European Journal of Mineralogy* 7: 675-688.

Recibido: 17 de junio, 2015

Aceptado: 26 de febrero, 2016