# GEOLOGÍA Y ASPECTOS METALOGENÉTICOS DE LA MINERALIZACIÓN DE FLUORITA-BARITINA DEL DISTRITO CHUS-CHUS - PIRCAS COLORADAS, PROVINCIAS DE LA RIOJA Y CATAMARCA

### Sofía BORDESE<sup>1</sup>, Raúl LIRA<sup>1,2</sup>, Maximiliano LÓPEZ PINTO<sup>3</sup>, Joaquín Felipe DALMAU<sup>1</sup> y Nicolás Antonio VIÑAS<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Museo de Mineralogía y Geología "Dr. A. Stelzner", Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba. Email: sofiabordese@gmail.com

<sup>2</sup> CONICET. Email: rlira@efn.uncor.edu

<sup>3</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Exploración de Materias Primas, Trelew, Chubut. Email: maxilopezpinto@gmail.com

<sup>4</sup> Michelotti e Hijos S.R.L., La Calera, Córdoba. Email: n\_vinas@michelotti.com.ar

### RESUMEN

El distrito minero Chus-Chus - Pircas Coloradas yace en la zona limítrofe entre La Rioja y Catamarca, en las Sierras Pampeanas Occidentales. El yacimiento Chus-Chus se compone de vetas de fluorita + baritina + sulfuros (Pb>Zn>Cu) ± cuarzo, emplazadas en pórfidos riolíticos permo-triásicos de la Formación Río Tendal, y en metamorfitas neoproterozoicas de la Formación Espinal. En los prospectos Pircas Coloradas la fluorita, con baritina, cuarzo y sulfuros, se encuentra mayormente cementando brechas en vulcanitas riodacíticas carboníferas. El contenido total de elementos de las tierras raras (ETR) en las fluoritas de ambas localidades es variable (~ 30 a 107 ppm), con enriquecimiento de ETR intermedias y relaciones Tb/La y Tb/Ca que sugieren cristalización a partir de fluidos considerablemente fraccionados. Las anomalías negativas de europio y de cerio para ambas áreas indican baja fugacidad de oxígeno durante la depositación, aunque también podrían reflejar patrones heredados. Las relaciones temperatura-salinidad en inclusiones fluidas sugieren que las fluoritas en Chus-Chus se formaron a partir de la mezcla de fluidos de salinidades moderadas con otros más fríos y menos salinos (rango térmico: 104 a 149°C); para los prospectos de Pircas Coloradas, las mismas relaciones sugieren mezcla prácticamente isotérmica de fluidos de salinidades contrastantes en el rango térmico de 111 a 146 °C, en condiciones subsuperficiales. Ambas manifestaciones representarían sistemas epitermales permo-triásicos vinculados a eventos extensionales. En Chus-Chus podrían existir relaciones genéticas con el magmatismo riolítico de la Formación Río Tendal, tentativamente asignada a la expiración del ciclo magmático Choiyoi.

Palabras clave: Fluorita, epitermal, Sierras Pampeanas Occidentales, microtermometría, geoquímica de tierras raras

#### ABSTRACT

*Geology and metallogenetic aspects of the fluorite-barite mineralization in the Chus-Chus - Pircas Coloradas district, la Rioja and Catamarca provinces* A fluorite mineralized district (±barite± base metal sulfides) extends over the bordering region between La Rioja and Catamarca provinces, in the Western Sierras Pampeanas. The Chus-Chus deposit consists of fluorite-barite-base metal sulfide veins that crosscut rhyolite porphyry dykes of the Permian-Triassic Río Tendal Formation, and metamorphic country-rocks of the Neoproterozoic Espinal Formation. In the Pircas Coloradas prospects, fluorite is also associated with barite, quartz and base metal sulfides, though rarely forming veins but preferentially cementing rhyodacitic volcanics of Carboniferous age. The total rare earth element (REE) content in fluorite of both areas is variable (~ 30 to 107 ppm). Both show enrichment in mid REE, with Tb/La and Tb/Ca ratios that suggest crystallization from moderately fractionated fluids. The negative Eu/Eu\* and Ce/ Ce\* values for both areas would suggest low oxygen fugacity during precipitation, though an inherited pattern is not discarded. Temperature-salinity plots suggest that the Chus-Chus fluorite precipitated from hydrothermal fluids mixed with cooler, less saline fluids within a thermal regime of 104 to 149 °C. In Pircas Coloradas, the evolution of mineralizing solutions also indicates a nearly isothermal mixing of fluids of contrasting salinity within the temperature range of 111 to 146 °C, representative of subsurface precipitation. Both occurrences would be representative of Permian-Triassic epithermal systems related to extensional tectonics. Chus-Chus might be genetically related to the rhyolitic magmatism of the Río Tendal Formation, tentatively assigned to the expiration of the Choiyoi magmatic cycle.

Keywords: Fluorite, epithermal, Sierras Pampeanas Occidentales, microthermometry, rare earth element-geochemistry

# INTRODUCCIÓN

Un escasamente recordado distrito mine-

ro de fluorita (± baritina), sólo dado a conocer por Jutoran (1970, en Schalamuk *et al.* 1983) se encuentra ubicado en las cercanías del límite provincial La Rioja-Catamarca, en el ámbito geológico de las Sierras Pampeanas Occidentales. Se re-



Figura 1: Ubicación de ambas áreas de estudio en el mapa inserto y mapa geológico del área del yacimiento Chus-Chus, parcialmente modificado de López Pinto (2013).

conocen el yacimiento de fluorita Chus-Chus (28° 11' 54" S y 68° 19' 27" O), a 70 km al norte de la localidad de Jagüé, La Rioja, y el prospecto minero Pircas Coloradas (28° 4' 50,67" S y 68° 8' 12,45" O), que comprende las pertenencias mineras Bodenbender y Brackebusch y se sitúa 65 km en línea recta al SO de la localidad de Fiambalá, Catamarca. Ambas propiedades mineras distan entre sí 22,5 km aproximadamente en línea recta (Fig.1). El yacimiento Chus-Chus, con reservas calculadas de 900.000 tn, fue explotado durante el período de julio de 2011 a julio de 2013 en tres sectores: Don Ramón y Cable Carril, donde la mineralización ocurre en modo de vetas, y Diatrema, que fue explotada a través de un *open pit* de 60 m de altura. De las 227.000 tn explotadas, se extrajeron 12.230 tn de fluorita con leyes de CaF<sub>2</sub> entre 11 y 47 %. En el año 2013 se continuó la exploración, con perforaciones que alcanzaron los 975 metros en 12 pozos ubicados en Cable Carril, Diatrema y Don Orión, pero sin resultados hasta la fecha (Viñas 2013).

Dentro de los estudios regionales que involucran estas áreas, se cuenta con los trabajos de Fauqué y Villar (2003), Remesal *et al.* (2004), Fauqué y Caminos (2006), Gutiérrez y Limarino (2006), Martina y Astini (2009) y Martina *et al.* (2011).

En las inmediaciones del Cerro Chus-Chus afloran una serie de vetas que constituyen rellenos de fracturas y están formadas mayoritariamente por fluorita y baritina con contenidos menores de sulfuros (pirita, galena, esfalerita), emplazadas discordantemente en las metamorfitas de la Formación Espinal y en pórfidos riolíticos de la Formación Río Tendal. Jutorán (1970, en Schalamuk *et al.* 1983) considera a estas vetas como el producto de soluciones de alta temperatura y metasomatismo, debido a la ausencia de ópalo y calcedonia y a la presencia de cristales octaédricos de fluorita.

No se encontraron antecedentes publicados de la mineralización de fluorita-baritina de Pircas Coloradas; en el terreno se encuentran antiguos laboreos mineros de superficie y piques exploratorios de pirquineros (*e.g.*, veta Ramón Arias).

A partir del renovado interés reciente en la exploración y explotación de fluorita para su uso en la industria del cemento, López Pinto (2013) y Dalmau (2013) realizaron trabajos de cartografía de detalle (~1:25000) y estudios petrográficos de las áreas de Chus-Chus y de Pircas Coloradas, respectivamente; por su lado, Bordese (2014) realizó un estudio geoquímico y microtermométrico en fluoritas de ambas áreas, con el objetivo de dilucidar interrogantes metalogenéticos sobre el origen y condiciones de depositación de los fluidos portadores de fluorita, baritina y sulfuros de metales base asociados. Esta contribución constituye una síntesis de estos trabajos inéditos con nuevos aportes interpretativos.

# MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

Las Sierras Pampeanas Occidentales se caracterizan por la presencia de un basa-

mento precámbrico conocido localmente como Formación Espinal, a la que se le asigna una edad de  $1030 \pm 30$  Ma (Fauqué y Caminos 2006). Las metamorfitas que lo componen varían de facies de esquistos verdes y anfibolitas a facies de granulitas, representadas por rocas esquistosas (micacitas a orto- y paragneises), ortoanfibolitas, mármoles y migmatitas, y por rocas máficas y graníticas. En las Formaciones Espinal y Río Bonete, al NO del vacimiento Chus-Chus, se encuentran una serie de depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos con mineralización de Zn y Pb, vinculados al metamorfismo de basaltos y lavas almohadilladas, que han sido explorados por las empresas Latin American Minerals Argentina S.A. y Votorantim Metais Argentina S.A. (Perez et al. 2009), en las inmediaciones de las antiguas minas Yegua Pircada (Formación Espinal) y Verdiona (Formación Río Bonete).

A las metamorfitas de la Formación Espinal se superponen las metamorfitas de la Formación Río Bonete del Ordovícico medio (Fauqué y Caminos 2006; Martina y Astini 2009), y hacia el norte del área del Bolsón de Jagüé yace la Formación La Ojota de edad devónica (asumida con reservas), compuesta por diques basálticos y filones de composición gábrica y diorítica, y cuerpos de composición riolítica y riodacítica que intruyen a la formaciones Espinal y Río Bonete (Fauqué y Caminos 2006).

Las metamorfitas de la Formación Espinal se hallan intruidas por un conjunto de diques de composiciones dacítica, riodacítica y riolítica, asignados a la Formación Río Tendal de edad triásica inferior (Fauqué y Caminos 2006). López Pinto (2013) vincula genéticamente la mineralización vetiforme y en brechas de fluorita-baritina-sulfuros a estas intrusiones.

Ampliamente distribuidos en la zona del río Tendal y en el yacimiento Chus-Chus, particularmente, aparecen diques basálticos asignados a la Formación Vaquerano, de edad triásica media a tardía (Fauqué y Caminos 2006).

Hacia el este, ya en contacto con el Sistema Famatina, se deposita en discordancia por encima del basamento (Formación Espinal) la secuencia clástica y volcaniclástica que registra el evento volcánico ordovícico, sincrónico con la depositación de sedimentitas marinas definida por Turner (1967) como Formación Las Planchadas. Esta unidad de edad ordovícica media se compone de un grupo de volcanitas sinsedimentarias con intercalaciones de delgados niveles de sedimentitas marinas (Fauqué y Caminos 2006). Dicha formación se encuentra intruida por cuerpos hipabisales de las formaciones Ñuñorco, La Ojota, Río Tendal y Vaquerano y sobre ella yacen unidades carboníferas (Formación Agua Colorada). Por encima, y en discordancia, suprayacen areniscas, pelitas, conglomerados, niveles evaporíticos y escasas piroclastitas de origen continental, correspondientes a la Formación Patquía- de la Cuesta de edad pérmica (Fauqué y Caminos 2006).

Recientemente, Martina et al. (2011), han descubierto que las vulcanitas riolíticas aflorantes en el Cerro Pabellón (o Pabellones), parte del área de Pircas Coloradas, y más al norte en Cazadero Grande, al oeste de la ruta nacional Nº 60, consideradas como pertenecientes a la Formación Las Planchadas y asignadas tradicionalmente al Ordovícico, representan un evento Mississippiano (348-342 Ma, U-Pb SHRIMP en circón) ligado a ambiente extensional e interpretado como resultado de la acreción del orógeno Terra Australis. Este vulcanismo carbonífero fue confirmado por Zappettini et al. (2015) algo al norte de Cazadero Grande, en Las Lozas, donde obtuvieron una edad U-Pb SHRIMP en circón de 342 ± 2 Ma, interpretado como una secuencia de arco volcánico intracontinental. Dada la vecindad de las vulcanitas datadas por Martina et al. 2011) con la mineralización de fluorita de Pircas Coloradas, y considerando a éstas como las mismas rocas volcaniclásticas encajonantes de la mineralización, es que en este trabajo le asignamos a la secuencia en cuestión edad carbonífera y se la desvincula de la Formación Las Planchadas.

# METODOLOGÍA

La petrografía se realizó mediante el estudio de secciones delgadas con microscopía de refracción y reflexión. Para la identificación de especies minerales dudosas se aplicó difracción de rayos X (DRX) en el INFIQ (Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba), a través del uso de un difractómetro PANalytical X'PERT PRO, empleando radiación de CuKa, lámpara de cobre de voltaje y corriente constante (máximo 40 kV, 40 mA), monocromador de grafito de haz difractado, y un barrido de ángulos 20 entre 5° y 60°. Para la identificación de algunas especies minerales asociadas a la fluorita se procedió al análisis químico cualitativo mediante EDS (energy-dispersive x-ray spectroscopy) realizado con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo: FE SEM SIGMA, ubicado en el laboratorio LAMARX (Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba).

Para el estudio químico de la fluorita se separó manualmente bajo lupa estereoscópica fluorita pura libre de inclusiones sólidas e impurezas. Las muestras fueron molidas con mortero de ágata y enviadas al laboratorio Actlabs (Ontario, Canadá) para su análisis químico por elementos mayoritarios, minoritarios y trazas por ICP-MS (espectrometría de masas por plasma de acoplamiento por inducción). Por otra parte se realizaron estudios microtermométricos de inclusiones fluidas en muestras de fluorita de las mismas áreas para lo cual se utilizó una platina de inclusiones fluidas marca Fluid Inc. instalada en el Museo de Mineralogía y Geología "Dr. Alfredo Stelzner" (Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - Universidad Nacional de Córdoba) que opera en el rango térmico de -196 a 700 °C y tiene una precisión  $\pm 0,1$ °C entre -56,6 °C y 660,4 °C.

# GEOLOGÍA LOCAL

### Yacimiento Chus-Chus

El yacimiento Chus-Chus está emplazado en gneises estaurolítico-granatíferos, esquistos muscovíticos, metacuarcitas y leucogranitos pegmatoides muy deformados

correspondientes a la Formación Espinal; dominan los esquistos micáceos y en menor proporción los anfibólicos, derivados de protolitos pelíticos y calcáreos impuros (Romero y Ortiz Suárez 2010). Poseen una esquistosidad dominante N-S y buzamientos de 30° a 60° al ONO. En el sector oriental del área del yacimiento domina el gneis estaurolítico-granatífero en facies de anfibolita compuesto por cuarzo, muscovita, biotita, feldespato potásico, plagioclasa, estaurolita y granate, con apatita, titanita y circón accesorios, y sericita, clorita y epidoto como productos de metamorfismo retrógrado. La orientación general de la esquistosidad es aproximadamente N-S con buzamientos de 45º a subverticales. En el sector occidental del área del yacimiento el basamento se caracteriza por esquistos muscovíticos con orientación general N140/60°O. Se componen fundamentalmente de agregados de cuarzo y plagioclasa, con dominios de foliación formados por muscovita y clorita. La metacuarcita aflora en bancos de distribución discontinua, en relación de discordancia con el gneis estaurolíticogranatífero (López Pinto 2013).

La secuencia de rocas metamórficas se encuentra intruida, concordantemente con la esquistosidad regional, por una serie de pórfidos riolíticos de la Formación Río Tendal y discordantemente por diques basálticos de la Formación Vaquerano. Los diques de pórfidos riolíticos de la Formación Río Tendal, de edad triásica inferior, pueden considerarse como una expresión subvolcánica marginal del evento magmático representado en el ámbito de la Cordillera Frontal, por una asociación bimodal de rocas ígneas (Fauqué y Caminos 2006). La unidad está constituida por diques de pórfidos riolíticos de color rosado, afaníticos, con fenocristales de cuarzo engolfados. Se hallan emplazados como filones cuyos espesores oscilan entre 1 y 3 m, y hasta 100 m de largo, y como diques con potencias que alcanzan los 30 m y longitudes de hasta 350 m; en conjunto forman un complejo de filones y diques paralelos de ~1 km de longitud, con rumbo general N 330° e inclinación subvertical. Al microscopio presentan textura porfírica formada por fenocristales de plagioclasa inmersos en una pasta equigranular fina cuarzo-feldespática levemente sericitizada. Presentan pirita diseminada en cristales aislados o en grupos de cristales idiomorfos de 2 a 4 mm, parcialmente transformados en goethita, asociados a cuarzo, fluorita y a intensa sericitización en las zonas de contacto con las estructuras mineralizadas (López Pinto 2013).

