



# Estudio de minerales de relleno en basaltos como indicadores petrogenéticos, sierra de Valle Fértil, San Juan

**María Gimena LOPEZ<sup>1</sup>; Luí Martín ARCE<sup>2</sup>; Brígida CASTRO de MACHUCA<sup>1,3</sup> y Pablo Diego GONZÁLEZ<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones de la Geósfera y la Biósfera (CONICET - UNSJ), San Juan, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Río Negro, Instituto de Investigaciones en Paleobiología y Geología, Laboratorio de DRX y MEB, General Roca, Río Negro, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Geología Dr. Emiliano Aparicio (INGEO), Gabinete de Mineralogía y Petrología, UNSJ, San Juan, Argentina.

<sup>4</sup> Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología (UNRN - CONICET), General Roca, Río Negro, Argentina.

E-mail: gime\_lopez@yahoo.com.ar, brigidacastro235@gmail.com, marce@unrn.edu.ar, pdgonzalez@unrn.edu.ar

**Editor:** Pablo Caffè

Recibido: 29 de octubre de 2020

Aceptado: 24 de septiembre de 2021

## RESUMEN

Zeolitas y esmectitas rellenan intersticios y cavidades en basaltos alcalinos triásicos en la sierra de Valle Fértil, San Juan. Para determinar los minerales de relleno se realizó un análisis combinando técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, espectrometría de energía dispersiva y difracción de rayos X. En función de observaciones de campo y petrográficas, se diferenciaron los niveles basálticos en: nivel inferior aphyric, superior porphyritic o aphyric. Los niveles inferior aphyric y superior porphyritic presentan amígdalas rellenas por un intercrecimiento de esmectitas, zeolitas, plagioclasa y óxidos de hierro. La presencia de *iddingsite* en estos niveles sugiere alteración deutérica del olivino producida por la concentración de volátiles en condiciones oxidantes. Este proceso de alteración dejó disponibles algunos elementos (Mg, Si) para la posterior precipitación de fases estables como relleno de amígdalas. El nivel superior aphyric presenta textura ocellar y amigdalóide. Los centros de los ocelos están compuestos por calcita/analcima, feldespato o zeolitas, clinopiroxeno verde y anfíbol y los bordes por clinopiroxeno y apatito en el contacto con la pasta. Las amígdalas están rellenas por calcita y/o zeolitas. El origen de los ocelos estaría relacionado a un proceso magmático continuo que comenzó en etapas tempranas (inmiscibilidad líquida) hasta etapas tardías (segregación líquida). El relleno de las amígdalas sería el resultado de la cristalización de fluidos residuales durante el enfriamiento de la lava. Se descartan eventos metamórficos de baja temperatura o alteración hidrotermal como generadores de la mineralogía de relleno.

**Palabras clave:** zeolitas, alteración deutérica, esmectitas, ocelos, inmiscibilidad líquida, segregación tardía.

## ABSTRACT

*Mineral infillings in alkali basalts as petrogenetic indicators. Sierra de Valle Fértil, San Juan.*

Zeolites and smectites fill cavities in alkaline basalts of Triassic age in the Sierra de Valle Fértil, San Juan. We have carried out an integrated analysis applying optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, and X-ray diffraction techniques to determine the nature of cavity-filling minerals. The basaltic layers in which these minerals have been identified were differentiated according to their mineralogy and textural relationships in: lower aphyric, upper porphyritic or aphyric. The lower aphyric and upper porphyritic layers have amygdaloids filled with an intergrowth of smectites, zeolites, plagioclase and iron oxides. Replacement of olivine by *iddingsite* in the lower aphyric and upper porphyritic layers suggests deuteritic alteration under oxidizing conditions. Alteration to *iddingsite* releases some chemical elements (Si, Mg) to form stable phases. The upper aphyric layer has both ocellar and

amygdaloid texture. The ocelli cores are filled with calcite, feldspar or zeolites, green clinopyroxene and amphibole; the ocelli rims have clinopyroxene and apatite. The origin of ocelli is related to early-stage (liquid immiscibility) and late-stage (liquid segregation) magmatic crystallization processes. The amygdales mineralogy (zeolites and/or calcite) would result from crystallization of residual fluids during cooling of the lava. Low-temperature metamorphic events or hydrothermal alteration are discarded as causes for the infilling mineralogy.

**Keywords:** zeolites, deuterite alteration, smectites, ocelli, liquid immiscibility, liquid segregation.

## INTRODUCCIÓN

Las rocas basálticas frecuentemente presentan cavidades (vesículas y ocelos) rellenas por minerales del grupo de las zeolitas y minerales del grupo de las arcillas. El estudio de las asociaciones minerales que conforman las secuencias paragenéticas de relleno ha sido utilizado como indicador de condiciones ambientales de formación tales como temperatura, presión y fugacidad de oxígeno (p. ej. Schenato et al. 2003, Deer et al. 2004, Weisenberger y Bucher 2011). Las zeolitas conforman un gran grupo de minerales compuesto por aluminosilicatos hidratados con cantidades variables de cationes intercambiables, como Ca, Na, K, Ba y Sr, entre otros (Deer et al. 2004, Zeledón 2004, Montenegro 2013). Los minerales que componen el grupo de las arcillas corresponden a filosilicatos con cationes que incluyen Ca, Na, K, Fe y Mg (Odom et al. 1984).

Diferentes trabajos han expuesto que los minerales del grupo de las zeolitas excepto la natrolita ( $\approx 250$  °C) y las esmectitas ( $< 100$  °C) se forman bajo condiciones de baja temperatura ( $40^\circ - 75$  °C), y presión ( $\approx 1$  kbar), en asociación a sistemas deficitarios en sílice (Kristmannsdottir y Tomasson 1978, Senderov 1988, Pytte y Reynolds 1989, Klopogge et al. 1999, Kousehlar et al. 2012, Ottens et al. 2019). Diversos ambientes y condiciones de formación se han propuesto para la génesis de las diferentes asociaciones de minerales del grupo de las zeolitas y de la esmectita. Entre las más comunes, se encuentran la formación de estos minerales a partir de procesos metamórficos por soterramiento (p. ej. Neuhoff et al. 1999, Weisenberger y Selbekk 2008), alteración hidrotermal (p. ej. Markússon y Stefánsson 2011, Mas et al. 2006), alteración meteórica (p. ej. Hay 1978; Marescotti et al. 2000, Giorgetti et al. 2009, Montenegro 2013), cristalización de fluidos residuales o fases post-magmáticas (p. ej. Schenato et al. 2003, Mattioli et al. 2016), entre otros.

En la sierra de Valle Fértil se han identificado efusiones de coladas basálticas dispuestas sobre el basamento cristalino, resultado de magmatismo de intraplaca continental durante el Triásico (Mirrè 1976). Este autor describió zeolitas y arcillas en la mesostasis de muchas de estas rocas. Posteriormente,

Castro de Machuca et al. (2019) y Lopez et al. (2020) mencionan minerales de los grupos de las zeolitas y arcillas como principales rellenos en cavidades, aunque sin determinar especies ni condiciones de formación. El objetivo de la presente contribución consiste en describir los diferentes materiales de relleno a fin de inferir condiciones de formación de las asociaciones minerales identificadas. Se utilizó el análisis combinado entre las relaciones texturales y composicionales para reconstruir la secuencia de cristalización y asignar posibles procesos petrogenéticos que influyeron en su formación. Además, aquí se intenta relacionar las asociaciones minerales de relleno con las diferentes etapas de la evolución magmática de los basaltos en los que se encuentran incluidos.

## MARCO GEOLÓGICO DEL MAGMATISMO TRIÁSICO

Uno de los exponentes más australes de las Sierras Pampeanas lo constituyen las sierras de Valle Fértil - La Huerta en la provincia de San Juan. Estas sierras corresponden a bloques del basamento cristalino con orientación submeridional, limitados por fallas y elevados en el borde occidental por la megafactura de Valle Fértil reactivada durante la tectónica Andina (Jordan y Allmendinger 1986).

El basamento cristalino de las sierras está constituido por rocas ígneas y metamórficas. Las rocas metamórficas están representadas por gneises, anfíbolitas y mármoles con metamorfismo en facies de anfíbolita a granulita, mientras que las rocas magmáticas varían desde máficas-ultramáficas a dioritas, tonalitas, granodioritas y granitos (Vujovich et al. 2007). Dataciones radimétricas K/Ar y U/Pb sitúan el emplazamiento de las rocas magmáticas de arco coincidente con el pico metamórfico desarrollado en el Ordovícico Inferior a Medio (490 - 460 Ma) durante la orogenia Famatiniana (p. ej. Pankhurst et al. 2000, Ducea et al. 2010, Cristofolini et al. 2012, entre otros).

Entre el Pérmico y el Jurásico, la actividad magmática acaecida en el margen suroccidental de Gondwana estuvo vinculada a la consolidación y desmembramiento de dicho

continente, instaurándose una etapa de *rift* que adelgazó la corteza (Llambías et al. 2007). A partir del Triásico, el antepaís pampeano experimentó un cambio de régimen tectónico de uno compresivo a uno extensional. Bajo este contexto geotectónico de extensión durante el Triásico, se configuraron numerosos depocentros continentales (Charrier 1979, Uliana et al. 1989) controlados por la reactivación de debilidades corticales a lo largo de terrenos previamente amalgamados (Ramos et al. 1986). Esta fracturación profunda facilitó el ascenso de magmas con afinidad mantélica, principalmente basaltos alcalinos de ambiente de intraplaca (Allen y Allen 1990, Llambías 1999, Llambías 2001, Ramos et al. 2002).

## GEOLOGIA DE LOS BASALTOS

En la sierra de Valle Fértil han sido identificados diversos afloramientos basálticos dispuestos sobre el basamento cristalino durante el Triásico, originalmente mencionados por Mirré (1976). Este autor describió afloramientos de dimensiones reducidas distribuidos de forma saltuaria en la depresión del Potrero, sobre el borde oriental de la sierra y en el interior

de la misma (Fig. 1).

