



Grosularia verde en skarns de reacción de las canteras San Antonio, Sierras de Córdoba, Argentina: Mineraloquímica y génesis

Javier ELORTEGUI PALACIOS^{1,2}, Raúl LIRA^{3,4}, María José ESPECHE^{3,4} y Michael John DORAIS⁵

¹Instituto de Geología y Minería, Universidad Nacional de Jujuy, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Argentina.

³Laboratorio de Microscopía Óptica y Microtermometría – Museo de Mineralogía y Geología “Dr. Alfred W. Stelzner”, FCEfYN-UNC, Córdoba, Argentina.

⁴Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

⁵Department of Geological Sciences, Brigham Young University, Provo, EEUU.

Email: javierep@idgym.unju.edu.ar

Editores invitados: Fernando Colombo y Manuel Demartis

Recibido: 4 de octubre de 2019

Aceptado: 30 de octubre de 2020

RESUMEN

En este trabajo se presenta la mineraloquímica y paragénesis de un granate verde claro (grosularia) que yace en mármoles de las canteras San Antonio, Valle de Punilla, Córdoba. En las muestras estudiadas se reconocen dos asociaciones minerales; una compuesta por calcita(1)-wollastonita(1)-clinopiroxeno±flúorapatita, representativa del metamorfismo regional de grado medio, y otra metasomática integrada por granate (Grt-1 y Grt-2)-wollastonita(2)-calcita(2)-cuarzo, representativa de un skarn de reacción. La paragénesis metasomática se superpone a la metamórfica regional en forma de bandas monominerales paralelas de espesores centimétricos asociadas a pequeños parches irregulares de escasos centímetros de calcita(2) y wollastonita(2) recristalizada y cuarzo residual en forma de vetillas. Los granates del skarn de reacción corresponden a un granate verde (Grt-1, ~ 97.5 a 99.5 % de grosularia molar) en agregados cristalinos dispuestos en bandas de hasta 2 cm, distante a ~ 1 cm de un granate marrón rojizo (Grt-2, ~ 91- 97.5 % de grosularia molar). El Grt-1 es levemente más rico en Al^{VI} y empobrecido hasta un ≈ 25 % en TiO₂; el Fe y Ti se incrementan paulatinamente en los perfiles analíticos desde Grt-1 hasta Grt-2. El contenido de hierro total como FeO aumenta en promedio desde 0.03 % en peso en Grt-1 hasta 1.2 % en peso en Grt-2, estando prácticamente ausente como Fe³⁺ en Grt-1. Análisis por ICP-MS revelan que los contenidos de los potenciales cromóforos Cr³⁺, Ni²⁺ y V³⁺ resultan despreciables. Los elementos de tierras raras presentan un perfil con una pendiente de distribución normal, levemente enriquecidas en tierras raras livianas, una marcada anomalía negativa de Eu y un incremento de Ho, Er y Tm. Comparado con valores representativos de un mármol regional, dicho perfil imita el del mármol protolítico pero enriquecido en tierras raras totales a excepción del La, que se encuentra deprimido. El color verde grosella (≈ verde manzana) se interpreta como debido a la reducida proporción de Fe²⁺ en el sitio dodecaédrico (X) del miembro extremo casi puro (> 98 % Gr). Los contrastes de color y de composición química entre ambos granates, separados entre sí < 1 cm, reflejan zonaciones composicionales propias de las variaciones del mármol durante el metamorfismo regional, evidenciando una muy baja relación fluido/roca ($W \ll R$) durante el proceso metasomático difusional. La presencia contrastada de granate verde y marrón a ~ 1 cm de distancia, responde a mecanismos de difusión a pequeña escala entre un mármol calcítico wollastonítico e intercalaciones de accesorios ferro-magnesianos.

Palabras clave: grosularia “verde grosella”, granate cálcico, skarn de reacción, química mineral, protolito zonado, Sierras Pampeanas.

ABSTRACT

Green grossular in reaction skarns of the San Antonio quarries, Córdoba Ranges, Argentina: Mineral chemistry and genesis.

This work presents mineral chemistry and paragenetic data on green grossular from marbles of the San Antonio quarry, Valle de Punilla, Córdoba. In the studied samples two mineral assemblages were recognized; one composed of calcite(1)-wollastonite(1)-clinopyroxene±fluorapatite, representative of medium grade regional metamorphism, and the second one, representative of a reaction skarn, composed of garnet (Grt-1 and Grt-2)-wollastonite(2)-calcite(2)-quartz. The metasomatic assemblage overprints the regional metamorphic association as centimeter-sized single mineral bands associated to a few square millimetres sized irregular patches of scarce recrystallized calcite(2) and wollastonite(2), and residual quartz veinlets. Reaction skarn garnet occurs as green garnet (Grt-1, ~ 98 to 99.5 % molar grossular) in ~ 2 cm thick banded polygranular crystalline aggregates, narrowly distant from reddish brown garnet (Grt-2, ~ 91- 97.5% molar grossular). Grt-1 is slightly richer in Al^{IV} and depleted in TiO₂ (≅ 25 %); in analytical profiles, Fe and Ti gradually increase from Grt-1 to Grt-2. The total Fe content as FeO increases in average from 0.03 wt. % in Grt-1 to 1.2 wt. % in Grt-2, being Fe³⁺ practically absent in Grt-1. ICP-MS analyses yielded negligible contents of potential chromophorous cations such as Cr³⁺, Ni²⁺ and V³⁺. The chondrite-normalized rare earth elements (REE) show a normal distribution pattern, slightly enriched in light REE, with a notorious negative Eu anomaly and an increase of Ho, Er and Tm. Compared with representative values of a regional marble, such pattern mimics the marble pattern though enriched in total REE, with the exception of La, which is diminished. The “gooseberry green” color of grossular (≅ apple green) is interpreted as the result of the reduced content of Fe²⁺ in the dodecahedral X-site of practically pure grossular end member (> 98 % molar). Contrasting color and chemical compositions between both garnet types, separated each other by no more than 1 cm, likely reflect the compositional variations of marble, after a very low fluid/rock ratio ($W \ll R$) during diffusional metasomatic processes. The contrasting presence of green and brown garnet at less than 1 cm of separation distance is the response to small-scale diffusional mechanisms between a wollastonite-bearing calcitic marble and layers of Fe-Mg-bearing accessories.