Los diques basálticos de la Formación Vaquerano están ampliamente distribuidos en la zona del vacimiento; sobre la base de las relaciones estratigráficas y considerando a esta formación como un equivalente distal del miembro basáltico del magmatismo bimodal de edad triásica registrado en el ámbito de la Cordillera Frontal, Fauqué y Caminos (2006) le asignan a esta unidad una edad comprendida entre el Triásico Medio y el Triásico Tardío. En el área del yacimiento se presentan como diques discordantes de poco espesor (~1 m), con una longitud aflorante de no más 5 m y orientación NE-SO. Son basaltos toleíticos, con fenocristales de olivino y clinopiroxeno inmersos en una pasta de cristalitos de plagioclasa, clinopiroxeno y minerales opacos, con textura subofítica (López Pinto 2013). Teniendo en cuenta las manifestaciones de magmatismo bimodal en la zona, las edades gondwánicas de los diques y sobre la base de las expresiones de Llambías (1999) en cuanto a la modalidad de expiración del magmatismo Choiyoi en ambiente geotectónico de intraplaca y extensión, López Pinto (2013) interpretó a estos intrusivos vinculados temporalmente a dicho evento.

Emplazadas en forma discordante en las rocas metamórficas y en los pórfidos riolíticos se encuentran estructuras mineralizadas en vetas como rellenos de fracturas y *breccia pipe* (Jutorán 1970, en Schalamuk *et al.* 1983), y referidos por López Pinto (2013) como diques de brecha y pipas de brecha cementados por fluorita (Fig. 1), según la terminología empleada por Sillitoe (1985). Los diques de brechas que yacen subparalelos entre sí, estarían vinculados a fracturas que controlaron su emplazamiento. En sus contactos se reconoció alteración sericítica moderada asociada a silicificación (cuarzo de grano fino) pobremente extendidas sobre el encajonante (López Pinto 2013).

#### **Prospectos Pircas Coloradas**

La mineralización de fluorita y baritina de los prospectos Pircas Coloradas se encuentra cementando brechas en rocas volcaniclásticas carboníferas y generando alteración hidrotermal en algunos sectores de la Formación Patquía-de la Cuesta (pérmica) depositada discordantemente sobre las vulcanitas (Fig. 2).

Las rocas volcanoclásticas están conformadas por tobas riolíticas y dacíticas, compuestas principalmente por cuarzo, sanidina, plagioclasa, biotita, xenocristales de microclino y fragmentos líticos angulares a subangulares de composición riolítica a dacítica. La mineralización de baritina-fluorita se presenta como cemento de brechas y en vetas masivas de cuarzo-fluorita-baritina (por ej., veta Ramón Arias y stockwork asociado) de rumbo E-O; los fragmentos de las brechas y las rocas de caja de la mineralización se encuentran alterados a cuarzo-sericita y a minerales de las arcillas (Dalmau 2013); junto a los minerales de las arcillas se encuentran contenidos variables de celadonita (identificada por difracción de rayos x y su color verdoso claro), cuyo origen podría responder a procesos de baja temperatura, probablemente meteóricos (i.e., Velde 2003).

La fluorita se presenta como reemplazo parcial de la matriz de las tobas y principalmente como cemento de las brechas, carente de textura bandeada; la zonación mineralógica desde los hastiales hacia el centro de la estructura brechada es cuarzo-baritina-fluorita (Dalmau 2013). Tanto los fragmentos de las brechas como las vulcanitas encajonantes han sido afectadas por alteración hidrotermal moderada a intensa, principalmente por silicificación, y sericitización y argilitización (Dalmau 2013); cuarzo y sericita son contemporáneos, mientras que la argilitización se halla sobreimpuesta con posterioridad.

La Formación Patquía de la Cuesta está integrada por areniscas, pelitas y conglo-



merados rojos; esta secuencia sedimentaria tiene un espesor mínimo de 2000 m (Maissonave 1979). En el contacto entre las vulcanitas y la Formación Patquía-de la Cuesta aparecen pequeños y escasos afloramientos de granito porfídico deformado, altamente deleznables, cuya posición estratigráfica es incierta, aunque posiblemente constituya parte de la Formación Narváez (ordovícica) o posterior; el granito está compuesto principalmente por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, biotita, muscovita, turmalina (tardío-magmática), circón y sericita por alteración de biotita y muscovita (Dalmau 2013).

# MINERALIZACIÓN

#### Yacimiento Chus-Chus

En el yacimiento Chus-Chus, la mineralización de fluorita está acompañada por proporciones menores de baritina y subordinadamente sulfuros, principalmente galena acompañada de pirita, calcopirita, esfalerita y bornita, con ganga de cuarzo y calcita.

La mineralización se encuentra principalmente alojada en una pipa de brecha y en cuerpos tabulares de estructura brechosa ("diques de brecha"), *stockworks*, venas masivas tabulares, estructuras de venas subparalelas y enjambres de venas y venillas (López Pinto 2013).

En el yacimiento Chus-Chus se pueden encontrar cinco grandes estructuras mineralizadas: cuatro diques de brechas denominados Cable Carril, Virginia, Don Ramón y Don Orión, y una pipa de brecha conocida como Diatrema (Fig. 1). Diatrema es una pipa de brecha con un diámetro promedio de 5 m en superficie y una inclinación casi vertical, emplazada en el pórfido riolítico piritizado y silicificado (Fig. 3a, b). La pipa de brecha, en partes con textura en rompecabezas, se compone de clastos de tamaño variable entre  $\sim 2 \text{ y} 20 \text{ cm}$  cementados por fluorita color violeta a azul y blanca, con presencia escasa de baritina, galena, calcopirita, bornita, esfalerita y minerales de oxidación (cerusita, crisocola, azurita, malaquita, linarita, yeso y óxidos/hidróxidos de hierro). Dos tipos de alteración se asocian a la pipa de brecha Diatrema: sericítica desarrollada en contacto con el pórfido riolítico y en partes con el esquisto muscovíti**Figura 2:** Mapa geológico del área de los prospectos mineros Pircas Coloradas, parcialmente modifica-do de Dalmau (2013).

co encajonante, y albitización de reducida potencia (<25 cm) en el contacto NE de la pipa mineralizada con el pórfido riolítico (López Pinto 2013).

Los diques de brecha forman cuerpos irregulares aproximadamente tabulares, con potencias variables entre 1 y 5 m, longitudes de 25 a 30 m y buzamientos cercanos a la vertical. La distribución interna de la mineralización en estos cuerpos es muy variable, en stockworks, enjambres de venillas, venas subparalelas y venas masivas. Las alteraciones identificadas en las rocas encajonantes son sericítica, silicificación y alteración argílica. La alteración supergénica produjo covellina, cerusita, crisocola, azurita, malaquita y óxidos-hidróxidos de hierro (López Pinto 2013), además de escasa linarita (identificada por DRX) que ha precipitado en agregados azules radiales aplanados, antes que el yeso.

#### **Prospectos Pircas Coloradas**

En los prospectos Pircas Coloradas, la mineralización de fluorita se encuentra junto a proporciones menores de baritina y subordinadamente sulfuros. Se presenta en estructuras mineralizadas con



**Figura 3:** a) Brecha Diatrema: operaciones de explotación durante el período 2011-2013, yacimiento Chus-Chus (empresa Michelotti e Hijos S.R.L.), vista hacia el Sudoeste; b) Detalles litológicos en brecha Diatrema: fluorita (±cuarzo-sulfuros-baritina) cementando la brecha que corta a dique riolítico de la Formación Río Tendal, yacimiento Chus-Chus, vista hacia el Oeste; c) Antigua labor en la veta Ramón Arias, prospectos Pircas Coloradas (dominio de fluorita+cuarzo-sulfuros), vista hacia el Oeste; d) Asociación irregular de cristales idiomorfos drúsicos e individuo maclado de fluorita de la veta Ramón Arias, pertenencia Brackebusch; e) Antigua labor sobre veta en zona de brecha en la pertenencia Bodenbender, prospectos Pircas Coloradas (vista hacia Este), con dominio de baritina-fluorita; f) Decoloración de las areniscas pérmicas de la Formación Patquía-de la Cuesta, donde también ocurren venillas con cristales de cuarzo "diente de perro" y drúsico, pertenencia Bodenbender.