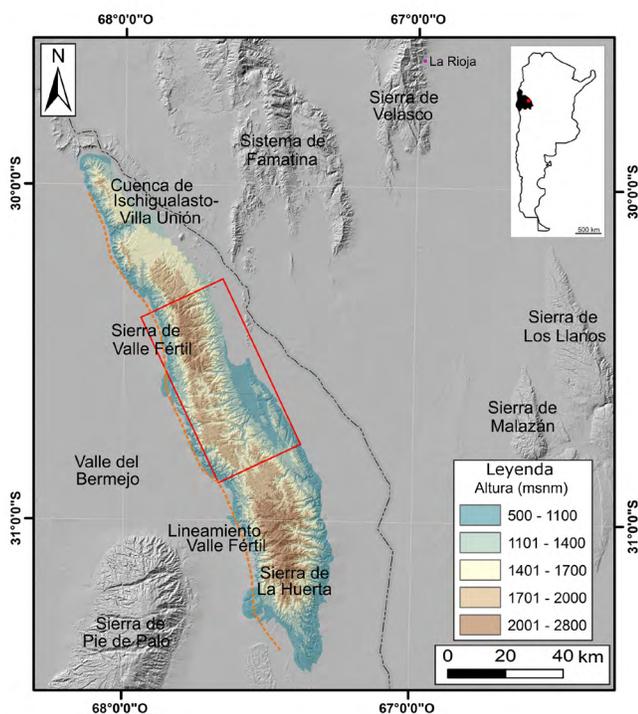
Mirré (1976) agrupó e interpretó a estas rocas como parte de una asociación continental alcalina no orogénica de edad triásica incierta, la cual incluye basaltos olivínicos, basaltos alcalinos, traquibasaltos, fonolitas, traquitas y riolitas sódicas. Recientemente, Lopez et al. (2020) describieron un nuevo afloramiento correspondiente a una basanita, incluida como parte de dicha *suite* volcánica, la cual representa al componente menos diferenciado de la misma. Estas rocas fueron incorporadas en la Formación Baldecitos (Mozetic 1975) por Limarino et al. (2008), debido a su afinidad química y petrográfica con las litologías basálticas de la cuenca de Ischigualasto-Villa Unión, localizada en el extremo septentrional de la Sierra de Valle Fértil y asignadas al Triásico por relaciones estratigráficas y dataciones absolutas (K/Ar y Ar/Ar en roca total). Lopez et al. (2015) establecieron una edad de  $238.1 \pm 0.4$  Ma (Ladiniano) para un basalto de la sierra (método Ar/Ar en roca total).

Lopez (2019), Castro de Machuca et al. (2019) y Lopez et al. (2020) dieron a conocer las características de campo, petrográficas y geoquímicas de las rocas basálticas de la sierra de Valle Fértil. Estos autores describen coladas basálticas con superficies variables entre 300 - 2000 m<sup>2</sup> y espesores expuestos entre 0.5 - 18 m, correspondientes a remanentes de coladas lávicas fisurales y dómicas (volcanes monogénicos). Es frecuente que las coladas presenten dos niveles con una distribución vertical bien definida, uno inferior afírico y escoriáceo, y uno superior macizo.

El nivel inferior afírico es de coloración rojiza, vesicular a escoriáceo y posee xenolitos de rocas del basamento cristalino y autobrechamiento. Tiene una alta concentración de vesículas y/o amígdalas (~ 40 % del volumen), con morfologías elongadas y tamaños que varían de 0.5 a 1 cm. Los minerales de relleno tienen coloración variada, entre blanquecina, amarillenta, verdosa y gris oscuro, con aspecto lechoso y hábito macizo (Fig. 2a-b).

El nivel superior tiene dos texturas distinguibles, afírica o porfírica, de color gris oscuro y pardo rojizo, respectivamente. La presencia de una u otra textura depende de cada afloramiento en particular ya que ambas texturas por lo general no coexisten. En ambos casos la proporción de vesículas y/o amígdalas es baja (< 5 % en volumen), con morfologías esféricas a elongadas, tamaños variables entre 0.05 y 2 cm, alcanzando extraordinariamente 10 cm hacia el techo de las coladas. Los minerales que las rellenan exhiben hábito macizo, fibroso y/o granular, y coloración blanquecina a rosado pálido o verde amarillento, con brillo sedoso (Fig. 2c-d).

La observación con microscopio óptico permitió comprobar las diferencias texturales entre los dos niveles identifica-



**Figura 1.** Mapa de la Sierra de Valle Fértil y serranías aledañas de las provincias de San Juan y La Rioja. La línea de guiones gris indica el límite entre las provincias. En la Sierra de Valle Fértil se muestra la elevación en colores, mientras que para los alrededores se empleó sombreado (*hill-shade*). Para ambas técnicas se utilizó un Modelo Digital de Elevación Alos Palsar con resolución de 12.5 m, obtenido de Alaska Satellite Facility. El recuadro rojo indica la zona de estudio, mientras que la línea de trazos naranja marca el lineamiento Valle Fértil propuesto por Mirré (1976).



**Figura 2.** Fotografías de campo de los minerales de relleno correspondientes a: a-b) Nivel inferior afríco; c) Nivel superior afríco. d) Nivel superior porfírico. Diámetro del anillo usado como escala: 1.8 cm.

dos en el campo. Se distinguieron tres poblaciones de cristales en función de los tamaños: fenocristales ( $> 0.8$  mm), microfenocristales (0.2 - 0.6 mm) y constituyentes de la pasta ( $< 0.02$  mm). El nivel inferior tiene textura afríca ( $\sim 5 - 8$  % de cristales), y está compuesto por microfenocristales de plagioclasa, y en menor abundancia olivino alterado a *iddingsita*, inmersos en una pasta fluidal tipo traquítica con apatito como mineral accesorio. Se identificaron zeolitas entre los intersticios de los cristales de la pasta.

El nivel superior presenta dos texturas claramente diferenciables, una de ellas corresponde a textura afríca a pobremente porfírica ( $\sim 10$  % de feno- y microfenocristales), mientras que la otra es marcadamente porfírica ( $\sim 25$  % de feno- y microfenocristales). De aquí en adelante se referenciará a cada nivel con su textura característica. El nivel superior afríco, tiene una mineralogía primaria caracterizada por feno y microfenocristales de olivino, clinopiroxeno, plagioclasa y ocasional nefelina, inmersos en una pasta fluidal tipo traquí-

tica con vidrio intersticial fresco. Como minerales accesorios se identificaron apatito y en menor proporción anfíbol pardo (*¿kaersutita?*) y escasa perovskita. Los microfenocristales de olivino están alterados a filosilicatos verdes (posiblemente *saponita*). El nivel superior porfírico está compuesto por feno y microfenocristales de clinopiroxeno, olivino y escasa plagioclasa inmersos en una pasta fluidal tipo traquítica con apatito como mineral accesorio. Son frecuentes los cristales de olivino alterados a *iddingsita* y más raramente a filosilicato verde (*¿saponita?*) y/o minerales serpentínicos. En los intersticios de los cristales de la pasta suele haber material zeolítico.

Químicamente, estas rocas fueron clasificadas por Lopez (2019) a partir del diagrama TAS (Le Maitre et al. 1989), las cuales se proyectaron en los campos de traquibasalto a traquiandesita basáltica para los niveles inferior afríco y superior porfírico, y de basanita para el nivel superior afríco. Debido a que algunas muestras presentaron valores de LOI  $> 2\%$ , Lopez (2019) utilizó adicionalmente, el diagrama de

elementos inmóviles (Winchester y Floyd 1977), en el que todas las muestras se proyectaron en el campo de los basaltos alcalinos. Los cálculos de las normas CIPW indicaron una composición de Ne = 0.7 - 1.1 % para los basaltos de los niveles inferior afríco y superior porfírico, y Ne = 7.7 - 16 % para los basaltos correspondientes al nivel superior afríco (Lopez 2019 y Lopez et al. 2020).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se describieron la mineralogía y las relaciones texturales de 25 secciones delgadas de rocas basálticas utilizando un microscopio óptico de polarización por transiluminación Leica DM750p. La morfología de los minerales de relleno fue estudiada mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) Zeiss modelo EVO15, equipado con detectores de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BSD). La obtención de imágenes se obtuvo a partir del detector de electrones retrodispersados. La composición química semicuantitativa fue obtenida con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X característicos (EDS) Oxford Instruments Nanoanalysis, modelo X-Max<sup>N</sup>. Los datos se obtuvieron bajo condiciones de operación de voltaje de aceleración de 20 kV y corriente de sonda de 4 nA. La calibración del EDS se realizó utilizando estándares de silicatos naturales y los datos fueron procesados mediante el software AZtec versión 3.0 SP1 de Oxford.

El relleno de cavidades de 9 muestras fue extraído manualmente y analizado mediante difracción de rayos X de polvo total orientado al azar, mientras que 4 de ellos fueron también analizados sobre extendidos orientados de la fracción arcillosa. Para la preparación de estos últimos se realizaron diluciones de muestra desagregada en agua destilada (30 g/l), a las que se le agregó hexametafosfato de sodio para luego ser dispersada mediante agitación mecánica y ultrasonido. En aquellas muestras cuyos difractogramas de polvo total indicaron calcita se agregó ácido acético hasta alcanzar pH 5 a fin de remover el carbonato, posteriormente se lavaron mediante centrifugado con agua destilada. Las muestras fueron dispersadas nuevamente en agua destilada para proceder a la extracción de la fracción <50 µm mediante pipeteo a 5 cm a 22 s. Se escogió extraer esta fracción con el objetivo de confirmar la presencia de feldespatos finamente intercrecidos con zeolitas y esmectitas como parte del relleno de la cavidad. El volumen pipeteado fue depositado como una delgada película sobre un portaobjeto de vidrio a fin de obtener los preparados orientados. Estos se secaron sin perturbaciones a temperatura ambiente (muestra seca al aire; NAT) durante

12 h, se impregnaron con vapores de etilenglicol durante 12 h a 60°C (muestra glicolada, EG) y se calcinaron en mufla a 550°C durante 2 h (muestra calcinada, CA) (Moore y Reynolds 1989). El equipo utilizado para la obtención de los espectros de difracción fue un Rigaku SmartLab 3kW, con radiación de Cu (K $\alpha$ ,  $\lambda=1,5414 \text{ \AA}$ ) generada a 40 kV y 20 mA, con filtro de Níquel. Los análisis fueron realizados mediante barrido por pasos de 0.05° entre 3° y 60° 2 $\theta$ , con una velocidad angular de 1°/min en el caso de los análisis de polvo de roca total. Los barridos sobre extendidos de arcillas se realizaron por pasos de 0.02° entre 2° y 30° 2 $\theta$ , con una velocidad angular de 1°/min. Los datos fueron procesados con el software PDXL2 provisto por RIGAKU y la identificación de las especies minerales se realizó mediante la base de datos cristalográficos Crystallography Open Database (COD) (Grazulis et al. 2009). Tanto el difractómetro como el microscopio electrónico utilizados para estos análisis pertenecen al Laboratorio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Instituto de Paleobiología y Geología de la Universidad Nacional de Río Negro, Argentina.