Keywords: “gooseberry green” grossular, calcic garnet, reaction skarn, mineral chemistry, zoned protolith, Sierras Pampeanas.

INTRODUCCIÓN

Los granates constituyen un extenso supergrupo mineral característico de paragénesis metamórficas y metasomáticas, aunque también son encontrados en ciertas rocas ígneas (i.e., granitoides peraluminosos) y como fase detrítica pesada en sedimentos. Las especies del grupo de granate ($X_3Y_2Z_3O_{12}$, Grew et al. 2013) son silicatos con iones divalentes (X= Fe, Ca, Mg y Mn), trivalentes (Y= Al, Fe, Mn, Cr, V, Y) y tetravalentes (Y= Ti⁴⁺; Z= Si⁴⁺).

En los granates operan distintos tipos de sustituciones; particularmente en grosularia (fórmula ideal $X_3Y_2Z_3O_{12}$, donde X= Ca e Y= Al), el Ca²⁺ puede ser sustituido minoritariamente por Fe²⁺, Mn²⁺ o Mg²⁺ y el Al³⁺ puede ser reemplazado por Fe³⁺, Cr³⁺, Ti³⁺ y V³⁺ (Simmons et al. 1993), tal el caso de Al por Cr que genera una grosularia cromífera de color verdoso (Dunn 1978) en granates de Canadá. Los granates que presentan vacancias (□) en su sitio tetraédrico (Z) y oxidrilos en el sitio φ son denominados “hidrogranates”, un término informal usado para cualquier granate que contiene OH⁻ incorporado por la sustitución doble $4H + {}^z\Box \rightarrow \Box + {}^zSi$. Contenidos significativos de OH⁻ por esta sustitución se dan generalmente en granates en donde el sitio X está ocupado por Ca. Un ejemplo de este tipo de sustitución en las Sierras de Córdoba, ha sido el publicado por Ametrano y Botto (1996), quienes realizaron

un completo estudio mineralógico sobre un “hidrogranate” cálcico procedente de la Sierra de Altautina, en un ambiente geológico de características similares a la del mineral aquí estudiado.

La grosularia es un mineral relativamente común y de amplia difusión en skarns, y skarns de reacción, del basamento de las sierras de Córdoba. Ha sido citado por formar parte de los skarns en asociación con epidoto, wollastonita, vesubianita, diópsido y otras especies, con colores entre amarillentos y rojos pardos traslúcidos (Angelelli et al. 1983).

El color de los granates, extremadamente variable, es principalmente controlado por la presencia, cantidad y estados de oxidación del Fe, Ti, Mn, Cr y V en su composición química, siendo citados: amarillo, verde, rojo, anaranjado, castaño rojizo o amarillento, incoloro, blanco, gris, negro, rosado y púrpura (Deer et al. 1992, Fritsch y Rossman 1993, Modreski 1993). También se ha descrito en Madagascar un granate de la serie piropo-spessartina y menor porcentaje de almandino y grosularia, con hasta un 1 % de V, que cambia de color azul verdoso con luz natural, a púrpura con luz incandescente (Schmetzer y Bernhardt 1999). Algunas de las muestras más exquisitas del planeta de cristales de andradita verde (variedad demantoide) formadas en skarns, provienen del norte de Madagascar (Pezzotta 2010). Adamo et al. (2011) atribuyen el color verde de algunas andraditas de calidad gemológica al contenido de Fe³⁺ en ausencia de V³⁺. En el

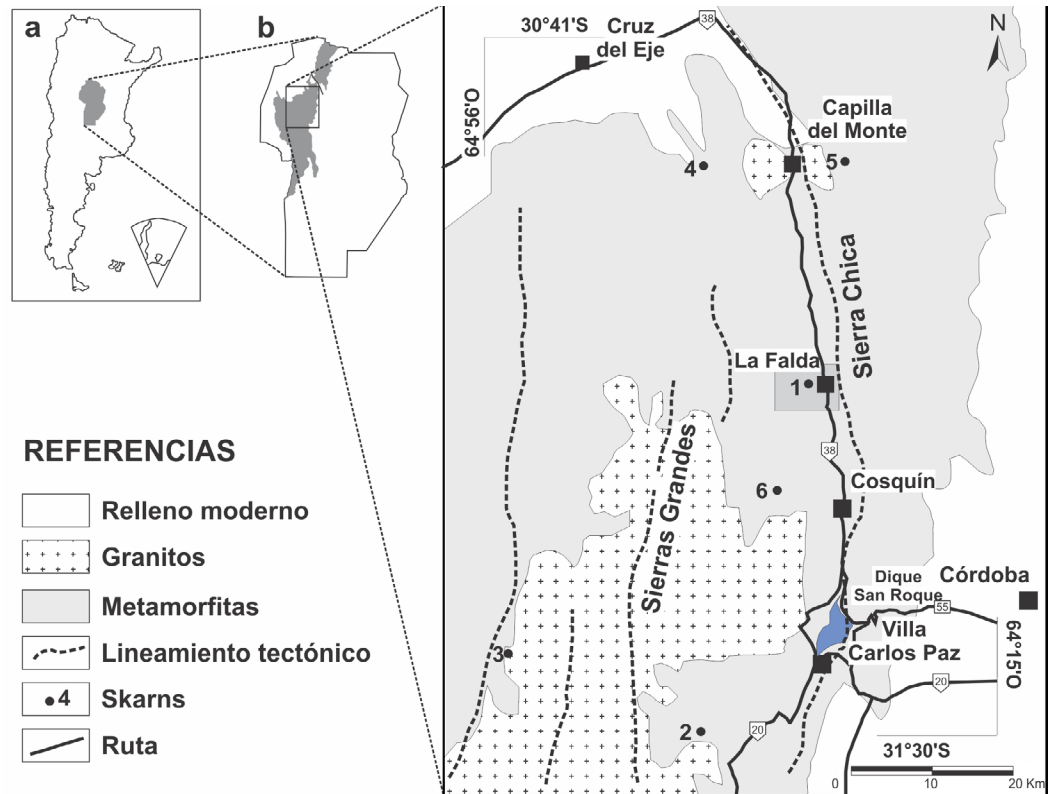


Figura 1. Mapa de ubicación general y ubicación del área donde se halló el material de estudio en relación a otros skarns citados en el texto y usados para comparación (1- Skarn La Falda, 2- Skarn Copina, 3- Skarn Cañada del Puerto, 4- Skarn San Marcos, 5- Casa La Plata, 6- Los Guindos). El rectángulo grisáceo corresponde a la ubicación del área representada en la figura 2.