Figura 4: Concentraciones de ETR normalizadas a condrito de Boynton (1984) mostrando los patrones de distribución, con empobrecimiento en tierras raras livianas y pesadas, y anomalía en el segmento Gd-Ho.

orientación E-O dominante, definidas como brechas, venas masivas y *stockworks* (Dalmau 2013).

Las brechas se encuentran distribuidas en dos grandes sectores del área del prospecto, las pertenencias Bodenbender y Brackebusch (Fig. 2). Los cuerpos son elongados en dirección E-O, tienen potencias entre 8 y 10 m, y longitudes que alcanzan los 385 m en la pertenencia Bodenbender y de 424 m y 273 m en la pertenencia Brackebusch (Dalmau 2013). Se caracterizan por el reemplazo penetrativo débil a moderado de la matriz felsítica de las piroclastitas por fluorita, principal cementante de los clastos de composición riolítica a dacítica, compuestos por cuarzo, sanidina, plagioclasa, biotita y circón. En la pertenencia Brackebusch la mineralización se manifiesta principalmente en una veta conocida como Ramón Arias (Fig. 3 c), de orientación N260/80S, que corta las tobas con un espesor promedio de 1 m y 80 m de longitud. La mineralización consiste en cuarzo portador de sulfuros hacia los hastiales, luego baritina, y fluorita en la parte central; los mismos minerales constituyen venillas y stockworks en las vulcanitas de caja en contacto con la veta, acompañados localmente por piritización diseminada. Son conspicuos los minerales de oxidación entre los que se han reconocido calcosina, malaquita, crisocola, cerusita y goethita (Dalmau 2013), y agregados fibrosos de mottramita identificada por EDS. Algunas delgadas venillas de fluorita son portadoras de goethita pseudomórfica de pirita junto a un mineral accesorio radiactivo escaso; este último es de reducidas dimensiones (~20 µm) y ha generado halos de coloración púrpura y fracturas radioactivas en la fluorita (Dalmau 2013). Los contenidos anómalos de Th, U y Zr en esta muestra (ver cuadro 1, muestra Chs-bl), permiten sugerir tentativamente que el mineral sea uraninita, aunque podría tratarse de alguna otra especie portadora de Th; su intento de identificación a través de EDS fue negativo (Bordese 2014). La fluorita de estas vetas aparece cristalina de colores violeta y blanco, con escasos cristales idiomorfos amarillentos en cavidades

### drúsicas (Fig. 3 d).

En la pertenencia Bodenbender la mineralización se encuentra formando vetas discontinuas con espesores de hasta 3 m, pero mayoritariamente como cemento de brecha (Fig. 3 e); en esta zona la fluorita es blanca a violeta, de grano más fino que en la veta Ramón Arias (1-3 mm) y ocupa intersticios geométricos entre las tablillas de baritina y también cementa sectores microbrechados de baritina (Bordese 2014). La relación aproximada baritina/fluorita es > 5:1; no se observa cuarzo asociado a baritina-fluorita, aunque existen vetas de cuarzo de hasta 30 cm de espesor en las inmediaciones. Las cajas están principalmente silicificadas y en menor grado muestran sericitización y argilitización (Dalmau 2013). En las cercanías de Pircas Coloradas, algunos afloramientos de areniscas de la Formación Patquía-de la Cuesta han sido localmente afectados por alteración hidrotermal controlada estructuralmente por fracturas (Dalmau 2013); en dichas fracturas se observa fuerte decoloración y crecimiento de venas de cuarzo en peine (Bordese 2014; Fig. 3 f).

# GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS

Debido al gran número de elementos traza con radios iónicos y valencias similares al Ca, la composición de elementos traza en fluorita puede ser muy variada (Hill et al. 2000). Los elementos de las tierras raras (ETR) trivalentes, por su radio iónico similar, son los principales elementos traza en los minerales de Ca (Hein et al. 1990); incorporados en la estructura de la fluorita por sustitución simple o acoplada del Ca hacen que este fluoruro actúe como indicador en el fraccionamiento de ETR (Hill et al. 2000). Es capaz de reflejar el patrón de ETR de la solución de la cual precipita (Raimbault 1985, Bau y Dulski 1995, Bosze y Rakovan 2002, Sasmaz y Yavuz 2007, Coniglio et al. 2013), y su estudio permite diferenciar distintas generaciones de fluorita y caracterizar la dinámica del depósito hidrotermal y los



Figura 5: Fluoritas estudiadas representadas en un diagrama de variación Tb/Ca *rs*. Tb/ La (Möller *et al.* 1976). Las tendencias de procesos pertenecen a O'Connor *et al.* (1993).

procesos de interacción fluido-roca (Coniglio et al. 2013; Coniglio et al. 2014). La abundancia total de ETR en las fluoritas estudiadas es variable (cuadro 1), aún en el mismo depósito, hecho ya observado por otros autores (e.g., Constantopoulos 1988). En los prospectos Bodenbender-Brackebusch el contenido total de ETR es similar en ambas muestras (40,9 y 46, 6 ppm), mientras que en las distintas vetas del vacimiento Chus-Chus el contenido es más variable con un mínimo de 30,4 y 36,6 ppm en Don Ramón y Diatrema, respectivamente, y un aumento de ETR en Virginia con 106,6 ppm (Bordese 2014). El patrón de distribución (Fig. 4) es similar para ambos depósitos, con enriquecimiento de ETR intermedias (segmento Gd-Ho). La relación La /Yb, puede ser utilizada para comprender el enriquecimiento relativo en contenidos de ETR livianas o pesadas en fluoritas (e.g., Sasmaz et al. 2005, Sasmaz y Yavuz 2007); desde este punto de vista, las fluoritas poseen enriquecimiento en ETR pesadas más que livianas, con una relación La/Yb entre 0,13 y 0,33 en las fluoritas de Chus-Chus, y mavores (0,58 y 0,94) en las fluoritas de los prospectos Bodenbender-Brackebusch (Bordese 2014). Möller et al. (1976) indican que en general la fluorita cristalizada de los pulsos más tempranos en una determinada secuencia hidrotermal poseen concentraciones de ETR livianas > ETR pesadas, resultando en una mayor relación (La,/Yb,) y también (Tb,/Yb). Las fluoritas de Chus-Chus y Pircas Coloradas poseen relaciones bajas de (La,/Yb,) y altas (Tb<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>), las cuales sugieren que estas fluoritas se han depositado a partir de fluidos considerablemente fraccionados. La relación Tb/Ca permite diferenciar ambientes de formación de la fluorita partiendo de la concentración diferencial de Ca en cada ambiente, siendo mayor en pegmatitas y deprimido en rocas sedimentarias marinas, con contenidos intermedios en fluidos hidrotermales; la relación Tb/La permite, por su lado, deducir el grado de fraccionamiento del fluido del cual precipitó la fluorita (Schneider et al. 1975, Möller et al. 1976, Constantopoulus 1988). Graficadas ambas relaciones en un diagrama de variación (i.e., Möller et al. 1976; Fig. 5), todas las muestras de este distrito se ubican en el campo hidrotermal, pero fuera de los límites del campo definido en el diagrama, lo que respondería a su enriquecimiento en Tb y grado de fraccionamiento. La abundancia de ETR intermedias y anomalías positivas en Tb sugieren un transporte a partir de complejos monofluorurados (e.g., Coniglio et al. 2013). Bilal et al. (1979) demostraron que en soluciones con concentraciones de F menores a 10-3 M, los complejos monofluorurados muestran constantes de estabilidad con máximos en Tb y decre-

**CUADRO 1:** Contenidos de elementos trazas (en ppm) de fluoritas del yacimiento Chus-Chus (Don Ramón, Virginia y Diatrema), y de los prospectos mineros Pircas Coloradas (CHS-Bl y FL-2).