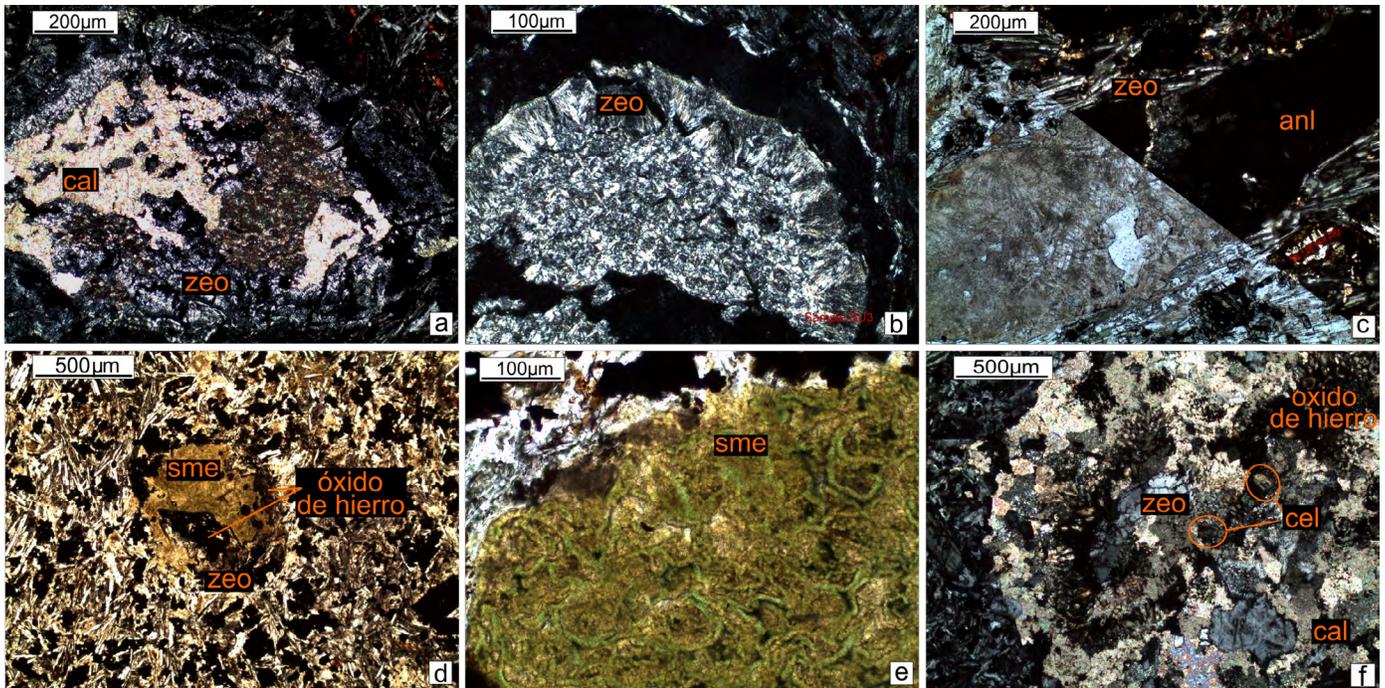
## RESULTADOS

### Microscopía óptica

Existe gran diversidad en la mineralogía y morfología de los rellenos de las cavidades, identificándose a minerales del grupo de las zeolitas, acompañados por minerales del grupo de las arcillas y calcita.

El nivel inferior afríco tiene cavidades subredondeadas, en las que el relleno de las paredes corresponde a minerales del grupo de las zeolitas o arcillas, mientras que el del centro es usualmente de calcita (Fig. 3a). Es poco frecuente la participación de óxidos/hidróxidos de hierro entre las arcillas. Los minerales del grupo de las zeolitas presentan hábito granular o fibroso radial (Fig. 3b) y color de interferencia gris del primer orden, y en algunos casos isotropas, afín a analcima (Fig. 3c) mientras que los minerales del grupo de las arcillas tienen hábito botroidal o vermicular, con coloración amarillenta a verdosa (Fig. 3d-e).

El nivel superior porfírico tiene cavidades con formas subredondeadas, rellenas por material arcilloso o zeolítico en las paredes y, hacia el centro, calcita. Son frecuentes las hojuelas pardas de un mineral con relieve moderado (*¿celadonita?*) dispersas en las amígdalas, y es común la intercalación de óxidos/hidróxidos de hierro entre los minerales anteriormente mencionados (Fig. 3d y 3f). Las cavidades más pequeñas están rellenas exclusivamente de calcita. Las características ópticas de los diferentes minerales son las mismas que las descritas para los rellenos del nivel inferior afríco.



**Figura 3.** Fotomicrografías con microscopio óptico de polarización de los rellenos de cavidades de los niveles inferior afríco y superior porfírico. Todas las fotomicrografías fueron tomadas con analizador (NX) o sin analizador (N//). a) Cavidad subredondeada rellena por agregados finos de minerales del grupo de las zeolitas en el borde y calcita en el centro (NX); b) Detalle de cavidad rellena por zeolitas con hábito fibroso y disposición radial (NX); c) Detalle de amígdala alargada de ~ 1 cm de diámetro, compuesta por zeolita y analcima (isótropa) (NX-N//); d) Amígdala redondeada rellena por minerales del grupo de la esmectita, con intercrecimientos de óxidos/hidróxidos de hierro y zeolita. Se aprecia material zeolítico y arcilloso entre los intersticios de los cristales de la pasta (N\); e) Detalle de cavidad rellena de esmectita con hábito vermicular (N//); f) Detalle de amígdala de ~ 1 cm de diámetro, compuesta por zeolitas, óxidos/hidróxidos de hierro, calcita, feldespato y hojuelas pardas ( $\zeta$  celadonita?). Abreviaturas minerales según Whitney y Evans (2010).

Las cavidades del nivel superior afríco presentan dos morfologías. Las cavidades más abundantes tienen forma irregular y tamaños variables, mientras que las de tamaño pequeño y forma redondeada son menos frecuentes. Las cavidades de morfología irregular tienen una estructura zonal, con diferentes asociaciones minerales y en diversas proporciones. Los centros están rellenos por un feldespato indeterminado o minerales del grupo de las zeolitas, con hábito prismático a fibroso y colores de interferencia hasta amarillo de primer orden, clinopiroxeno euhedral y, ocasionalmente por calcita y/o analcima (Fig. 4a-e). Hacia el borde se dispone feldespato y de manera subordinada clinopiroxeno verde, anfíbol pardo ( $\zeta$  kaersutita?) y hojuelas de biotita (Fig. 4b-c). El feldespato no posee características ópticas que permitan establecer con precisión a qué subgrupo o especie corresponde. En dos oportunidades se reconoció maclado polisintético que, sumado al bajo índice de refracción, sugieren que se trataría de feldespato alcalino ( $\zeta$  albita?). El contacto con la pasta está marcado por pequeños cristales de clinopiroxeno acicular con disposición radial y en menor proporción apatito anhedral (Fig. 4a-e). En dicha zona de contacto, se observó un halo de reacción de espesor de <1 cm, donde se aprecia una baja proporción de cristales de olivino alterado a filosilicatos verdes (posiblemente saponita) inmersos en vidrio no alterado

(ver fig. 2c y 4a-b). Las cavidades de tamaño pequeño están rellenas por calcita y/o zeolitas (Fig. 4f).

### Microscopía electrónica

Mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido se observó el hábito cristalino y las texturas de los minerales de relleno. Por su parte, la aplicación de la espectrometría de dispersión de energía permitió caracterizar cualitativamente la composición química de algunas fases minerales. La figura 5a corresponde al centro de una cavidad del nivel superior afríco, donde se aprecia el entrecruzamiento de las fibras de zeolitas. Los espectros EDS adyacentes muestran dos proporciones de Ca-Na en las fibras, que se ve sutilmente reflejado en los tonos grises de la figura 5a.

En las muestras analizadas del nivel superior porfírico se advirtió una mayor variabilidad mineralógica y textural (Fig. 5b y c). Los espectros EDS medidos en los minerales de relleno que acompañan a la imagen exhiben una alta concentración de Fe, afín a óxidos/hidróxidos de hierro, mientras que la participación de Si, Al, Mg y Ca está relacionada a la intercalación/intercrecimiento de arcillas (espectro EDS inferior izquierdo). La proporción cualitativa de Si, Al, Fe y Mg, es coherente también con minerales del grupo de la esmectita (espectro EDS inferior centro), con una disposición fibrosa y radial, mientras

que el espectro EDS de la derecha, es compatible con gran concentración de Fe, que tiene correspondencia con pequeños nódulos de óxidos/hidróxidos de hierro.

### Difractometría de Rayos X

De las nueve muestras analizadas por DRX a partir de polvo total orientado al azar, tres corresponden al nivel inferior afríco, tres al nivel superior afríco y tres al nivel superior porfírico. El estudio de las especies arcillosas se realizó en 4

**Cuadro 1.** Valores de intensidad acordes a las tarjetas cristalográficas utilizadas para la identificación de fases minerales de relleno.

		Intensidad de picos principales (Å)		
		1°	2°	3°
Nivel superior afríco	Subgrupo Natrolita	6,522	5,868	2,895
	Estilbita Na	9,125	4,068	4,04
	Phillipsita Na	5,369	7,12	7,126
Nivel superior porfírico	Analcima	3,432	5,605	2,927
	Montmorillonita	12,272	4,448	6,136
	Plagioclasa (Ab?)	4,048	3,184	3,213
Nivel inferior afríco	Calcita	3,034	1,874	1,911
	Montmorillonita	12,272	4,448	6,136
	Analcima	3,431	5,60	2,923
	Calcita	3,034	1,874	1,911

de estas muestras a las que se les realizó extendidos orientados, las cuales corresponden a los niveles inferior afríco y superior porfírico. En el cuadro 1 se exponen los valores teóricos utilizados para la identificación de la asociación mineral correspondiente a cada nivel.