caso de la grosularia el color está mayormente determinado por los contenidos de Fe^{3+} , V^{3+} y Cr^{3+} , con variedades desde incolora, amarilla, rojiza, rosa a amarillenta verdosa y verde esmeralda oscura. Según Simmons et al. (1993), el Fe^{3+} es el responsable del rango de colores de amarillos, anaranjados hasta pardo rojizos (conocidos como hessonitas) y el V^{3+} y Cr^{3+} los responsables de los tintes amarillo pálido-verde a verde esmeralda oscuro (conocidos como tsavoritas). Una grosularia rojo frambuesa (*raspberry-red*) proveniente de Sierra de Cruces, México, debe su color a la presencia de Mn^{3+} (Geiger et al. 1999). Otras variedades de grosularias según sus colores son rosolita o xalostocita (rosa traslúcido a opaco) y grosularia crómica (verde claro), aunque lo curioso es que debe su nombre grosularia al parecido del color verde claro del extremo puro con los frutos de grosella (grosella espinosa europea, *Ribes uva-crispa* o *Ribes grosularia*, en Martínez Strong et al. 1955, p. 239). Klein y Hurlbut Jr. (2001, p. 503) igualmente hacen referencia a la etimología de la misma: “su nombre proviene del nombre científico de la grosella” (Familia Grossulariaceae) “refiriéndose al color verde claro de la grosularia pura”.

En las sierras de Córdoba la grosularia ha sido tradicionalmente descrita con un color marrón caramelo en varias localidades (Beder 1922, Angelelli et al. 1983, Brodtkorb y Gay 1994). En las canteras San Antonio, en cercanías de Valle Hermoso (Fig. 1), provincia de Córdoba, la grosularia verde

clara con un tenue tinte amarillento ha sido hallada en forma de bandas o lentes irregulares de espesores milimétricos hasta casi 2 centímetros. Estas bandas se encuentran alojadas en los mármoles cámbricos. También ha sido encontrado en el interior de la Cueva de la Leona (Fig. 2), también en Valle Hermoso, y en una de las canteras de la zona de Piedras Grandes (Fig. 2).

El principal objetivo de esta contribución es comprender los factores que controlaron la formación de bandas de grosularia verde, distanciadas por < 1 cm de bandas de grosularia “común” marrón rojiza, e investigar las causas de su particular coloración.

GEOLOGÍA DE LA REGIÓN

La región está enmarcada dentro de la geología de las Sierras Pampeanas Orientales. Ésta se caracteriza por rocas cristalinas que conforman un basamento cuya edad de sedimentación está acotada al Ediacariano superior (~ 560-541 Ma, U/Pb SHRIMP y TIMS en circón) y el primer evento metamórfico está limitado entre ~ 553-541 Ma (U/Pb, Pb/Th y Pb/Pb SHRIMP y TIMS en circón, monacita y titanita; Drobe et al. 2011, Escayola et al. 2007, 2011, Baldo et al. 2014).

Las canteras San Antonio, lugar de hallazgo del granate verde estudiado, forman parte junto a las canteras de Piedras

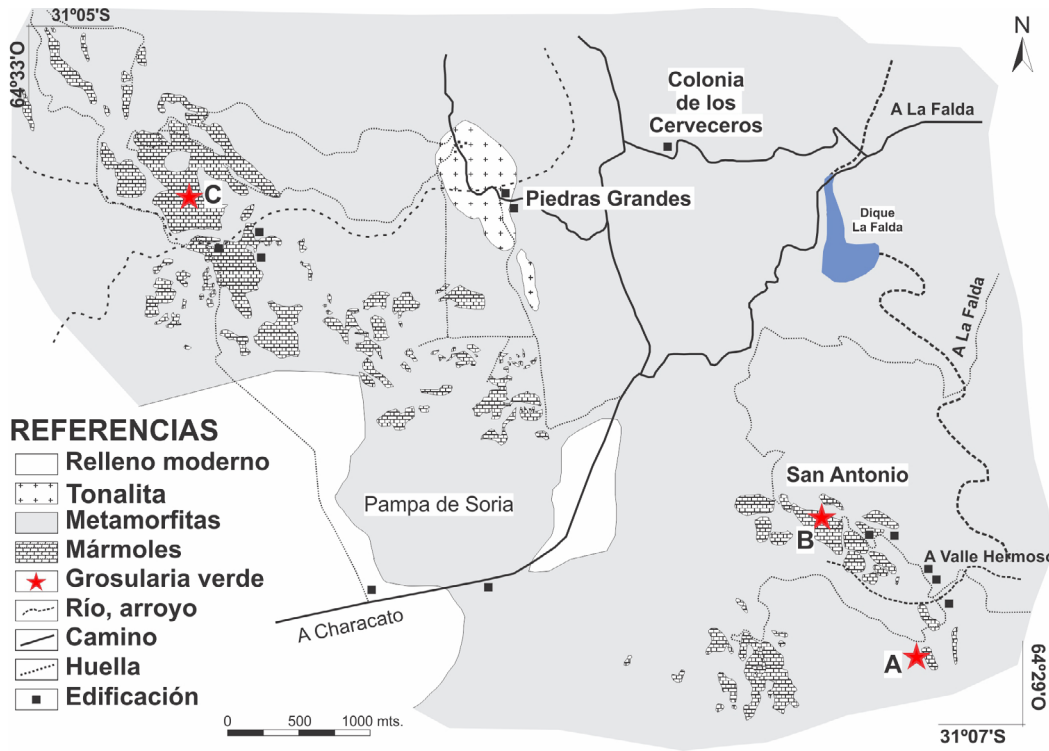


Figura 2. Mapa geológico del distrito San Antonio-Piedras Grandes donde se ubican, aproximadamente, los lugares de hallazgo del material de estudio; A- Cueva de La Leona, B- Cantera 6, San Antonio, C- Piedras Grandes. El área representada corresponde al rectángulo grisáceo de la figura 1.