	CHS-BL	FL-2	Don Ramón	Virginia	Diatrema
Sc	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.
Ве	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Со	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	290	n.d.	10	n.d.	n.d.
Zn	70	n.d.	n.d.	50	n.d.
Ga	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ge	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	13	18	87	128	152
Y	107	143	134	387	150
Zr	8	4	n.d.	n.d.	n.d.
Nb	19	19	15	12	11
Мо	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ag	0,7	n.d.	0,5	n.d.	n.d.
In	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ва	5	47	1523	647	3356
Hf	0,9	0,6	0,4	0,5	0,4
Та	1,3	1,8	1,6	1,3	1,5
W	2	6	2	2	2
TI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	17	n.d.	n.d.	10	n.d.
BI	n.d.	6,6	n.d.	n.d.	n.d.
	1,8	1,4	0,6	0,8	0,4
U	0,9	0,1	n.a.	0,2	n.a.
La	2,1	1,9	0,5	2,4	0,6
Ue Dr	4,9	5,3	1,8	7,5	Z,I
PI Nd	0,9	0,94 5 1	0,39	1,33	0,49
NU Sm	4,7	5,1	2,7	1,3	<u>ა,/</u>
5111	3,1	2,9	2,3	4,/	3
Eu Cd	1,03	0,09	0,03	1,20	0,72
<u>uu</u> ть	7,1	1,2	0,7	13,3	0,1
	1,4	1,7	1,3	3,0 20 /	1,7
	9	11,4	0,1	20,4	10
П0 Бr	1,0	2	1,4	15 F	1,0
Tm	3,2	4,4	2,9	0.11	0.00
Vh	1.5	0,40	0,29	2,11	1.2
	0.15	2,Z	0.12	1 26	0.1
Σ Γ	40.0	46.6	30.44	106.66	36.50
<u>〜</u> Fu/Fu*	0,5	40,0 0 506	0 /01	0.484	0 / / /7
	0.858	0,050	0,491	1 010	0,447
30/00	0,000	0,000	0,001	1,010	0,002

Límites de detección: Sc, Be, Co, Ga, Ga, Ge, Nb, Sn (1 ppm); V, As (5 ppm); Cr, Ni (20 ppm); Cu (10 ppm); Zn (30 ppm); Rb, Sr, Y, Mo (2 ppm); Zr (4 ppm), Ag, Sb, Cs (0,5 ppm); In (0,2 ppm); Ba (3 ppm); La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb (0,1 ppm); Pr, Eu, Tm (0,05 ppm); Lu (0,04 ppm); Hf (0,2 ppm); Ta, Tl, Th, U (0,1 ppm); W (1 ppm); Pb (5 ppm); Bi (0,4 ppm). n.d. = no detectado. Los elevados valores de Ba en las muestras de Chus-Chus obedecen a contaminación con baritina. \*= anomalías de Eu y Ce a partir de valores normalizados a condrito de Boynton (1984).

cimiento tanto hacia La como hacia Lu, comportamiento observable en la figu-

ra 5, aunque, comparado con los experimentos de Bilal et al. (1979), a excepción de veta Virginia que evidencia una fuerte asimetría de decrecimiento hacia el La, en el resto el decrecimiento hacia el La es sólo débilmente mayor que hacia el Lu.

Las muestras contienen entre 134 y 387 ppm de itrio, con un promedio de 224 ppm en Chus-Chus, y entre 107 y 143 ppm en Pircas Coloradas (Bordese 2014). Considerando que el Y se comporta como un elemento de las ETR pesadas, su concentración anómala obedece a que la estabilidad de los complejos fluorurados de ETR se incrementa con el peso atómico desde el La al Lu, ya que los complejos menos estables son más fáciles de remover del fluido, haciendo que la precipitación proceda de ETR livianas a pesadas (Constantopoulos 1988, Hill *et al.* 2000).

Otro parámetro a tener en cuenta en el diagrama de tierras raras es la anomalía de europio (Eu/Eu\*); las fluoritas analizadas muestran anomalías de Eu negativas con valores entre 0,45 y 0,49, y 0,60 y 0,67 en los yacimientos Chus-Chus y prospectos Bodenbender-Brackebusch, respectivamente, lo cual indica Eu<sup>2+</sup> en el fluido imposibilitado de sustituir al Ca en la fluorita (Constantopoulus 1988). Del mismo modo, los valores de la anomalía de Ce obtenidos oscilan entre 0,86 y 1,0 y podrían indicar junto a la anomalía de europio baja fugacidad de oxígeno en el fluido depositante de la fluorita, condiciones que podrían haber existido considerando que pulsos precedentes depositaron cuarzo con sulfuros; sin embargo, al carecer de estudios de la roca de caja no se puede descartar la potencial herencia composicional de ésta en las fluoritas.

# MICROTERMOMETRÍA DE INCLUSIONES FLUIDAS

Para el estudio microtermométrico se adoptó el criterio clasificatorio tradicional de inclusiones fluidas de Roedder (1984) según su origen, restringiéndose las mediciones a inclusiones fluidas interpretadas como de origen primario. En total se efectuaron 36 mediciones en fluoritas de Chus-Chus y 33 en fluoritas de Pircas Coloradas (Bordese 2014). La descripción petrográfica se presenta en el cuadro 2.

## Yacimiento Chus-Chus y Prospectos Pircas Coloradas

Las inclusiones fluidas de Chus-Chus (Fig. 6 a, b, c) en su mayoría son bifásicas, con una fase vapor y una líquida (L+V); en menor proporción aparecen inclusiones con evidencias de estrangulamiento en planos secundarios. Están compuestas por una solución acuosa con volumen gaseoso variable entre el 15 y el 60 %, aunque aquellas con relación V/L > 50 % son escasas. Dispuestas al azar o ubicadas en los planos de crecimiento mineral, las inclusiones fluidas primarias poseen una morfología en general irregular con formas más bien redondeadas y tamaños que oscilan entre 10 y 30 µm. Las inclusiones fluidas primarias de Pircas Coloradas aparecen de forma aislada o en planos de crecimiento mineral; en general se presentan con morfologías subhedrales, irregulares o como cristales negativos (Fig. 6 d, e). Son bifásicas, con una fase acuosa y una fase vapor que no supera el 25%; sus tamaños varían entre 8 y 100 µm.

Las salinidades en Chus-Chus varían en un amplio rango, desde muy bajas (1,7 % en peso eq. de NaCl) hasta moderadas (21,2% en peso eq. de NaCl), que son las más abundantes; las homogeneizaciones, todas a fase líquida y en una única población, tuvieron lugar entre los 104 °C y los 149 °C (Fig. 7 a, b). La fusión del primer cristal de hielo (punto eutéctico) no pudo determinarse en ningún caso.

En Pircas Coloradas las salinidades también varían en amplio rango, de 0 a 21,2%en peso eq. de NaCl, aunque dominan estadísticamente las salinidades muy bajas entre 0 y < 5 % en peso eq. de NaCl; la homogeneización total ocurrió entre los 111 °C y los 146 °C a fase líquida (Fig. 7 a, b).

Algunos valores medidos alcanzaron valores positivos de hasta +7 °C, pero no fueron tenidos en cuenta por ser indicativos de metaestabilidad, considerando la ausencia de  $CO_2$  en el sistema y como consecuencia la imposibilidad de formación de clatratos (Bordese 2014). El hecho que no ocurra la re-nucleación inmediata de la burbuja luego de la homogeneización total ante el descenso térmico acelerado,



Figura 6: Inclusiones fluidas en fluorita utilizadas en las mediciones microtermométricas. a) Población de inclusiones fluidas primarias con fase líquida dominante en fluorita celeste de brecha Diatrema, yacimiento Chus-Chus; b) Conjunto de inclusiones fluidas primarias con fase líquida dominante en fluorita blanca de brecha Virginia, yacimiento Chus-Chus; c) Inclusión fluida en fluorita blanca de veta Don Ramón; d) Grandes cristales negativos concatenados con morfología de dodecaedros rómbicos de comportamiento metaestable, en fluorita violácea de la veta Ramón Arias, pertenencia Brackebusch, prospectos Pircas Coloradas; e) Inclusión fluida primaria con fase líquida dominante de fluorita de la pertenencia Bodenbender, prospectos Pircas Coloradas.