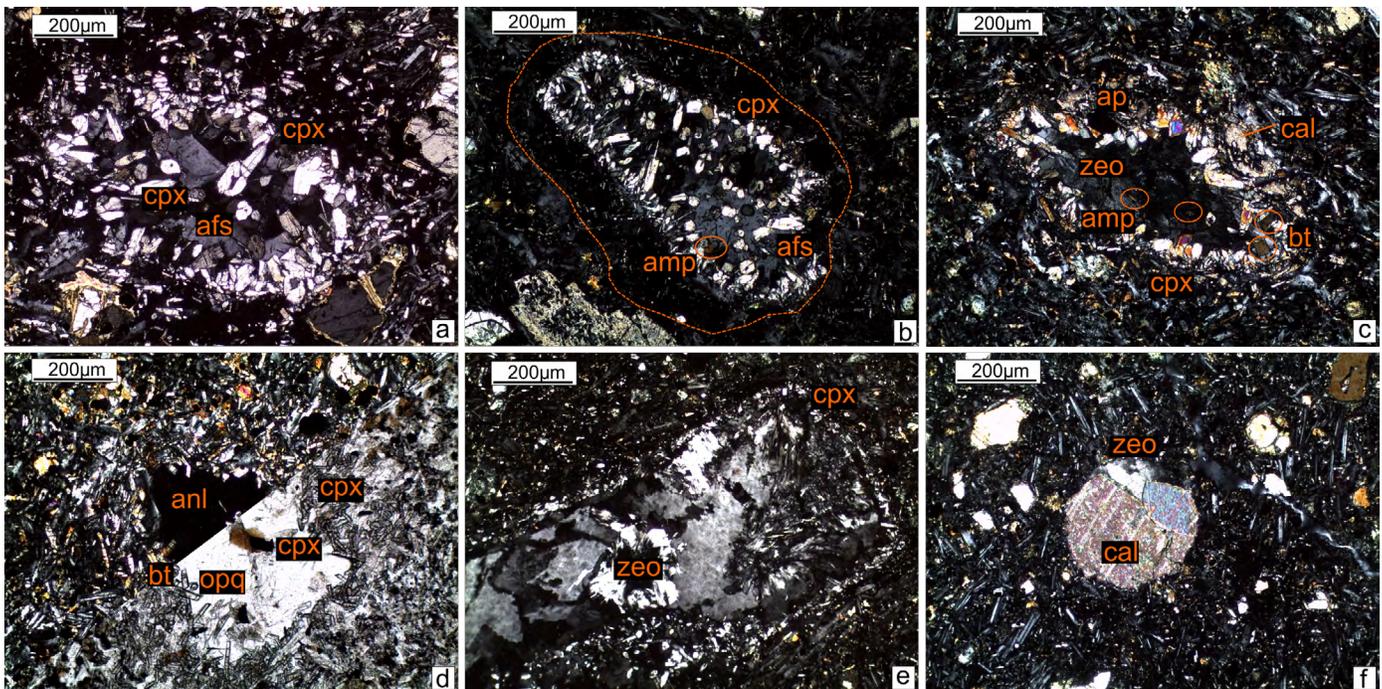
Los análisis realizados en el nivel superior afríco corresponden al centro de una cavidad de gran tamaño (Fig. 2c y 5a). Los picos observados coincidieron con minerales del subgrupo de la natrolita y estilbita sódica (Fig. 6a).

En los niveles inferior afríco y superior porfírico (Fig. 6b-d), se identificaron como minerales de relleno a calcita, minerales del grupo de la esmectita (montmorillonita), analcima, plagioclasa sódica (posiblemente albita) y phillipsita sódica. Cabe destacar que ninguna de las cavidades analizadas contiene la totalidad de las especies minerales mencionadas ni en la misma proporción.

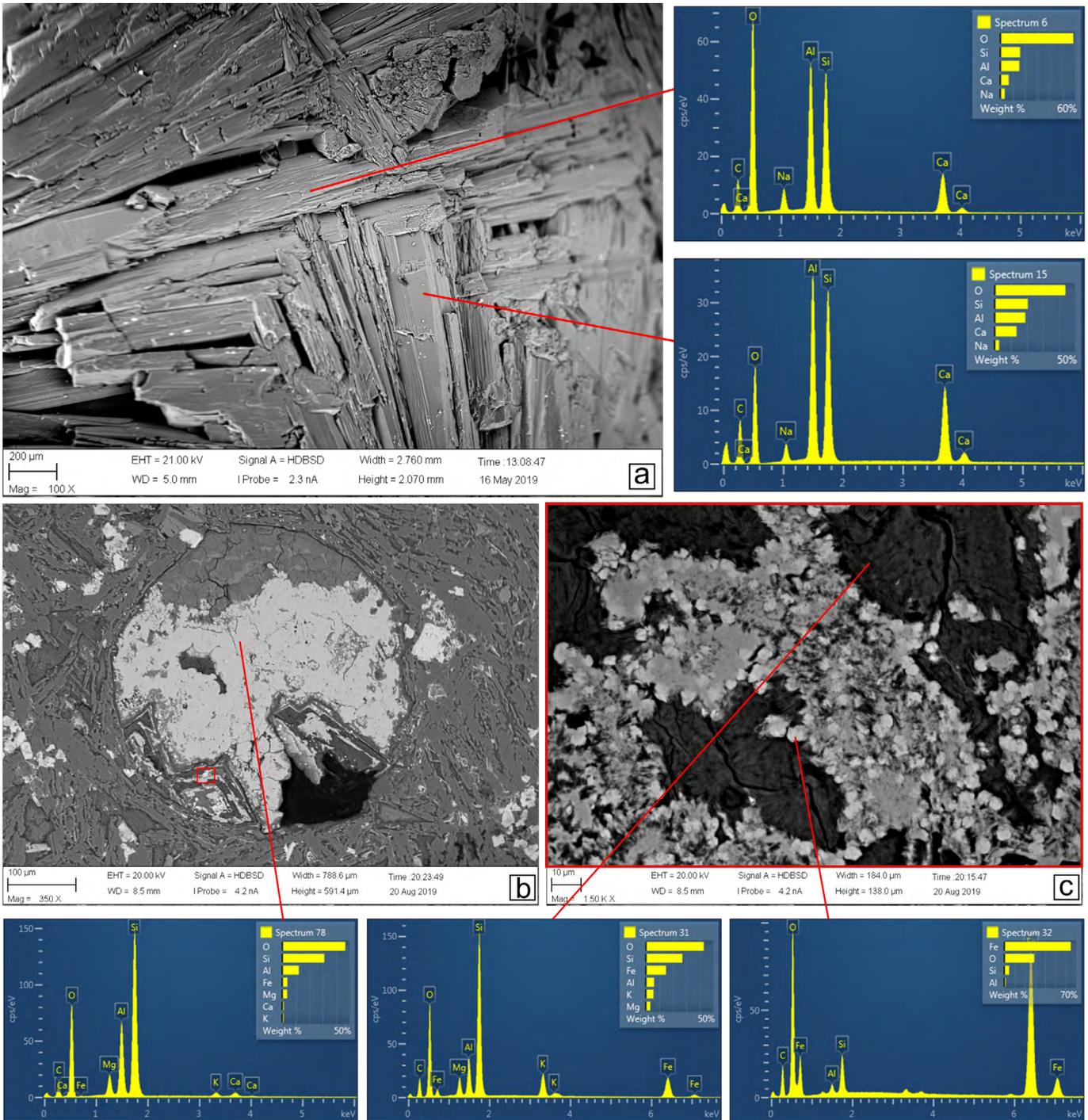
### DISCUSIÓN

#### Origen y evolución de los minerales de relleno, y su relación con los basaltos hospedantes

Las asociaciones minerales de relleno identificadas en las cavidades de los diferentes niveles basálticos analizados son



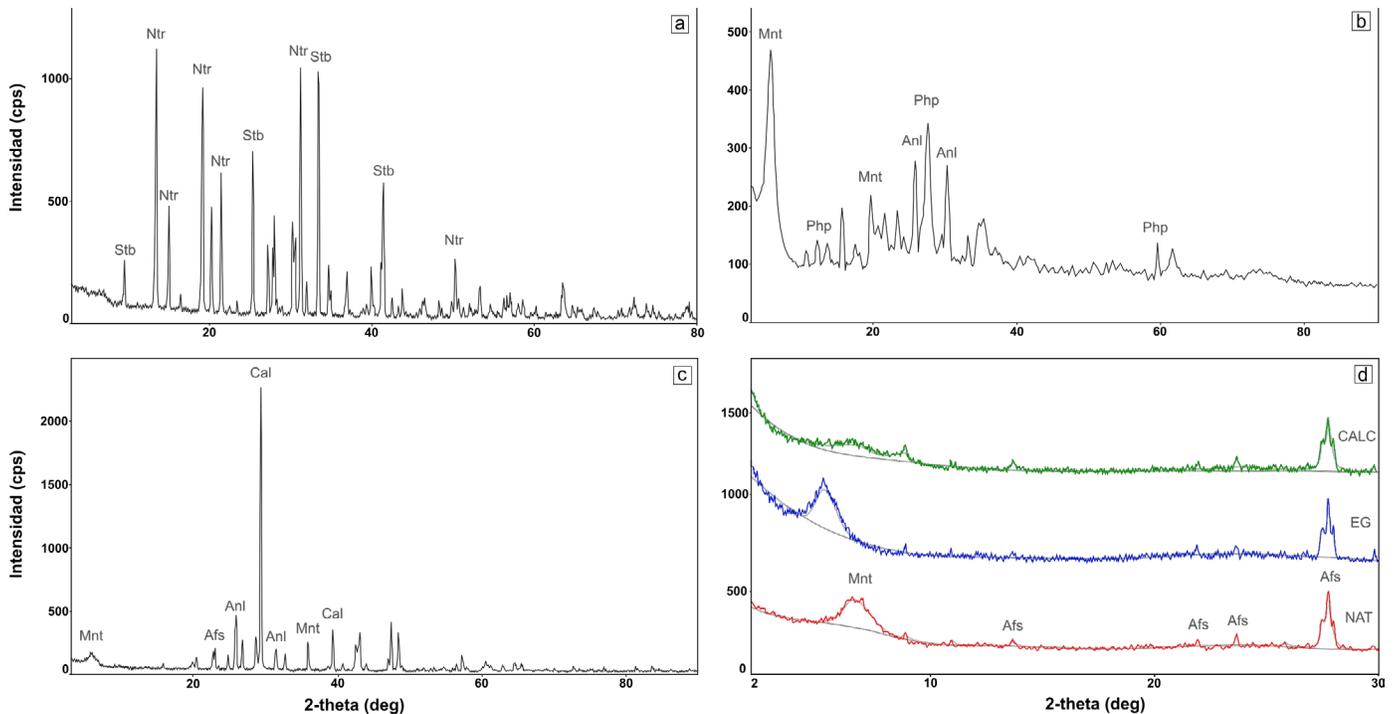
**Figura 4.** Fotomicrografías con microscopio óptico de polarización de los rellenos de cavidades del nivel superior afríco. a) Cavidad subredondeada rellena por clinopiroxeno euhedral y feldespato alcalino, reborde de clinopiroxeno y halo de vidrio fresco en contacto con la pasta del basalto (NX); b) Cavidad irregular rellena con cristales de clinopiroxeno y anfíbol pardo (¿kaersutita?) inmersos en feldespato y borde de clinopiroxeno. En el contacto con la pasta del basalto se aprecia una zona de reacción incipiente con baja proporción de cristales marcada con línea de trazo intermitente (NX); c) Cavidad irregular rellena por zeolitas y cristales de anfíbol pardo (¿kaersutita?); en los bordes hay clinopiroxeno, biotita y apatito (NX). d) Cavidad irregular rellena por analcima. Se aprecian pequeños cristales opacos y biotita; así como el borde con clinopiroxeno acicular (NX-N//); e) Detalle de cavidad alargada rellena por zeolita, con un delgado reborde de clinopiroxeno (NX). f) Cavidad de pequeño tamaño rellena por calcita y zeolita (NX). Abreviaturas minerales según Whitney y Evans (2010).