Grandes de un importante distrito minero de mármoles calco-dolomíticos que según Murra et al. (2016) se encuentran dentro de la Serie metasedimentaria Sierras de Córdoba (Fig. 1). El mismo integra el bloque este del Complejo metamórfico La Falda (Bonalmi et al. 1998), bloque compuesto por intercalaciones de gneises sillimaníticos y biotítico-granatíferos que en conjunto definen la unidad formacional denominada Gneis Capilla de Olaen (Bonalmi et al. 1998). En esta unidad son relativamente abundantes los mármoles muy cálcicos que presentan variaciones a tipos muy silíceos (Sfragulla et al. 1999, Bonalmi et al. 2014), los cuales se hallan intercalados con esquistos micáceos y con anfibolitas con los que producen skarns de reacción en el sentido de Meinert (1992) y Meinert et al. (2005). Estos mármoles son frecuentemente intruídos por diques pegmatíticos y aplíticos; como producto de la interacción entre estos diques y sus fluidos asociados se han producido fenómenos metasomáticos responsables de la generación de una atractiva diversidad de minerales (Beder 1922, Angelelli et al. 1983, Franchini et al. 1999, Brodtkorb y Gay 1994) que por años han brindado a estudiosos y coleccionistas las canteras San Antonio y las de la vecina Pampa de Olaen.

Los mármoles y gneises están intruídos por cuerpos tonalíticos ordovícicos de distintas dimensiones, y algunos kilómetros al noroeste afloran rocas intrusivas de composición granodiorítica a tonalítica cortados por pequeños cuer-

pos aplíticos y pegmatíticos que en su conjunto se denominan “Tonalita Piedra Grande” (Pastore 1932, Gómez 1983, D’Eramo et al. 2014). El afloramiento más representativo de la Tonalita Piedra Grande, es un plutón de 1200 m por 500 m aproximadamente (Pastore 1932) y se halla a 4 km, hacia el N-NO, de las canteras San Antonio. Para ese intrusivo se ha obtenido una edad mínima K-Ar en biotita de 377 ± 15 Ma (Linares y González 1990), edad que lo vincularía al magmatismo achaliano (Sims et al. 1998). Sin embargo, D’Eramo et al. (2014) interpretan que esta edad corresponde a una edad de enfriamiento del plutón. A pesar de la falta de dataciones precisas sobre la cristalización del intrusivo, estos autores incluyen a este cuerpo dentro del magmatismo ordovícico en base a criterios deformacionales y semejanzas mineralógicas y petrográficas (i.e., Tonalita Cuesta de Los Romeros o Tonalita Paso del Carmen; D’Eramo et al. 2014).

Dentro del conjunto “Piedras Grandes”, se reconocen diversos afloramientos de diques pegmatíticos y aplíticos que intruyen a las metamorfitas regionales generando pequeños cuerpos de skarns estériles (Franchini et al. 1999 y referencias allí citadas).

ANTECEDENTES

El granate es un mineral común en el basamento de las

Sierras Pampeanas y se lo encuentra ya sea como mineral accesorio en los esquistos y gneises, granitos, pegmatitas y aplitas, o como producto de reacciones metasomáticas en skarns, y skarns de reacción (Lira y Colombo 2014 y referencias allí citadas).

Existen estudios referidos a skarns s.l. de la provincia de Córdoba (Fig. 1) y las canteras San Antonio en particular. En el estudio del yacimiento de helvina de Casa La Plata, ladera oriental del Cerro Uritorco en Capilla del Monte, Fischer (1925) analiza y describe un granate rojo-parduzco para el que realizó análisis químicos. El cálculo de la fórmula estructural a partir de los análisis publicados corresponde con un 61 % de grosularia, 10 % de andradita, 7 % de almandino y 22 % de spessartina (en base a 12 O). Franchini et al. (1998a, b, 1999) y Franchini y Lira (1998) estudian los skarns Copina, Cañada del Puerto, y San Marcos Sierra y La Falda. Allí presentan información tal como las zonaciones mineralógicas, datos microtermométricos de temperatura y salinidad y datos químicos de los minerales presentes, entre ellos de los granates. Lira y Gay (1999) publican datos químicos de granate asociado a clinzoisita rosada (algunos provenientes de las canteras San Antonio), al cual describen como rico en grosularia - andradita y con una composición cuyos extremos se sitúan entre estos valores: $\text{Grs}_{47.4-52.8} \text{Adr}_{38.2-44.4} \text{Alm}_{4.3-4.7} \text{Sps}_{3.4-3.6} \text{Prp}_{0.5-0.6}$. Ocampo y Lira (2002) describen el hallazgo de andradita verde en el cerro Los Nonos, en un ambiente geológico particular, relacionado a procesos de albitización; determinan que el contenido de Cr_2O_3 (desde 0.9 hasta 1.5 %) permite clasificarla como demantoide (variedad cromífera de andradita).

Los primeros informes para la zona del hallazgo de grosu-

laria verde son de tipo técnico/económico tendientes a calificar la calidad de los bancos calcáreos y a cuantificar sus reservas (Ramé 1983, Sfragulla et al. 1999, Bonalumi et al. 2014 y referencias allí citadas). Los estudios de tipo mineralógico fueron iniciados por Beder, quien caminó las canteras San Antonio dejando luego lo que probablemente serían los primeros estudios geológicos y petrográficos de las mismas (Beder 1913, 1922). Para las canteras San Antonio, Olsacher (1938) cita la presencia de un granate desarrollado en el contacto de filones aplíticos con una “caliza cristalino-granulosa” y que probablemente fuera grosularia; la describe como “de color amarillento que a veces es más oscuro” (Olsacher 1938).

YACENCIA, DESCRIPCIÓN Y ASOCIACIÓN DEL GRANATE VERDE

Se trata de un mineral que aparece en forma de bandas milimétricas a centimétricas alojadas en los mármoles de la cantera 6 de San Antonio. Estas bandas, de desarrollo local, son marcadamente irregulares, y alcanzan un máximo de 2 cm de espesor. Macroscópicamente se reconoce como un mineral de color verde manzana claro, por zonas traslúcido y está asociado a grosularia marrón, wollastonita (Wo-2) de hábito fibroso radial, calcita (Cal-2) recristalizada en parches irregulares y cuarzo (Qtz) en vetillas paralelas al bandeado del granate. También se reconocen cristales prismáticos de wollastonita (Wo-1) que, al igual que la apatita y el clinopiroxeno, son accesorios frecuentes de estos mármoles, producto del metamorfismo regional.