**Figura 7:** a) Histograma de frecuencia de salinidades (% eq. en peso de NaCl); b) Histograma de frecuencia de temperaturas de homogeneización ( $T_{\rm b}$  en °C).

como así también los valores de fusión del hielo superiores a 0 °C, son indicadores de fenómenos de metaestabilidad, propios de fluidos que poseen baja salinidad y/o que fueron atrapados a baja hasta moderada temperatura (Roedder 1981). Montenegro (2013) observa un comportamiento similar en inclusiones fluidas estudiadas en las fluoritas de las minas Liana y Pebeta del distrito Agua Escondida, Mendoza.

En numerosas inclusiones, en especial los cristales negativos de morfología cúbica de mayores tamaños (> 28 µm), se produjo decrepitación durante el enfriamiento. El punto eutéctico no pudo determinarse.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Sobre la base de sus analogías, Chus-Chus y Pircas Coloradas conformarían un distrito minero fluorítico (± baritina) que se extiende mínimamente unos 25 km en dirección NE.

La mineralización del vacimiento Chus-Chus ocurre en forma de vetas alojadas en metamorfitas de grado medio y en pórfidos riolíticos, espacialmente asociada a la intrusión de estos últimos (Formación Río Tendal). Consiste fundamentalmente en fluorita, proporciones menores de baritina, y subordinadamente galena >> pirita - calcopirita> esfalerita - bornita, con ganga de cuarzo y calcita. Las estructuras mineralizadas se encuentran en un área de 0,5 km2, con espesores variables de 2 a 3 m, y longitudes aflorantes que no superan los 25 m. Son estructuras aproximadamente tabulares como diques, con una geometría y textura que va desde brechas, stockworks, venas masivas tabulares, estructuras de venas subparalelas y enjambres de venas y venillas. Los tipos de alteración identificados son albitización, silicificación, sericitización y argilitización, que afectan en grado diferente a las litologías encajonantes. La mineralización de Chus-Chus habría ocurrido a partir de soluciones acuosas de baja temperatura desprovistas de compuestos carbónicos. La tendencia de evolución fluida que se observa a partir de la relación

CUADRO 2: Tabla de datos microtermométricos de inclusiones fluidas.

Muestra	Fragmento de clivaje	IF N°	Tamaño (μm)	Forma	% fase vapor	Tf hielo (°C)	Th (°C)	Salinidad (% peso eq. NaCl)	Densidad (g/cm³)
Virginia -	2	4	16.8	irregular	10	-12.1	-	16.04	1.13
Chus Chus		5	11,2	irregular	20	-12,6	132,2	16,04	1,13
		6	14	irregular	10	-10,9	111,1	13,99	1,12
		2	16,8	irregular	15	-12,4	132,9	16,04	1,13
		3	11,2	subhedral	10	-11,9	136	15,04	1,12
	1	1	28	irregular	10	-11,6	133,9	15,04	1,13
		2	14	irregular	10	-5,8	-	7,85	1,07
			16,8	irregular	25	-	119,2	-	
		3	14	irregular	10	-10,5	130,9	13,99	1,12
			28	irregular	15	-	129	-	
		4	16	irregular	40	-1,8	-	1,73	1,02
			25,2	irregular	40	-	139,3	-	
			14	irregular	30	-	149,9	-	
Diatrema	4	2	28	irregular	20	-2,4	107,3	3,37	1,03
-Chus Chus	_		28	tabular	15	-	111,3	-	
	_	2bis	19,6	irregular	10	-18,1	125,9	21,20	1,18
	_	3	16,8	irregular	60	-13,8	-	17,00	1,14
	_	4	14	subhedral	15	-16	103,8	19,62	1,16
	_	5	16,8	irregular	60	-14,3	-	17,92	1,15
	_		25,2	irregular	20	-	123,9	-	
	_		19,6	irregular	10	-	109,2	-	
			28	irregular	10	-	111,4	-	
			8,4	irregular	35	-	146,2	-	
	_		16,8	irregular	15	-	103,2	-	4.05
	5	4	8,4	irregular	10	-4,6	108	6,43	1,05
		5	5,6	Irregular	10	-	106,3	-	1 0 0
Dan Damán	7	6	28	tabular	40	-6,3	100.0	9,21	1,08
Don Ramon	7	I	19,6	irregular	15	-11,3	122,2	15,04	1,12
- Chus Chus			11,2	irregular	15	-	126,1	-	1 10
			11,2	irregular	20	-11,4	120,0	15,04	1,12
			20	irregular	10	-11,0	120,9	10,04	1,12
			19,0	irregular	15	-10,1	-	19,02	1,10
			14	irrogular	20	10.5	- D	16.04	1,10
	0	٨	11,2	irrogular	20	-12,0	145.6	15.04	1,10
	9	R	14	irrogular	15	6.2	145,0	0.21	1,12
_	_	D	11,2	inegulai	10	-0,2	-	3,21	1,00
Prospecto Brackebusch (Ramón Arias) -	10	1	56	tabular	15	0	D	0.00	1,00
			112	dodecaedro rómbico	o 15	-0,1	D	0,00	1,01
			56	subhedral	15	-0,2	D	0,00	1,01
Pircas					15	-	144,3	-	
Coloradas		5	19,6	tabular	10	-0,5	146	0,00	1,01
					10	-	130,1	-	
		4	28	tabular	10	0	137,5	0,00	1,00
		1bis	28	tabular	15	0	131,7	0,00	1,00
					15	-	142,5	-	
		3	19,6	irregular	15	-1,8	142,1	1,73	1,02
					20	-	140,3	-	
					10	-	139,3	-	
	11	10	28	irregular	10	-0,4	D	0,00	1,01
	_	4	8,4		10	7,3	127,1		
		9	19,6	tabular	10	-2,9	D	3,37	1,03
		6	11,2	dodecaedr rómbico	o 10	-2,3	132,1	3,37	1,03
			11,2	irregular	15	-1,6	-	1,73	1,02

OTTADDO	•		• •
CUADRO	2:	continua	ción

Muestra	Fragmento de clivaje	IF N°	Tamaño (μm)	o Forma	% fase vapor	e Tf hield (°C)	) Th (°C)	Salinidad (% peso eq. NaCl)	Densidad (g/cm³)
Prospecto	11 h		8,4	irregular	10	-1,9	117,6	1,73	1,02
Brackebusch (Ramón Arias) - Pircas Coloradas					10	-	118,6	-	
			11,2	irregular	15	-2,7	118,8	3,37	1,03
		11	19,6	tabular	15	-0,5	131,6	0,00	1,01
		12	16,8	irregular	10	-2,4	-	3,37	1,03
		13	19,6	irregular	10	0	146,2	0,00	
		14	6	irregular	10	8	121		
			28	subhedral	20	-	146,6	-	
Prospecto Bodenben- der (Ladera W) - Pircas Coloradas	12	1	28	tabular	30	-3,2	D	4,94	1,04
		1	11,2	irregular	10	-15,6	126,2	18,79	1,16
		1	11,2	irregular	10	-18,2	116,4	21,20	1,18
		2	14	irregular	10	-7	115,2	10,49	1,09
		2	14	irregular	10	-7,3	111	10,49	1,09
	13		19,6	irregular	15	-	125,1	-	
			19,6	tabular	20	-	133	-	
			28	irregular	15	-	129,4	-	

D= decrepitación durante el enfriamiento; los cristales negativos tienen morfología de dodecaedros rómbicos. Las salinidades fueron calculadas a partir de la ecuación de Bodnar y Vityk (1994). Para los cálculos de densidad y salinidad se utilizó el programa de FLUIDS 1 (Bakker 2003).

Th vs. salinidad (Fig. 8), sugiere mezcla de fluidos; aunque la pendiente de la trayectoria no es lo suficientemente marcada, ésta favorece una tendencia de mezcla con fluidos más fríos y menos salinos, más que una mezcla isotérmica entre fluidos de salinidades contrastantes (Shepperd *et al.* 1985).