**Figura 5.** Imágenes MEB. a) Imagen de barrido de intercrecimiento de fibras de zeolita con diferentes proporciones de Ca-Na (en ambos espectros EDS). Corresponde a minerales del centro de cavidad del nivel superior afírico; b) Imagen de electrones retrodispersados de cavidad redondeada rellena del nivel superior porfírico, compuesta por óxidos/hidróxidos de Fe, Al, Mg y Si por intercalación/intercrecimientos de arcillas (espectro EDS izquierda). El recuadro rojo representa una imagen de detalle de la cavidad (ver figura 5c); c) Detalle de la amígdala. Se aprecia la disposición radial y fibrosa de la esmectita y nódulos de óxidos de hierro. A partir de los análisis EDS puede determinarse que los nódulos ricos en óxidos/hidróxidos de Fe (espectro EDS derecho) están acompañados por esmectitas (espectro EDS central).

afines con magmas insaturados en sílice, puesto en evidencia por la participación de nefelina modal y normativa (Castro de Machuca et al. 2019 y Lopez et al. 2020). A partir de la combinación de diferentes metodologías fue posible identificar a minerales del grupo de las zeolitas, de la esmectita y a calcita

como los principales constituyentes del relleno de cavidades en los basaltos alcalinos triásicos de la Sierra de Valle Fértil. En función de las asociaciones minerales de relleno, y de las relaciones texturales y considerando la mineralogía de los basaltos hospedantes, se proponen dos modelos de secuencia



**Figura 6.** a) Difractograma de polvo total orientado al azar de los rellenos minerales de nivel superior affrico; b) Difractograma de polvo total desorientado de los rellenos minerales de nivel superior porfírico; c) Difractograma de polvo total desorientado de los rellenos minerales de nivel inferior affrico; d) Difractogramas de los extendidos orientados de fracción arcillosa en secado natural (NAT), glicolado (EG) y calcinado (CALC) correspondientes a un relleno de cavidad del nivel superior porfírico. Abreviaturas minerales según Whitney y Evans (2010).

de cristalización de los rellenos de las cavidades.

Como se describió previamente, en los niveles inferior affrico y superior porfírico, las rocas basálticas presentan una asociación mineral primaria caracterizada por clinopiroxeno + olivino + plagioclasa. Los microfenocristales de olivino se encuentran alterados totalmente a *iddingsita* y en menor medida a minerales serpentínicos. En ambos niveles se identificaron amígdalas rellenas por una asociación compuesta por zeolitas sódicas (analcima y philipsita), arcillas del grupo de la esmectita (montmorillonita), plagioclasa (albita), acompañadas por intercrecimientos de óxidos e hidróxidos de hierro y hojuelas de un filosilicato (posiblemente celadonita) (Fig. 3f, 5b-c y 6b-c).

La *iddingsita* ha sido definida como un agregado de minerales secundarios exclusivamente formado como pseudomorfo de olivino que, según su composición (goethita ± hematita ± esmectitas, cloritas, talco, micas), indican un origen deutérico, y menor medida meteórico o metamórfico (p. ej. Delvigne et al. 1979). La *iddingsita* formada en condiciones meteóricas, en presencia de agua de origen externo (p. ej. climas tropicales) incluye goethita ± hematita ± esmectitas; mientras que cuando hay drenaje pobre, la asociación mineral está dada por nontronita acompañada por esmectitas verdes en las fases de piroxeno y anfíbol (Delvigne et al. 1979 y referencias ahí citadas). Cuando el origen de la *iddingsita* está relaciona-

do a reacciones metamórficas, la asociación de reemplazo del olivino incluye a serpentina ± talco ± magnetita (Kuebler 2013 y referencias ahí citadas).

Para Ross y Shannon (1925 en Edwards 1938), la *iddingsita* es un mineral de origen deutérico que se encuentra asociado a las etapas finales de enfriamiento de la lava bajo condiciones oxidantes. En este sentido, Baker y Haggerty (1967) propusieron que la *iddingsita* es generada en un ambiente oxidante a baja temperatura (< 140 °C), y que este proceso no modifica al clinopiroxeno y a la plagioclasa. La alteración del olivino estaría impulsada por el incremento de las concentraciones de volátiles (H<sub>2</sub>O, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dentro del fundido residual en la medida que el magma cristaliza (Kuebler 2013 y referencias ahí citadas).

Bajo condiciones sub-superficiales, los ambientes oxidantes en los sistemas magmáticos están relacionadas a la pérdida de electrones (incremento de la relación Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup>) impulsado por la disminución de la presión, el aumento de la fugacidad del oxígeno y consecuente precipitación de magnetita (p. ej. Toselli 2010, Gaillard et al. 2015 y referencias ahí citadas). La presencia de magnetita fue mencionada como parte de la mineralogía accesoria en las rocas basálticas de la sierra de Valle Fértil (Castro de Machuca et al. 2019).

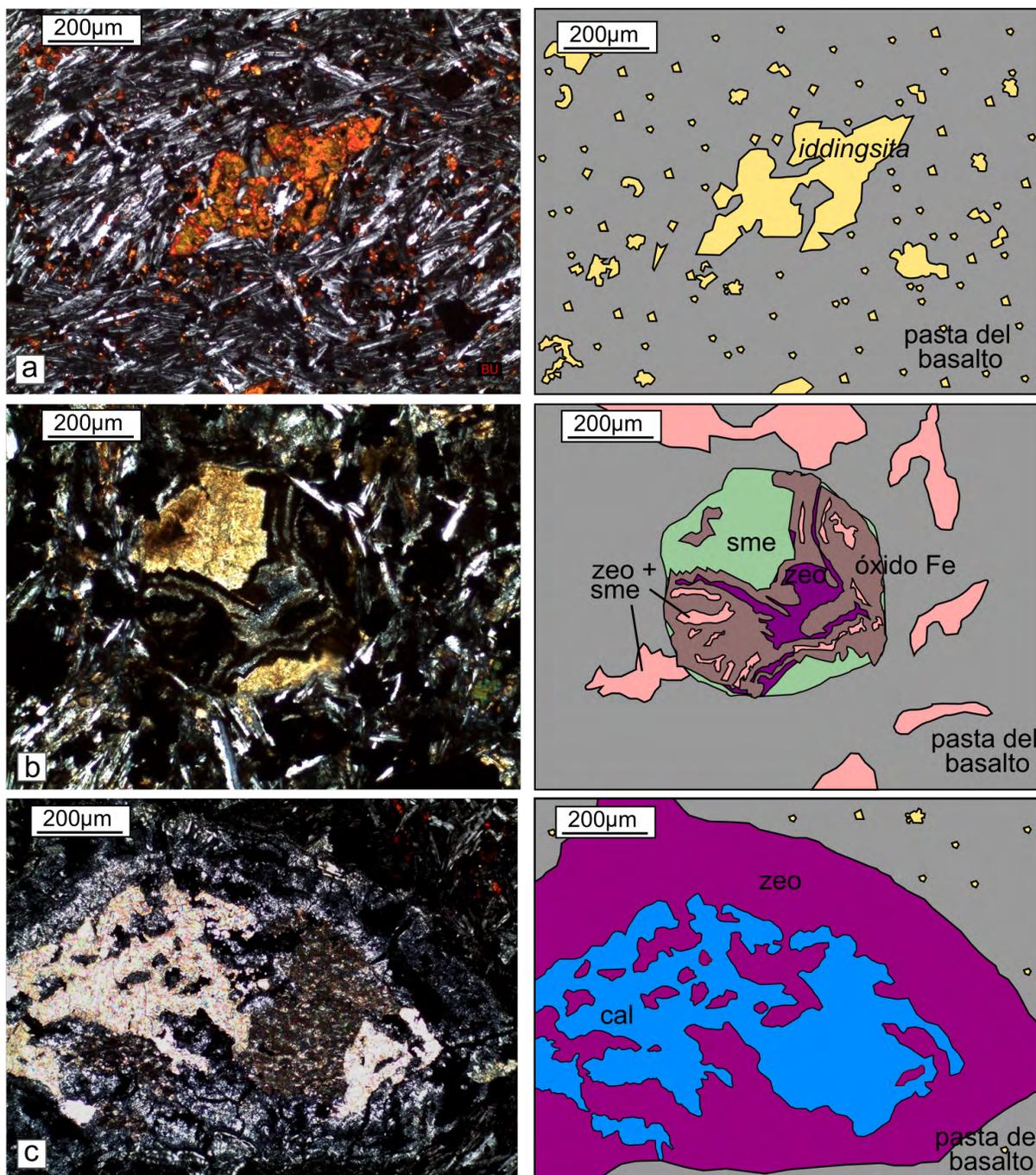
El proceso de descomposición del olivino libera hierro y favorece su precipitación como hidróxido, como así tam-

bién genera la movilidad de magnesio y silicio (Shelley 1993, Konya y Szakall 2011). Por su parte, Kousehlar et al. (2012) argumentaron que la movilidad de los elementos liberados durante la alteración deutérica conduce a la precipitación de nuevas fases estables, tales como las esmectitas. En tanto, la presencia de analcima - philipsita observada en las rocas basálticas en estos niveles, estaría vinculada a un proceso

de desestabilización del vidrio basáltico de la pasta o nefelina (p. ej. Gupta y Fyfe 1975, Luhr y Kyser 1989, Chiperá y Apps 2001).