El mármol es de color celeste intenso (color que se pierde con la exposición a la luz solar) a blanco. La asociación mineral observada en el mármol está compuesta por calcita(1), wollastonita(1), clinopiroxeno y apatita. La apatita se encuentra como mineral accesorio, en cristales de hábito ovoidal limitados por numerosas caras cristalinas de color azul menores que 1 mm y el clinopiroxeno (serie diópsido-hedenbergita) en cristales verdosos también inferiores a 1 mm. Estos cristales de apatita azul han sido previamente descriptos por Beder (1922) también para estas canteras y por Del Blanco y Ametrano (2006) para los vecinos skarns de Los Guindos, Pampa de Olaen. También se observa la presencia de Wo-1, blanca traslúcida, de hábito prismático fibroso, más gruesa que Wo-2 y que resalta cuando se desarrolla sobre el mármol azul-celeste.

Bajo lupa el granate se distingue por su color verde claro heterogéneo (Fig. 3), granular (de hasta un par de milímetros de diámetro), en otros casos es un material vítreo y traslúcido

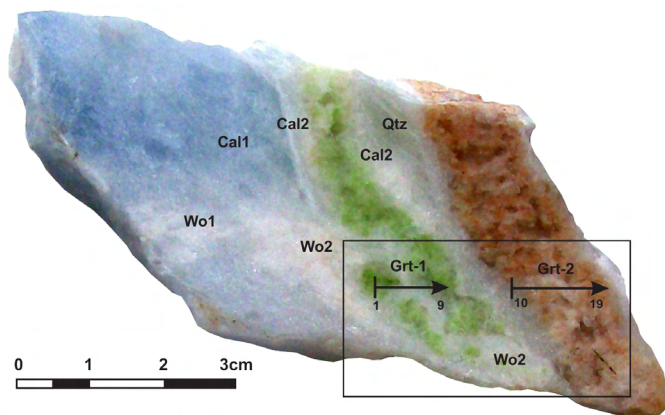


Figura 3. Fragmento cortado y pulido del material estudiado, procedente del sitio “B- Cantera 6, San Antonio” de la figura 2. En la misma se marcó la situación aproximada del área analizada con microsonda electrónica. Abreviaciones según Kretz (1983): Wo= wollastonita, Grt= granate, Cal= calcita, Qtz= cuarzo. Los números que acompañan a las abreviaturas indican, en orden temporal, distintas generaciones de la misma especie observadas en sección delgada.

donde el color verde se hace más intenso llegando en esos cristales a tener tal grado de transparencia y color que harían de ellos, si las dimensiones fuesen adecuadas, un material con propiedades gemológicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Sobre una sección delgada que posee granate en sus dos colores: verde y marrón (Fig. 3), se realizaron microanálisis con una microsonda electrónica Cameca SX-50 en el *Department of Geology, Brigham Young University*, Provo, Utah, EEUU.

Las condiciones operativas de la microsonda fueron: aceleración de voltaje, 15 kV; corriente, 20 nA y diámetro del haz incidente de 1 a 2 μm . Se utilizaron patrones de estandarización naturales y los datos microanalíticos fueron reducidos mediante los factores de corrección de Pouchou y Pichoir (1985). El cálculo del Fe_2O_3 se realizó siguiendo a Droop (1987).

También se realizó un análisis de elementos traza sobre material purificado por selección manual (*hand-picking*). Para ello se separó bajo lupa estereoscópica material tamizado en mallas ASTM #35 y #40. La muestra fue analizada en los laboratorios de *Actlabs*, Canadá. El método utilizado (*Ultratrace 4*) consistió en la digestión de la muestra con HF, HClO_4 , HNO_3 y HCl, la que luego fue analizada con ICP/MS, método que posee los mejores límites de detección, para los potenciales cromóforos de interés: níquel (0.5 ppm), cromo (0.5 ppm) y vanadio (1 ppm).

DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA

Al microscopio se pueden observar dos zonas con granate dominante que corresponden a los dos granates analizados: Grt-1 y Grt-2 (verde y marrón, respectivamente; Fig. 3). Se trata de dos bandas irregulares rodeadas por un borde de calcita de grano fino recristalizada (Cal-2) y separados por una vetilla de cuarzo (Qtz) paralela al bandeo del granate. En ambas bandas el granate es completamente isótropo.

La descripción de la sección delgada analizada, según un perfil que toma los dos granates (Fig. 3), comienza con una zona con wollastonita (Wo-2) y calcita espática (Cal-1) intercrecidas con el granate verde (Grt-1). En partes aparece en contacto cuarzo (Qtz) fino granular de relleno que por zonas presenta extinción ondulosa. Continúa luego Grt-1 (puntos analíticos 1 a 9, cuadro 1) y ya fuera del granate verde nuevamente se observa un pequeño borde de calcita de grano fino recristalizada (Cal-2) que abruptamente pasa a Cal-1. Por

zonas hay pequeñas fracturas donde hay recristalización de calcita en Cal-2 hasta alcanzar la segunda banda de granate (Grt-2). Aquí hay un nuevo contacto de calcita fina recristalizada (Cal-2) que pasa a calcita espática (Cal-1). Incluidos en esta zona se observan pequeños granos de un clinopiroxeno de la serie dióxido-hedenbergita (no analizados). Seguidamente aparece la segunda banda del granate Grt-2 de color marrón clásico (puntos analíticos 10 a 19, Cuadro 1).

RESULTADOS ANALÍTICOS

Microsonda de electrones

Los análisis se realizaron en dos perfiles sobre las dos bandas de granate (Fig. 3): Grt-1 de color verde manzana, y Grt-2 color marrón.