Los prospectos de Pircas Coloradas representan depósitos de fluorita en rocas volcaniclásticas de composición riodacítica-riolítica. La mineralización consiste principalmente en baritina y fluorita; en sectores de vetas donde el cuarzo es más abundante aparece calcopirita, y minerales secundarios como calcosina, crisocola, mottramita y raramente cerusita; desde los hastiales hacia el centro se ha depositado cuarzo-baritina-fluorita, constituvendo ésta el último mineral cristalizado. Las estructuras son fundamentalmente brechas, venas masivas y stockworks, con orientación general E-O. Los tipos de alteración dominantes son silicificación, sericitización y argilitización.

En Pircas Coloradas los resultados microtermométricos indican que las soluciones mineralizantes fueron de baja salinidad y temperatura, coincidentes con una precipitación en condiciones subsuperficiales; evidencia de ello lo constituye la presencia de numerosas inclusiones metaestables. La tendencia evolutiva del fluido en el espacio temperatura-salinidad (Fig. 8), sugiere ebullición con débil enfriamiento, sin embargo, la falta total de evidencias físicas de ebullición en el estudio petrográfico-microtermométrico permiten descartar condiciones de ebullición fluida con enfriamiento adiabático, en cuyo caso la tendencia de débil aumento de la salinidad con el descenso térmico se aproxima mejor a una de las tantas variaciones de mezcla de fluidos de salinidades contrastantes dentro de un rango prácticamente isotérmico.

Ambos extremos estudiados del distrito son el resultado de sistemas epitermales, posiblemente vinculados a cuerpos subvolcánicos que habrían aportado los fluidos responsables de los procesos de alteración-mineralización en cada área, con una posible componente magmática sustentada por las salinidades moderadas, variablemente diluida por fluidos meteóricos. La dominancia de salinidades más elevadas en Chus-Chus y de salinidades muy bajas en Pircas Coloradas sugieren que habría existido una mayor influencia de fluidos meteóricos en esta última localidad, hecho posible si se tiene en cuenta su emplazamiento subsuperficial en li-



Figura 8: Relación entre Th (°C) y salinidad (% eq. en peso de NaCl) para las inclusiones fluidas del distrito.

tologías volcaniclásticas y sedimentarias. La fluorita constituye el último mineral en cristalizar en ambas localidades acorde a la secuencia cuarzo (+sulfuros)-baritina-fluorita, por lo que los datos microtermométricos corresponderían al cierre del evento hidrotermal.

Químicamente, las fluoritas de ambas localidades poseen un patrón de fraccionamiento en elementos de tierras raras similar, con enriquecimiento en tierras raras intermedias y relaciones Tb/La y Tb/Ca que sugieren que el fluido precipitante fue considerablemente fraccionado, teniendo en cuenta que los ETR livianos son consumidos preferentemente en los estadios tempranos de precipitación de fluorita. Las anomalías negativas de europio y cerio indicarían baja fugacidad de oxígeno durante la depositación de la fluorita, ambiente sustentado por la precipitación previa de sulfuros, aunque al desconocerse el patrón de ETR de las rocas encajonantes alteradas, no puede descartarse la influencia de patrones heredados. Respecto a la fuente, a pesar de la falta de datos isotópicos, las salinidades moderadas de los fluidos en Chus-Chus sugieren la participación de una componente magmática. El vacimiento vetiforme de Chus-Chus se ha emplazado mayormente en las metamorfitas encajonantes; el hecho que las venas/ venillas mineralizadas también cortan a los diques de pórfido riolítico, los cuales son portadores de fluorita primaria diseminada, podría significar un vínculo entre diques riolíticos y mineralización de fluorita. En los prospectos Bodenbender-Brackebusch no se han detectado fuentes magmáticas aflorantes con las cuales poder vincular al menos espacialmente la génesis de los fluidos. La edad inferida para ambos depósitos es post-pérmica en el caso de Pircas Coloradas pues las vetas y fluidos cortan y decoloran a las areniscas rojas de la Formación Patquía - de la Cuesta, y triásica inferior en el caso de Chus-Chus pues las vetas cortan a los diques riolíticos de la Formación Río Tendal pero no afectan a los basaltos de la Formación Vaquerano.

En esta contribución favorecemos un vínculo metalogenético con el magmatismo riolítico permo-triásico en su etapa extensional (Formación Río Tendal), posiblemente en las postrimerías del ciclo magmático Choiyoi. La interpretación se sustenta principalmente en las manifestaciones de magmatismo bimodal en la zona y en la íntima relación espacial de la mineralización con los diques riolíticos en Chus-Chus; si bien esta interpretación es propia de Chus-Chus, se la hace extensiva al distrito. No hemos encontrado evidencias geológicas que nos permitan vincular genéticamente a este distrito con la mineralización uranífera con fluorita de edad cretácica de Las Termas, Fiambalá (Morello 2008, Morello et al. 2011), ni con otras importantes mineralizaciones de fluorita cretácicas de ambiente extensional de las Sierras Pampeanas Orientales (e.g., Galindo et al. 1997, Coniglio et al. 2000). De igual manera, más allá de resaltar la conspicua relación espacial que existe entre la mineralización de fluorita y los diques riolíticos de Chus-Chus, nada podemos aportar en este trabajo sobre las posibles fuentes del flúor, tal como lo hicieran recientemente de la Hoz et al. (2014), al asignarle una proveniencia de granitos HHP (high heat production) tanto al F como al U de las venas epitermales de Las Termas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo para el trabajo de campo por parte de las firmas Michelotti e Hijos S.R.L. (Chus-Chus) y Deantonio y Asociados S.A. (Pircas Coloradas). Los gastos ocasionados en las distintas prácticas de laboratorio fueron cubiertos merced a un subsidio de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (Res. 162/12 y 124/13) otorgado a uno de los autores (RL). La revisión detallada del trabajo por parte de las Dras. Nora Rubinstein y Teresita F. Montenegro nos permitieron mejorar notablemente varios aspectos de este trabajo.

#### TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Bakker, R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. Chemical Geology 194: 3-23.
- Bau, M. y Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine -rich hydrothermal fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology 119: 213-223.
- Bilal, B.A., Herrmann, F. y Fleischer, W. 1979. Potentiometric studies of fluoro complexes of rare earth elements in fluorite bearing model systems. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 41: 347-350.
- Bodnar, R.J. y Vityk, M.O. 1994. Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions. En: de Vivo, B. y Frezzotti, M.L. (eds.) Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications: 117-130, Blacksburg, Virginia.
- Bordese, S. 2014. Fraccionamiento de ETR y microtermometría en fluoritas del yacimiento Chus-Chus y de los prospectos mineros Pircas Coloradas, La Rioja-Catamarca. Trabajo Final, Carrera de Ciencias Geológicas, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 73 p, Córdoba.
- Bosze, S. y Rakovan, J. 2002. Surface-structure-controlled sectoral zoning of the Rare Earth Elements in fluorite from Long Lake, New York and Bingham, New Mexico, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 66: 997-1009.
- Boynton, N.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. En: Henderson, P. (ed.), Rare Earth Element Geochemistry, Developments in Geochemistry 2: 63-114, Amsterdam.
- Coniglio, J.E., Pérez Xavier, R., Pinotti, L. y D'Eramo, F.J. 2000. Ore-Forming Fluids of Vein-Type Fluorite Deposits of the Cerro Áspero Batholith, Southern Córdoba Province,

Argentina. International Geology Review 42: 368 - 383.