En la figura 7, se aprecia el modelo esquemático que sintetiza la secuencia de cristalización en los rellenos de las cavidades en los niveles inferior afírico y superior porfírico. En función de lo expuesto anteriormente, proponemos que la

Evolución del proceso deutérico



**Figura 7.** Modelo esquemático propuesto sobre secuencia de cristalización de las amígdalas de los niveles inferior afírico y superior porfírico considerando la interrelación entre las diferentes metodologías empleadas. a) *Iddingsita* pseudomorfa de olivino producto de alteración deutérica; b) Precipitación de óxidos de Fe circundantes, y generación de esmectita intercrecida con posible albita y zeolitas. Se aprecian, además, parches de zeolita + esmectita distribuidos en la mesostasis del basalto; c) Depositación de calcita como producto residual. Abreviaturas minerales según Whitney y Evans (2010).

desestabilización del olivino en condiciones oxidantes, propició la precipitación de *iddingsita* y favoreció la generación de nuevas fases minerales (p. ej. esmectitas, zeolitas, plagioclasa). Este proceso de desestabilización pudo haberse desencadenado en un estadio sub-superficial del magma o vinculado al enfriamiento de la lava en superficie. Baker y Haggerty (1967), propusieron que el proceso de alteración deutérica se desarrolla a  $< 140$  °C, debido a lo cual las nuevas fases minerales se generaron consecutivamente a menores temperatura, p. ej. las esmectitas ( $< 100$  °C) y/o zeolitas ( $\approx 40$ ° -  $75$  °C) en los bordes y, hacia el centro de la cavidad, calcita ( $23$ ° -  $175$  °C) (Kristmannsdottir y Tomasson 1978, Kloprogge et al. 1999, Chipera y Apps 2001, Konya y Szakall 2011, Sly et al. 2020). La desestabilización del vidrio basáltico, pudo haber aportado diferentes elementos (p. ej. Ca o Na) que colaboraron en la variabilidad mineral identificada como relleno en las cavidades de las rocas basálticas de los niveles inferior aférico y superior porfírico.

Las cavidades analizadas con EDS y MEB no tienen completa la asociación mineralógica de relleno, por lo que la posible secuencia de cristalización se infirió interrelacionando las diferentes metodologías empleadas. El proceso de relleno de las cavidades está caracterizado en 5 estadios: 1) cristalización magmática de los minerales; 2) alteración deutérica del olivino con consecuente precipitación de *iddingsita* y vesiculación producto del escape de los gases durante el emplazamiento de la lava en superficie (Fig. 7a); 3) disponibilidad de elementos (Mg, Si, Al y Fe) y generación de esmectitas con óxidos de Fe intercrecidos; 4) desestabilización del vidrio basáltico y/o nefelina y reemplazo por zeolitas calco sódicas (Fig. 7b) y 5) depositación de calcita (Fig. 7c). Posiblemente, los estadios 3 y 4 deben haber sido temporalmente muy cercanos ya que se observó interdigitación de diferentes fases minerales. Este proceso afectó a la roca basáltica de manera generalizada y aportó el material zeolítico y arcilloso a la mesostasis, tal como fue observado por Mirré (1976).

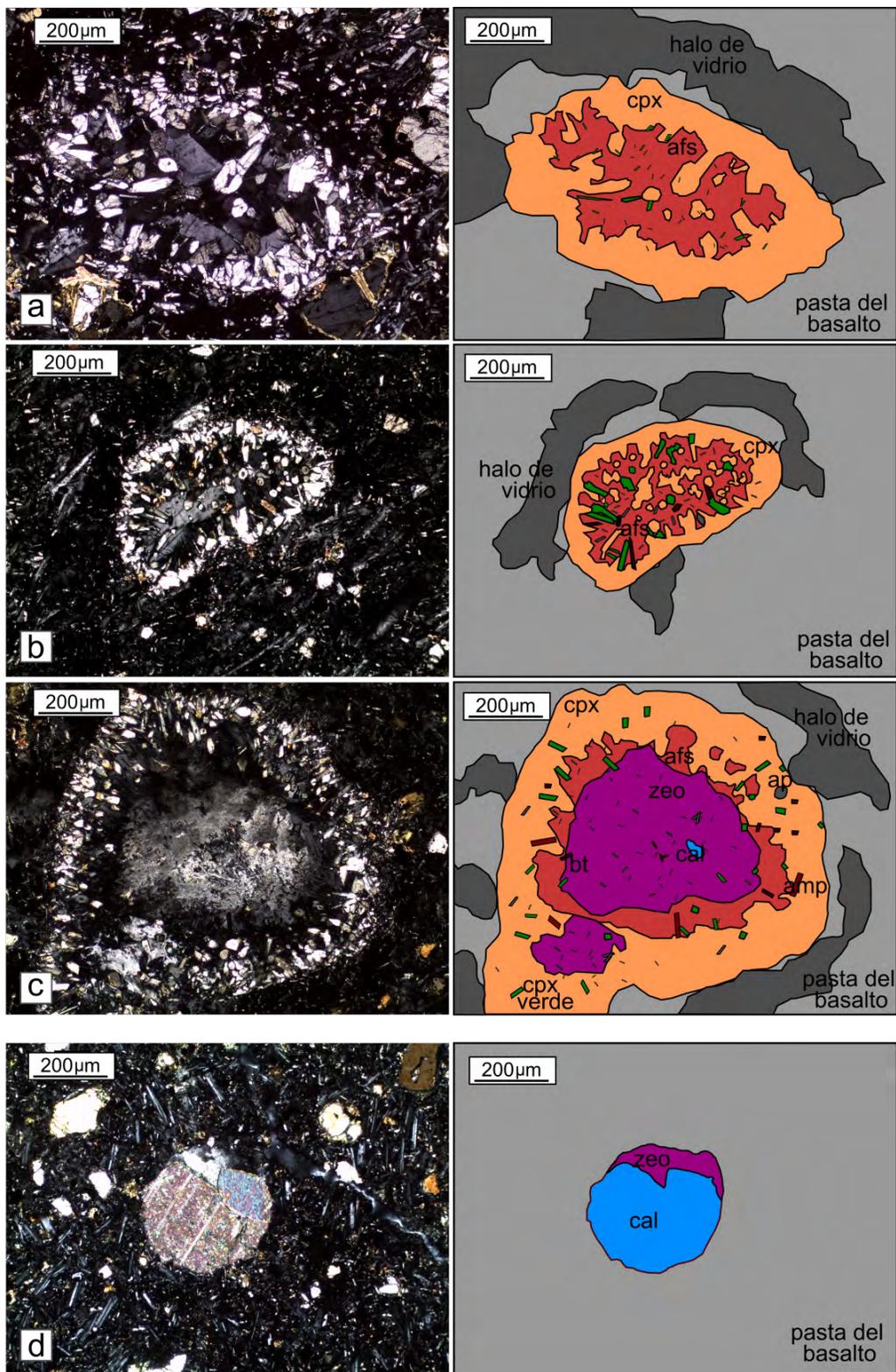
Las rocas basálticas del nivel superior aférico tienen una asociación paragenética primaria caracterizada por olivino + clinopiroxeno + plagioclasa  $\pm$  nefelina. Los rellenos varían de calcita y/o zeolitas en las cavidades redondeadas de menor tamaño a rellenos con una estructura mineral zonada en las cavidades irregulares. La zonación mineral está caracterizada por clinopiroxeno acicular y apatito en los bordes de las cavidades en el contacto con la pasta del basalto, mientras que hacia el centro se disponen clinopiroxeno euhedral, feldespato alcalino ( $\zeta$ albita?), zeolita (subgrupo natrolita y estilbita sódica), analcima, clinopiroxeno verde, clinopiroxeno, calcita, ocasional anfíbol pardo tabular ( $\zeta$ kaersutita?) y minerales opacos, además de pequeñas hojuelas de biotita (Fig. 3h). No

todas las cavidades irregulares tienen la misma asociación mineral ni la misma proporción de los componentes minerales (Fig. 4). La distribución y asociación de estos minerales, sumado a la participación de clinopiroxeno y apatito en los bordes de cavidades irregulares, han sido descritas como estructuras globulares leucocráticas (p. ej. Foley 1984) u ocelos (p. ej. Cooper 1979). Los mismos han sido observados en diversos tipos de rocas, siendo muy comunes en los lamprófiros (p. ej. Vichi et al. 2005, Hauser et al. 2010).

El origen de los ocelos se ha relacionado a procesos de cristalización magmática que involucran dos líquidos inmiscibles (Philpotts 1976, Eby 1980), o como producto de segregación líquida en las etapas tardías de la cristalización (Smith 1967, Cooper 1979). Con el fin de diferenciar el proceso por el cual se formaron los ocelos, Foley (1984) propuso que los ocelos generados por inmiscibilidad líquida (tipo I) tienen una estructura globular compuesta por abundantes minerales máficos, principalmente clinopiroxeno, acompañado por nefelina, analcima o feldespato potásico. Mientras tanto, aquellos formados por segregación tardía (tipo II) presentan una estructura zonada, compuesta por analcima - carbonato en el centro, feldespato potásico, nefelina, biotita y clinopiroxeno y opacos en el borde. Una característica distintiva que tienen los bordes de las estructuras globulares producidas por segregación de líquidos en etapas tardías, es la participación de cristales de biotita o clinopiroxeno causada por un mecanismo de expansión o crecimiento de la burbuja durante el proceso de cristalización del magma (Phillips 1973). Por su parte, Philpotts (1976) observó que en los ocelos generados por segregación de líquidos tardíos están ausentes los minerales de cristalización temprana (p. ej. olivino, piroxeno o espinela), y están presentes fases minerales de cristalización tardía como la kaersutita y biotita. La mayor participación de fases hidratadas como la kaersutita y biotita en relación a los carbonatos, sugiere que el volátil predominante fue  $H_2O$  respecto del  $CO_2$  (Nedli y Toth 2007).