Los datos microanalíticos indican que en los dos casos se trata de grosularia (Cuadro 1); sin embargo, el Grt-1 de color verde corresponde, con un ≈ 98 a 99.5 % de moles de grosularia (Grs), al extremo casi puro de la serie ($\text{Grs}_{99.55-97.52}\text{Alm}_{1.74-0.01}\text{Prp}_{0.51-0.27}\text{Sps}_{0.31-0.00}\text{Adr}_{0.10-0.00}\text{Uv}_{0.09-0.00}$, $n = 9$). En cambio, el perfil microanalítico realizado en la muestra Grt-2 (color tradicional de los granates de las canteras San Antonio y otros afloramientos serranos) arroja valores molares porcentuales de grosularia menores, dentro del rango ≈ 91 a 97.5 % ($\text{Grs}_{97.41-90.88}\text{Alm}_{3.20-1.54}\text{Prp}_{0.68-0.21}\text{Sps}_{0.90-0.30}\text{Adr}_{6.10-0.06}\text{Uv}_{0.09-0.00}$, $n = 11$).

Los análisis 1 al 6 inclusive (Grt-1, granate verde) arrojan los mayores contenidos de grosularia (~ 99 %) para el Grt-1, en cambio los análisis 7 y 9, hacia la zona de contacto con Cal-2 y Grt-2, poseen menores contenidos de grosularia (97.77 %). El contenido molar de grosularia del Grt-1 se mantiene constante en el interior de las bandas disminuyendo hacia el borde.

Comparando valores, el granate verde (Grt-1) es ≈ 1 % más rico en Al_2O_3 y ≈ 75 % más pobre en TiO_2 , con un leve aumento de este último en el borde cercano a Grt-2 (análisis 7 y 9; análisis 8 eliminado por bajo cierre). Respecto al contenido de hierro total (expresado como FeO), su contenido aumenta desde Grt-1 a Grt-2, variando en promedio de 0.03 a 1.1 % en peso, respectivamente; es prácticamente nula la presencia de Fe^{3+} en Grt-1. Si bien los registros analíticos de Grt-1 y Grt-2 (Fig. 4a) se solapan parcialmente, al usar valores molares promediados (Fig. 4b) se observa claramente que las dos variedades de granate aquí estudiadas corresponden a los miembros más ricos en grosularia (99.02 y 94.10 % para Grt-1 y Grt-2). Además, al comparar los contenidos molares promediados de los granates subcálcicos (*piralspita*) y andra-

Cuadro 1. Datos microanalíticos de los granates estudiados procedentes de las Canteras de San Antonio (Valle Hermoso, Córdoba). Número de cationes sobre la base de 24 O.

Muestra	Grt(1) (Grosularia verde)									Grt(2) (Grosularia marrón)													
	Punto	1	2	3	4	5	6	7	9	Promedio	Punto	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	Promedio	
SiO ₂	39.46	39.69	39.73	39.71	39.55	39.81	39.67	39.61	39.65	39.40	39.21	39.74	39.69	39.50	39.42	39.46	39.58	39.37	39.50	39.49			
TiO ₂	0.11	0.01	0.07	0.04	0.00	0.16	0.75	0.85	0.25	1.58	1.39	0.76	0.89	1.06	1.11	1.17	0.91	0.91	0.92	1.07			
Al ₂ O ₃	23.10	23.38	23.44	23.44	23.52	23.32	22.94	22.92	23.26	21.93	21.82	22.92	22.47	21.22	21.91	21.99	21.94	22.41	22.46	22.11			
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.06	0.01	0.14	0.13	0.04	0.04	0.33	0.10	0.06	0.11	0.06	0.05	0.11			
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	1.26	0.00	0.60	2.00	1.14	1.11	1.12	0.47	0.54	0.95			
FeO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.01	0.15	0.03	0.03	0.44	0.39	0.16	0.17	0.15	0.15	0.34	0.32	0.19	0.17	0.25			
MnO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01			
MgO	0.07	0.11	0.11	0.14	0.13	0.10	0.10	0.08	0.10	0.12	0.17	0.19	0.06	0.12	0.14	0.11	0.09	0.09	0.07	0.12			
CaO	37.89	37.74	38.01	37.98	37.95	38.07	37.35	37.50	37.81	36.76	36.73	37.53	37.59	37.04	36.95	36.90	36.97	37.33	37.56	37.14			
Total	100.63	100.94	101.36	101.36	101.19	101.50	101.01	101.05	101.13	101.60	101.11	101.32	101.51	101.46	100.91	101.16	101.04	100.82	101.29	101.22			
Si	5.813	5.839	5.810	5.803	5.781	5.822	5.899	5.886	5.831	5.870	5.865	5.878	5.888	5.901	5.898	5.893	5.915	5.875	5.862	5.885			
Al ^{IV}	0.187	0.161	0.190	0.197	0.219	0.178	0.101	0.114	0.169	0.130	0.135	0.122	0.112	0.099	0.102	0.107	0.085	0.125	0.138	0.115			
Al ^{VI}	3.823	3.892	3.849	3.841	3.832	3.841	3.920	3.900	3.862	3.719	3.712	3.873	3.817	3.638	3.762	3.762	3.779	3.816	3.790	3.767			
Cr	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.007	0.002	0.016	0.015	0.004	0.005	0.039	0.012	0.008	0.013	0.007	0.005	0.012			
Fe ³⁺	0.169	0.135	0.163	0.173	0.196	0.151	0.007	0.010	0.126	0.042	0.094	0.047	0.090	0.182	0.077	0.074	0.090	0.087	0.108	0.089			
Ti	0.013	0.001	0.007	0.004	0.000	0.018	0.084	0.095	0.028	0.177	0.156	0.084	0.099	0.119	0.125	0.132	0.102	0.102	0.103	0.120			
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.001	0.153	0.097	0.000	0.000	0.061	0.069	0.094	0.076	0.000	0.000	0.055			
Mg	0.016	0.024	0.025	0.030	0.028	0.021	0.021	0.017	0.023	0.026	0.038	0.041	0.013	0.027	0.031	0.025	0.021	0.020	0.016	0.026			
Ca	5.979	5.948	5.956	5.947	5.944	5.966	5.950	5.970	5.958	5.867	5.887	5.949	5.975	5.928	5.924	5.904	5.920	5.968	5.974	5.930			
Mn	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.001			
Total	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000			
Uv	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.06	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0.05	0.00	0.00	0.07	0.02			
Adr	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.09	0.10	0.02	3.64	3.69	0.06	1.72	6.10	3.32	3.17	3.29	1.39	1.54	2.79			
Grs	99.50	99.55	99.46	99.32	99.43	99.23	97.72	97.82	99.00	91.82	92.06	97.41	95.91	90.88	93.59	93.27	93.86	96.05	95.90	94.07			
Pip	0.27	0.40	0.41	0.51	0.47	0.35	0.35	0.28	0.38	0.43	0.61	0.68	0.21	0.45	0.50	0.41	0.34	0.33	0.26	0.42			
Sps	0.00	0.04	0.00	0.00	0.10	0.02	0.31	0.06	0.07	0.90	0.80	0.32	0.34	0.32	0.30	0.71	0.66	0.38	0.35	0.51			
Alm	0.23	0.01	0.13	0.08	0.01	0.33	1.54	1.74	0.51	3.20	2.83	1.54	1.80	2.17	2.28	2.39	1.86	1.85	1.87	2.18			
FeO _{Total}	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.01	0.15	0.03	0.03	1.56	1.53	0.16	0.71	1.95	1.17	1.34	1.32	0.61	0.65	1.10			