- Coniglio, J.E., D'Eramo, F.J., Pinotti, L.P., Demartis, M., Maffini, M.N. y Figueiredo, A.M.G. 2013. Fraccionamiento de ETR en fluoritas provenientes de depósitos magmático-hidrotermales de W-Mo. Distrito minero Cerro Áspero, Córdoba. 11º Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas 1: 193 -198, San Juan.
- Coniglio, J.E., Figuereido, A.M.G, de Brodtkorb, M.K., D'Eramo, F.J. y Montenegro, T. 2014. Fraccionamiento de elementos de tierras raras en fluoritas de yacimientos epitermales del distrito Agua Escondida, Mendoza. Implicancias sobre el origen. XIX Congreso Geológico Argentino, Simposio de Depósitos Minerales: modelos y técnicas de exploración, S6-3, Córdoba.
- Constantopoulos, J. 1988. Fluid inclusions and REE geochemistry of fluorite from South-Central Idaho. Economic Geology 83: 626-636.
- Dalmau, J. 2013. Geología y mineralización de los prospectos de fluorita Bodenbender y Brackebusch, del Valle Chaschuil, límite Catamarca - La Rioja. Trabajo final, Carrera de Ciencias Geológicas, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 65 p, Córdoba.
- de la Hoz, M., Coniglio, J. y Kirschbaum, A. 2014. El Granito Los Ratones como posible fuente de flúor en la formación de sistemas epitermales, Sierra de Fiambalá, Catamarca. Serie Correlación Geológica 30(2): 77-91.
- Fauqué, L. y Caminos, R. 2006. Hoja geológica 2969-II, Tinogasta, provincias de La Rioja, Catamarca y San Juan. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 276, 139 p., Buenos Aires.
- Fauqué, L.E. y Villar, L.M. 2003. Reinterpretación estratigráfica y petrología de la Formación Chuscho, Precordillera de La Rioja. Revista de la Asociación Geológica Argentina 58: 218-232.
- Galindo, C., Pankhurst, R.J., Casquet, C., Coniglio, J., Baldo, E., Rapela, C.W., Saavedra, J. 1997. Age, Sr- and Nd isotope systematics, and origin of two fluorite lodes, Sierras Pampeanas, Argentina. International Geology Review 39: 948-954.
- Gutiérrez, P.R. y Limarino, C.O. 2006. El perfil del sinclinal del Rincón Blanco (noroeste de La

Rioja): el límite Carbonífero-Pérmico del noroeste argentino. Ameghiniana 43 (4): 687-703.

- Hein, U.F., Lüders, V. y Dulski, P. 1990. The fluorite vein mineralization of the southern Alps: combined application of fluid inclusions and rare earth element (REE) distribution. Mineralogical Magazine 54: 325-333.
- Hill, G.T., Campbell, A.R. y Kyle, P.R. 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences: implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. Journal of Geochemical Exploration 68: 1-20.
- Jutoran, A. 1970. Geología de los yacimientos de fluorita del C° Chus Chus, Área Las Pampitas, Sectores Sur y Centro, Dpto. Gral. Sarmiento, La Rioja. Informe privado (inédito), 7 p., La Rioja.
- Llambías, E.J. 1999. Rocas ígneas Gondwánicas. El magmatismo Gondwánico durante el Paleozoico superior-Triásico. En: Caminos, R. (ed.), Geología Argentina, Anales 29: 349-376, Buenos Aires.
- López Pinto, M. 2013. Geología y mineralización del yacimiento Chus-Chus, Jagüé, provincia de La Rioja. Trabajo Final, Carrera de Ciencias Geológicas, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 96 p., Córdoba.
- Maissonave, H. 1979. Descripción Geológica de la Hoja 14c, Cerros Cuminchango, provincias de La Rioja y Catamarca. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín Nº 162. 86 p., Buenos Aires.
- Martina, F. y Astini, R.A. 2009. Geología de la región del Río Bonete en el antepaís andino (27°30'LS): extremo norte del terreno de Precordillera. Revista de la Asociación Geológica Argentina 64: 312 - 328.
- Martina, F., Viramonte, J.M., Astini, R.A., Pimentel, M.M. y Dantas, E. 2011. Mississippian volcanism in the south-central Andes: New U-Pb SHRIMP zircon geochronology and whole-rock geochemistry. Gondwana Research 19: 524-534.
- Möller, P., Parekh, P.P. y Schneider, H.-J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. Mineralium Deposita 11: 111-116.
- Montenegro, T. 2013. Estudio de inclusiones fluidas de las fluoritas de Agua Escondida, Mendoza. 11º Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas 1: 101-102, San Juan.

- Morello, O. 2008. Edad de la mineralización de uranio Manifestación Las Termas, Fiambalá, Catamarca. 17º Congreso Geológico Argentino, Actas: 641-642. San Salvador de Jujuy.
- Morello, O., Rubinstein, N., Hongn, F., Ferreira, L. Anesa, J. y Arias, A. 2011. Modelo metalogenético del yacimiento de uranio Las Termas, Fiambalá, Catamarca, Argentina. Boletín Geológico y Minero 122 (3): 325-332.
- O'Connor, P.J., Högelsberger, H., Feely, M. y Rex, D.C. 1993. Fluid inclusion studies, REE chemistry and age of hydrothermal mineralization from western Ireland: a link with continental rifting? Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section B: Applied Earth Sciences) 102: B141 - B148.
- Perez, W.A., Lencina Kairuz, R., Peralta, E. y Hongn, F. 2009. Río Tendal Zinc Massive Sulfide Project. Votorantim Metais Argentina S.A. Informe Interno (inédito), 12 p., Mendoza.
- Raimbault, L. 1985. Utilisation des spectres de terres rares des minéraux hydrothermaux (apatite, fluorine, scheelite, wolframite) pour la caractérisation des fluides minéralisateurs et l'identification des magmas sources et des processus évolutifs. Bulletin de Minéralogie 108: 737-744.
- Remesal, M., Fauqué, L.A. y Limarino, C.O. 2004. Volcanismo calcoalcalino neopaleozoico en la Precordillera de La Rioja. Petrología y caracterización litoestratigráfica de la Formación Punta del Agua (Carbonífero Superior-Pérmico Inferior). Revista de la Asociación Geológica Argentina 59: 462-476.
- Roedder, E. 1981. Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. En: Hollister, L.S. y Crawford, M.L. (eds.), Fluid inclusions: applications to petrology, Mineralogical Association of Canada: 101-137, Calgary.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. En: Ribbe, P.H. (ed.), Reviews in Mineralogy 12, Mineralogical Society of America, 644 p.
- Romero M.I. y Ortiz Suárez, A. 2010. Basamento ígneo metamórfico del cerro Chus-Chus, Tendal, provincia de La Rioja, Argentina. 6º Congreso Uruguayo de Geología, Resumenes, 1 p., Lavalleja.
- Sasmaz, A., Yavuz, F., Sagiroglu, A. y Akgul, B. 2005. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications. Journal of Asian Earth Sciences 24: 469-479.

Sasmaz, A. y Yavuz, F. 2007. REE geochemistry

and fluid-inclusion studies of fluorite deposits from the Yaylagözü area (Yildizeli-Sivas) in Central Turkey. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen 183: 215 - 226.

- Schalamuk, I., Fernández, R. y Etcheverry, R. 1983. Los Yacimientos de Minerales No Metalíferos y Rocas de Aplicación de la Región NOA. Secretaría de Estado de Minería. Anales 20, 196 p., Buenos Aires.
- Schneider, H.-J., Mö11er, P. y Parekh, P.P. 1975. Rare earth elements distribution in fluorites and carbonate sediments of the East-Alpine mid-Triassic sequences in the Nordliche Kalkalpen. Mineralium Deposita 10: 330-344.
- Shepperd, T.J., Rankin, A.H. y Alderton, D.H.M. 1985. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies, 239 p., Blackie & Son Limited, New York.
- Sillitoe, R.H. 1985. Ore-related breccias in volcanoplutonic arcs. Economic Geology 80: 1467-1514.
- Turner, J.C.M. 1967. Descripción geológica de la Hoja 13 b, Chaschuil, provincias de Catamarca y La Rioja. Carta Geológico-Económica de la República Argentina, Servicio Geológico Nacional, Boletín 106, 79 p., Buenos Aires.
- Velde, B. 2003. Green Clay Minerals. En: Mackenzie, F.T., Holland, H.D. y Turekian, K.K. (eds.), Treatise on Geochemistry 7: 309-324.
- Viñas, N.A. 2013. Mina de fluorita Chus Chus, La Rioja. Infome interno, Michelotti e Hijos S.R.L. (inédito), 2 p., La Calera.
- Zappettini, E.O., Coira, B., Santos, J.O.S., Cisterna, C.E. y Belousova, E. 2015. Combined U-Pb and Lu-Hf isotope study from the Las Lozas volcanics, northwestern Argentina: Evidence of juvenile Cryogenian-derived, lower Pennsylvanian volcanism in western Gondwana. Journal of South American Earth Sciences 59: 13-18.

Recibido: 10 de diciembre. 2014 Aceptado: 10 de diciembre, 2015