Durante el enfriamiento del sistema magmático, el proceso de cristalización fraccionada de fases anhidras produce un enriquecimiento de volátiles, tales como  $H_2O$  (Walker 1989). Para Foley (1984), el incremento progresivo de volátiles en el fundido residual culmina con la formación de burbujas de gas. En el mismo sentido, Cooper (1979) en un estudio realizado en ocelos en lamprófiros, determinó que durante el ascenso del magma la presión de confinamiento disminuye, reduciendo la solubilidad de los volátiles y causando vesiculación. La cristalización de calcita en las amígdalas estaría influenciada por el remanente de  $Ca^{2+}$  y  $(CO_3)^{2-}$  posterior a la cristalización de las zeolitas (Konya y Szakall 2011), mientras que la calcita de los ocelos sería producto de la condensación de la fase

Evolución de los procesos de inmiscibilidad y segregación



Vesiculación

**Figura 8.** Secuencia de cristalización propuesta para los ocelos incluidos en el nivel superior afírico, la cual presenta dos etapas, una que corresponde a la formación de ocelos y la otra a las vesículas. a) Ocelo relleno por clinopiroxeno y feldespato alcalino, acompañado por apatito y eventual clinopiroxeno verde; reborde con clinopiroxeno y halo de vidrio en contacto con la pasta del basalto, relleno asociado a inmiscibilidad líquida (ocelo tipo I); b) Ocelo compuesto por clinopiroxeno, clinopiroxeno verde, pequeñas hojuelas de biotita/anfíbol y apatito inmersos en una base de feldespato alcalino (¿albita?), con reborde de clinopiroxeno y halo de vidrio en contacto con la pasta del basalto; c) Ocelo irregular compuesto por un centro de zeolita con pequeños cristales de clinopiroxeno verde, anfíbol, biotita y apatito, feldespato alcalino y reborde con clinopiroxeno, seguido de un halo de vidrio en contacto con la pasta del basalto. Este tipo de estructura coincide con los ocelos tipo II asociados a un proceso de segregación tardía; d) Vesícula formada y rellena con calcita ± zeolita producto de fluidos residuales. Abreviaturas minerales según Whitney y Evans (2010).

de vapor (Cooper 1979), asociada al proceso de segregación tardía. Para nuestro caso, ambas hipótesis son probables ya que la calcita se localiza en el centro de los ocelos y también como constituyente casi exclusivo de las amígdalas/vesículas (Fig. 4f).

La figura 8 representa la distribución mineral en la secuencia de cristalización descrita para los diferentes minerales de relleno en los ocelos y una segunda etapa que engloba el relleno de las amígdalas. En función de las características distintivas planteadas por Foley (1984), se identificaron ocelos formados por inmiscibilidad líquida en etapas tempranas, coincidentes con los ocelos tipo I (Fig. 4a), y otros formados por segregación en etapas tardías coherentes con los ocelos tipo II (Fig. 4c-e). En el nivel superior afírico se identificaron ocelos con asociaciones minerales acordes a ambos tipos de la clasificación de Foley (1984, ver figura 4b), por lo que la generación de los ocelos fue continua a lo largo de todo el proceso evolutivo del nivel superior afírico. El relleno póstumo de las vesículas caracterizado por calcita  $\pm$  zeolita, fue producto de las soluciones magmáticas remanentes.

El proceso de formación de los ocelos habría comenzado por inmiscibilidad líquida de los fundidos silicatados en etapas tempranas (Fig. 8a) y culminado con segregación líquida en etapas tardías (Fig. 8c) durante la cristalización del magma basáltico, cercano a la superficie. Este último proceso pudo haber originado aquellos ocelos rellenos exclusivamente de zeolita que presentan bordes delgados de clinopiroxeno (Fig. 4f). En función de las características mineralógicas de los ocelos, serían semejantes los ocelos tipo I y tipo II según criterios de clasificación de Foley (1984). Las vesículas rellenas por calcita  $\pm$  zeolitas se consideran producto de soluciones magmáticas residuales (Fig. 8d).

La asociación de zeolitas aquí identificadas podría ser atribuible a procesos de alteración hidrotermal (p. ej. Mas et al. 2006, Weisenberger y Spürigin 2009), o a eventos metamórficos de bajo grado (p. ej. Schenato et al. 2003). Sin embargo, ambos procesos se descartan ya que no se registran evidencias petrográficas adicionales en el basalto (p. ej. alteración de piroxeno y plagioclasa).

## SÍNTESIS Y CONSIDERACIONES FINALES

Las asociaciones de minerales de relleno en cavidades de las rocas basálticas de la sierra de Valle Fértil, fueron identificadas y caracterizadas a través de diferentes metodologías, considerando asimismo la mineralogía primaria de los basaltos hospedantes. Acorde a las características de campo de

los basaltos se diferenció un nivel inferior escoriáceo y uno superior macizo, que por su textura fueron subdivididos en afírico y afírico/porfírico, respectivamente.

Los niveles inferior afírico y superior porfírico, tienen una mineralogía primaria compuesta por clinopiroxeno + olivino + plagioclasa. Los cristales de iddingsita pseudomorfos de olivino son producto de alteración deutérica debido a la actividad de volátiles impulsada por la fugacidad del oxígeno previo al emplazamiento del magma en superficie, o durante el enfriamiento de la lava en condiciones oxidantes a baja temperatura. Con la liberación de algunos elementos, se propició la formación de nuevas fases minerales estables a menores temperaturas tales como esmectita (montmorillonita), zeolita (phillipsita sódica y analcima), plagioclasa (posiblemente albita) y calcita, que rellenaron las vesículas identificados en estos niveles, además del material zeolítico-arcilloso que se distribuyó en la pasta del basalto.

En el nivel superior afírico se identificó una asociación mineral primaria caracterizada por olivino + clinopiroxeno + plagioclasa  $\pm$  nefelina, con textura ocelar y amigdaloides. Los ocelos tienen estructura mineral zonada compuesta por clinopiroxeno y apatito en los bordes y hacia el centro analcima/calcita, feldespato alcalino, zeolitas (subgrupo natrolita y estilbita sódica) y en menor medida anfíbol pardo (*¿kaersutita?*), biotita y clinopiroxeno verde. Los minerales del grupo de las zeolitas corresponden al subgrupo de la natrolita con menor participación de estilbita sódica. La variabilidad mineral que rellena los ocelos es amplia, por lo que se identificaron diversos estadios de generación de los mismos. El primer grupo incluye a los rellenos de clinopiroxeno y feldespato alcalino, con reborde de clinopiroxeno, coherentes con los ocelos tipo I de Foley (1984) asociados a procesos de inmiscibilidad líquida. Otro grupo de ocelos, compuesto por zeolitas, calcita, feldespato alcalino, analcima con reborde de clinopiroxeno, y aquellos ocelos formados por zeolita y delgado reborde de clinopiroxeno, estarían asociados a procesos de segregación líquida en etapas tardías, coherentes con los ocelos tipo II según la clasificación de Foley (1984). Debido a la variabilidad en composición y contenido mineral observada en los ocelos, se plantea que el proceso fue continuo ya que muchos ocelos presentan características afines a ambos tipos. La cristalización de las fases primarias anhidras del basalto y el incremento en la participación de volátiles favoreció la generación y crecimiento de las burbujas de gas donde cristalizaron los minerales de relleno en los ocelos a lo largo del proceso magmático. Con el emplazamiento de la lava en superficie, el relleno de las amígdalas con calcita  $\pm$  zeolitas, corresponde a fluidos residuales durante el enfriamiento final de la lava.

No se observaron evidencias texturales ni mineralógicas

que acrediten fenómenos metamórficos y/o hidrotermales, por lo que dichos procesos se descartan como formadores de los minerales de relleno analizados.

## AGRADECIMIENTOS

Este artículo fue financiado por el proyecto PIP 11220170101147CO-CONICET. Un agradecimiento especial a los revisores los Drs. Margarita Do Campo y Fernando Colombo; como así al editor Dr. Pablo Caffè quienes, con sus meticulosas observaciones, enriquecieron sustancialmente este trabajo.

## REFERENCIAS

- Allen, P. y Allen, J. 1990. Basin Analysis. Principles and Applications. Blackwell: 451p, Oxford.
- Baker, I. y Haggerty, S. 1967. The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. Part II: intermediate and low temperature alteration. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 16: 258-273.
- Castro de Machuca, B., Lopez, M.G., Morata, D. y Fuentes, M.G. 2019. Geochemical constraints on the petrogenesis of Triassic alkaline basalts of Sierra de Valle Fértil, Western Sierras Pampeanas, Argentina: implications for their origin, evolution and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences* 95: 102297.
- Charrier, R. 1979. El Triásico de Chile y regiones adyacentes de Argentina: una reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática. *Comunicaciones* 26: 1-37.
- Chipera, S. y Apps, J. 2001. Geochemical stability of natural zeolites. En: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 45: 117-161, Washington, D.C.
- Cooper, A.F. 1979. Petrology of ocellar lamprophyres from western Otago, New Zealand. *Journal of Petrology* 20: 139-164.
- Cristofolini, E.A., Otamendi, J.E., Ducea, M.N., Peason, D., Tibaldi, A.M. y Baliani, I. 2012. Detrital zircon U-Pb ages of metasedimentary rocks from the sierra de Valle Fértil: revealing entrapment of late Cambrian marine successions into the deep roots of the early Ordovician Famatinian Arc. *Journal of South American Earth Sciences* 37: 77-94.
- Deer W.A., Howie R., Wis W.S. y Zussman J. 2004. *Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*. The Geological Society London 4B, second editions, 982 p, London.
- Degraff, J.M., Long, P.E. y Aydin, A. 1989. Use of joint-growth directions and rock textures to infer thermal regimes during solidification of basaltic lava flows. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 38: 309-324.
- Delvigne, J., Bisdorf, E. B. A., Sleeman, J. y Stoops, G. 1979. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pedologie* 29 (3): 247-309.
- Ducea, M.N., Otamendi, J.E., Bergantz, G., Stair, K., Valencia, V. y Gehrels, G.E. 2010. Timing constraints on building an intermediate plutonic arc crustal section: U-Pb zircon geochronology of the Sierra de Valle Fértil, Famatinian arc, Argentina. *Tectonics* 29: 1-22.
- Eby, G.N. 1980. Minor and trace elements partitioning between immiscible ocelli groundmass pairs from lamprophyres dykes and sills, Montserratian Hills petrographic province, Quebec. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 75: 269-278.
- Edwards, A.B. 1938. The formation of iddingsite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 23 (4): 277-281.
- Foley, S.F. 1984. Liquid immiscibility and melt segregations in alkaline lamprophyres from Labrador. *Lithos* 17:127-137.
- Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M., Iacono-Marziano, G. 2015. The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chemical Geology* 418: 217-233.
- Glorgetti, G., Monecke, T., Kleeberg R. y Hannington, M. 2009. Low-temperature hydrothermal alteration of trachybasalt at Conical Seamount, Papua New Guinea: Formation of smectite and metastable precursor phases. *Clays and Clay Minerals* 57: 725-741.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. & Le Bail, A. 2009. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* 42: 726-729.
- Gupta, A.K. y Fyfe, W.S. 1975. Leucite survival; the alteration to analcime. *Canadian Mineralogist* 13: 361-363.
- Hauser, N., Matteini, M., Omarini, R. y Pimentel, M. 2010. Constraints on metasomatized mantle under Central South America: evidence from Jurassic alkaline lamprophyre dykes from the Eastern Cordillera, NM Argentina. *Mineralogy and Petrology* 100: 153-184.
- Hay, R.L. 1978. Geologic occurrence of zeolites. En: Sand, L.B. y Mump-ton, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Pergamon Press, 135-143, New York.
- Jordan, T. y Allmendinger, R. 1986. The Sierras Pampeanas of Argentina: A modern analogue of Laramide deformation. *American Journal of Science* 286: 737-764.
- Klopprogge, J., Komarneni, S. y Amonette J. 1999. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals* 47 (5): 529-554.
- Konya, P. y Szakáll, S. 2011. Occurrence, composition and paragenesis of the zeolites and associated minerals in the alkaline basalt of a maar-type volcano at Haláp Hill, Balaton Highland, Hungary. *Mineralogical Magazine* 75: 2869-2885.
- Kousehlar, M., Weisenberger, T., Tutti, F. y Mirnejad, H. 2012. Fluid control on low-temperature mineral formation in volcanic rocks of Kahrizak, Iran. *Geofluids* 12: 295-311.
- Kuebler, K. 2013. A comparison of the iddingsite alteration products in two terrestrial basalts and the Allan Hills 77005 martian meteorite using