Uv=uvavovita Adr=andradita Grs=grosularia Pip=piropo Sps=spessartina Alm=almandino

ditada, surgen notables diferencias entre ambas variedades coloreadas de granate, aumentando de ≈ 0.95 a 3.1 % molar de granates subcálcicos y de ≈ 0.02 a 2.8 % molar de andradita de Grt-1 a Grt-2, respectivamente (Fig. 4b).

Geoquímica

Considerando que la bibliografía reporta la existencia de

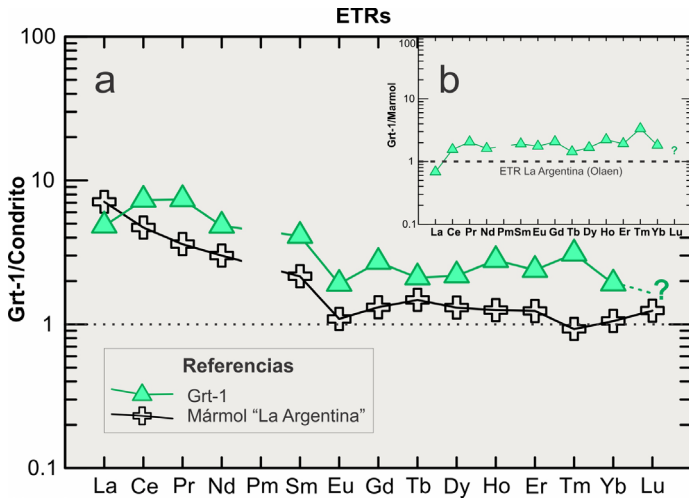


Figura 4. Diagrama de tierras raras normalizadas a condrito (Boynton 1984) del granate verde (Grt-1; triángulos verdes) y del mármol de la cantera La Argentina (cruces con relleno blanco; Espeche com. pers). Inserto: Diagrama de ETR del granate verde normalizado al mármol de La Argentina (ver texto para su interpretación).

grosularia de coloración verde con cromóforos específicos tales como Cr y V (Dunn 1978, Mazurak y Czaja 1996) se efectuó un análisis químico de elementos traza en el Grt-1 (Cuadro 2) incluyendo los posibles cromóforos citados y Ni. Se detectaron contenidos muy bajos de estos elementos: 1.1 ppm de Cr, 6 ppm de V y 3.3 ppm de Ni. Otros valores que podrían considerarse anómalos son Zn, Sr y Ga.

También se analizaron las tierras raras (ETR), que fueron normalizadas a condrito (Boynton 1984). Se encontraron enriquecimientos de entre 1 y 7 veces el valor condritico de referencia (Fig. 5). Los resultados del cuadro 2, graficados en la figura 5, señalan un perfil en el que las tierras raras livianas (ETRL) están enriquecidas respecto a las pesadas (ETRP). Las relaciones La/Yb (3.75) y Gd/Yb (1.75) confirman dicha tendencia. El La, con un valor normalizado similar al Sm, se aparta de la tendencia, indicando una anomalía negativa respecto al patrón esperado considerando los restantes elementos. El Eu presenta una marcada anomalía negativa ($Eu/Eu^* = 0.57$). Dentro de los ETRP, los elementos Ho, Er y Tm presentan un leve enriquecimiento. El Lu fue analizado pero reportado bajo el límite de detección ($LD = 0.1$ ppm). La relación $ETRL > ETRP$ responde a un perfil de abundancia normal (Goldschmidt 1937).