- Raman spectroscopy and electron microprobe analyses. *Journal of Geophysical Research: Planets* (118): 803-830.
- Kristmannsdottir, H. y Tomasson, J. 1978. Zeolite zones in geothermal areas of Iceland. En: Sand, L. B. and Mumpston, F. M. (eds.). *Natural zeolite, occurrence, properties and use: 277-284*, Oxford.
- Limarino, C.O., Page, S.M., Caselli, A., Net, L., Litvak, V., Pieters, P., Lyons P. y Gutiérrez, P. 2008. Hoja Geológica 3166-I, Chamental. Provincias de La Rioja y San Juan. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 257: 67 p. Buenos Aires.
- Lambías, E. 1999. Las rocas ígneas gondwánicas 1. El magmatismo Gondwánico durante el Paleozoico Superior - Triásico. En: Caminos, R. (ed.) *Geología Argentina*. Servicio Geológico Minero Argentino, Anales 29 (14): 349-376, Buenos Aires.
- Lambías, E. 2001. Complejos magmáticos triásicos al norte de los 40°S. En: Artabe, A., Morel, E. y Zamuner, A. (eds.), *El Sistema Triásico en la Argentina*. Fundación Museo de La Plata "Francisco Pascasio Moreno", 55-68, La Plata.
- Lambías, E., Leanza, H.A. y Carbone, O. 2007. Evolución tectono-magmática durante el Pérmico al Jurásico temprano en la Cordillera del Viento (37°05'S-37°15'S): nuevas evidencias geológicas y geoquímicas del inicio de la cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62 (2): 217-235.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R. y Zanettin, B. 1989. *A classification of igneous rocks and glossary of terms*. Blackwell, 193 p., Oxford.
- Lopez, M.G. 2019. Petrogénesis y marco geotectónico del magmatismo alcalino triásico en la Sierra de Valle Fértil, provincia de San Juan. Tesis doctoral, Universidad Nacional de San Juan (inédita), 159 p., San Juan.
- Lopez, M.G., Castro de Machuca, B., Gómez, R. y Palacio Balderramo, G. 2015. Contribution to the geochronology of the triassic magmatism in the western Sierras Pampeanas, province of San Juan, Argentina. VI Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, Boletim de Resumos; 51, Sao Paulo.
- Lopez, M.G., Castro de Machuca, B., Flores, D., Malisia, C., Fuentes, M.G. y Mulet, V. 2020. Petrografía y geoquímica de la Basanita El Retamo: nueva evidencia del magmatismo triásico en la sierra de Valle Fértil, provincia de San Juan. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 77 (2): 230-243.
- Luhr J. y Kyser, T. 1989. Primary igneous analcime: The Colima minettes. *American Mineralogist* 74: 216-223.
- Marescotti, P., Vanko, D.A. y Cabella, R. 2000. From oxidizing to reducing alteration: mineralogical variations in pillow basalts from the East Flank, Juan de Fuca Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 168: 119-136.
- Markússon, S.H. y Stefánsson, A. 2011. Geothermal surface alteration of basalts, Krýsuvk Iceland-alteration mineralogy, water chemistry and the effects of acid supply on the alteration process. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 206: 46-59.
- Mas, A., Guisseau, D., Patrier Mas, P., Beaufort, D., Genter, A., Sanjuan, B. y Girard, J.P. 2006. Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 158: 380-400.
- Mattioli, M., Cenni, M. y Passaglia, E. 2016. Secondary mineral assemblages as indicators of multistage alteration processes in basaltic lava flows: evidence from the Lessini Mountains, Veneto Volcanic Province, Northern Italy. *Periodico di Mineralogia* 85: 1-24.
- Mirré, J. 1976. Descripción Geológica de la Hoja 19e, Valle Fértil. Provincias de San Juan y La Rioja. Servicio Geológico Nacional, Boletín 147: 1-70, Buenos Aires.
- Montenegro, T. 2013. Las zeolitas de los basaltos del grupo volcánico Isla James Ross, en las proximidades de punta Santa Rita, Isla James Ross, Antártida. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 70 (4): 577-582.
- Moore, D. M. y Reynolds, R. C. 1989. *X Ray difraction and the identification Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, 332 p., New York.
- Mozetic, M.A. 1975. El Triásico de los aledaños al Valle del Río Bermejo, provincias de La Rioja y San Juan. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 175 p., Buenos Aires.
- Nedli, Z. y Tóth, T.M. 2007. Origin and geodynamic significance of Upper Cretaceous lamprophyres from the Villany Mts. (S. Hungary). *Mineralogy and Petrology* 90: 73-107.
- Neuhoff, P.S., Fridriksson T., Anorsson S. y Bird D.K. 1999. Porosity evolution and minerals paragenesis during low-grade metamorphism of basaltic lavas at Teigarhorn, eastern Iceland. *American Journal of Science* 299: 467-501.
- Odom, I.E., Fowden L., Barrer R. and Tinker P.B. 1984. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 311: 391-409.
- Ottens, B., Götze, J., Schuster, R., Krenn, K., Hauzenberger, C., Zsolt, B. and Vennemann, T. 2019. Exceptional Multi Stage Mineralization of Secondary Minerals in Cavities of Flood Basalts from the Deccan Volcanic Province, India. *Minerals* 9 (351): 1-41.
- Pankhurst, R.J., Rapela, C.W. and Fanning, C.M. 2000. Age and origin of coeval TTG, I- and S-type granites in the Famatinian belt of NW Argentina. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sciences* 91: 151-168.
- Phillips, W.J. 1973. Interpretation of crystalline spheroidal structures in igneous rocks. *Lithos* 6: 235-244.
- Philpotts, A.R. 1976. Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance. *American Journal of Science* 276: 1147-1177.
- Pytte, A.M. y Reynolds, R.C. 1989. The thermal transformation of smectite to illite. En: Naeser, N.D. y McCulloh, T.H. (eds.), *Thermal History of*

- Sedimentary Basins. Springer, 133-140, New York.
- Ramos, V., Jordan, T., Allmendinger, R.W, Mpodozis, C., Kay, S., Cortés, J.M. y Palma, M.A. 1986. Paleozoic terranes of the Central Argentine-Chilean Andes. *Tectonics* 5 (6): 855-880.
- Ramos, V., Cristallini, E.O. y Perez, D. 2002. The Pampean flat-slab of the Central Andes. *Journal of South American Earth Sciences* 15: 59-78.
- Ross, C.S. y Shannon, E.V. 1925. The origin, occurrence, composition, and physical properties of the mineral iddingsite. *Proceedings of the United States National museum* 67: 1-19.
- Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D. y Mas, A. 2003. Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Paraná Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences* 16: 423-444.
- Senderov, E. 1988. Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature. En: Kallo y H.S. Sherry (eds), *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*: 111-147, Budapest.
- Shelley, D. 1993. *Igneous and Metamorphic Rocks under the Microscope*. Chapman and Hall, 445 p. London.
- Sly, M. K.; Thind, A.; Mishra, R.; Flores, K. M. y Skemer, P. 2020. Low-temperature rheology of calcite. *Geophysical Journal International* 221: 129-141.
- Smith, R.E. 1967. Segregation vesicles in basaltic lava. *American Journal of Science* 265: 696-713.
- Toselli, A. J. 2010. *Elementos básicos de la petrología ígnea*. Instituto Superior de Correlación Geológica, 344 p., Tucumán.
- Uliana, M.A., Biddle, K.T. y Cerdan, J. 1989. Mesozoic extension and the formation of Argentine sedimentary basins. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 46: 599-614.
- Vichi, G., Stoppa, F. y Wall, F. 2005. The carbonate fraction in the carbonatitic Italian lamprophyres. *Lithos* 85:154-170.
- Vujovich, G., Chernicoff, C., Tchilinguirian, P., Godeas, M., Marín, G., Pezzutti, N., Sepúlveda, E., Lopez, H., Cardó, R. y Diaz, I. 2007. Hoja Geológica 3166-III, Chepes, provincias de La Rioja, San Juan y San Luis. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 251, 65 p. Buenos Aires.
- Walker, G.P.L. 1989. Spongy pahoehoe in Hawaii: a study of vesicle distribution patterns in basalts and their significance. *Bulletin of Volcanology* 51: 199-209.
- Weisenberger, T. y Bucher, K. 2011. Mass transfer and porosity evolution during low temperature water-rock interaction in gneisses of the Simano nappe: Arvigo, Val Calanca, Swiss Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 162: 61-81.
- Weisenberger, T. y Spürgin, S. 2009. Zeolites in alkaline rocks of the Kaiserstuhl volcanic complex, SW Germany - new microprobe investigation and their relationship to the host rock. *Geologica Belgica* 12: 75-91.
- Weisenberger, T. y Selbekk, R.S. 2008. Multistage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland. *International Journal of Earth Sciences* 98: 985-999.
- Whitney, D. y Evans, B. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95: 185-187.
- Winchester, J.A. y Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements: *Chemical Geology* 20: 325-343.
- Zeledón, L. 2004. Zeolitas del valle central de Costa Rica y sus alrededores. *Revista Geológica de América Central* 31: 67-80.