El granate aquí estudiado (Grt-1, ~ 98 to 99.5 % de gro-

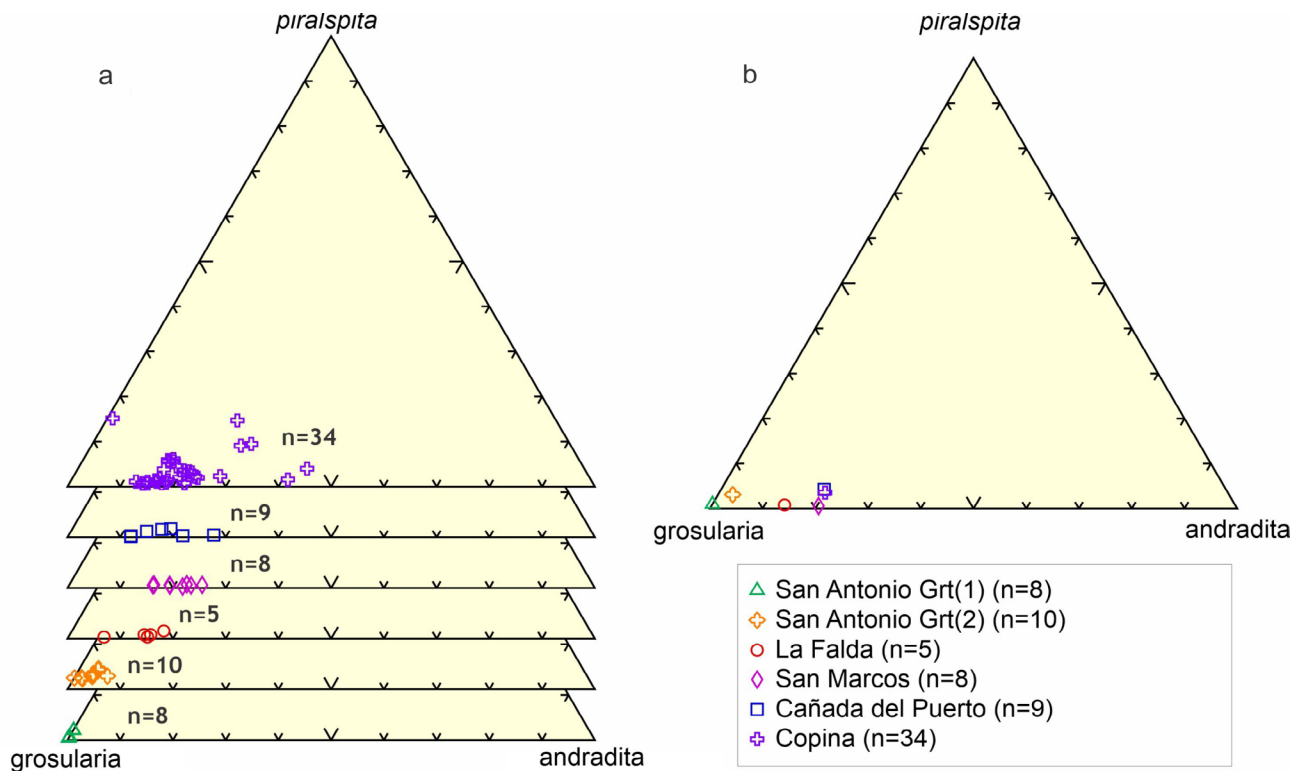


Figura 5. a) Clasificación química de los granates estudiados y comparación con otros granates de la región reportados por Franchini et al. (1998a, b, 1999). “n” indica la cantidad de puntos analizados representativos de cada granate; b) Puntos representativos de los valores promediados presentados en la figura 5a. Granates subcálcicos, piralispita= piropo + almandino + spessartina.

sularia) presenta perfiles y rangos de enriquecimiento totalmente disímiles a otros granates de la bibliografía que sí evidencian marcado fraccionamiento de ETR (Grauch 1989, Bocchio et al. 2010). La literatura presenta escasos perfiles similares; a modo de ejemplo, tan solo una zonación de un granate de un skarn de Escocia (Smith et al. 2004) y un borde de un granate de composición oscilatoria también en un skarn de un depósito polimetálico (Fei et al. 2019).

La comparación del perfil de ETR del Grt-1, con un mármol representativo de Pampa de Olaen (Cantera la Argentina Espeche, com. pers.) muestra un llamativo paralelismo en ambos perfiles, con la única excepción del La, el cual se encuentra deprimido en el granate respecto al mármol (Fig. 5).

Durante el metamorfismo, considerando un sistema cerrado, los ETR no se verán afectados (Grauch 1989), y en los procesos de hidrotermalismo y de interacción fluido roca, para que haya una sustancial modificación de los ETR deberá haber una relación $W/R \gg 1$ (sistema dominado por fluido, Bau 1991). En el skarn estudiado las reacciones responsables de las nuevas paragénesis han sido controladas por los protolitos con limitada actividad fluida.

Este comportamiento plantea considerar al mármol como fuente del particular patrón de REE observadas en el granate bajo estudio. La normalización respecto a los valores del mármol visualiza que, a excepción del La, todos los restantes elementos poseen un comportamiento compatible ($Grs / \text{Mármol} \geq 1$) y que se genera un patrón positivo, o de enriquecimiento, en el que el granate fraccionaría todos los elementos analizados desde Ce a Yb (Fig. 5 inserto).

Causas del color

Los contenidos extremadamente bajos de los potenciales cationes cromóforos (Cr, V) detectados por ICP-MS (Cuadro 2), son órdenes de magnitud inferiores a los valores dados por la bibliografía para grosularias verdes; la variedad tsavorita según la intensidad del verde tiene ~1000 ppm de V (para el color verde pálido) y hasta 10500 ppm de Cr (para el color verde brillante), y ciertas grosularias verdes crómicas de Canadá tienen de 0.7 a 22.6% de Cr_2O_3 (Dunn 1978). Una tsavorita de Kenia contiene 2000 ppm de Cr y 1500 ppm de V (Mazurak y Czaja 1996). Si bien los contenidos de Mn son algo elevados, éste no ejerce influencia en la coloración. Ello indicaría que el origen del color verde de las grosularias de San Antonio no se vincula a la presencia de estos cationes cromóforos.

El único elemento que podría ser considerado responsable de la coloración verde amarillenta de estas grosularias sería el hierro, elemento ausente en su estado Fe^{3+} (Droop

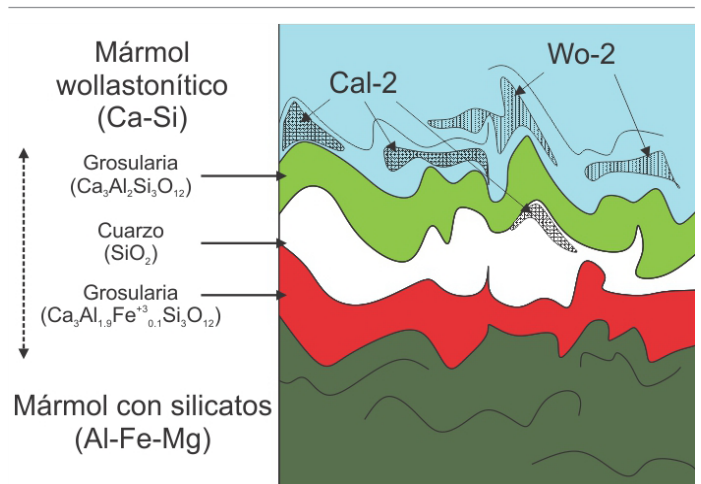


Figura 6. Esquema interpretativo de la formación de la grosularia verde a partir de procesos de difusión iónica de silicatos cálcicos durante el metamorfismo regional (skarns de reacción según Meinert et al. 2005).

1987) y presente en bajísimas proporciones en estado bivalente (Fe^{2+}). Los análisis por microsonda arrojaron valores promedio de 0.03 % de FeO, y un único valor ≈ 0.15 %. Por ICP-MS (en concentrado por *hand-picking*) se obtuvo un 0.35 % en peso de FeO. Este elemento se aloja en el sitio dodecaédrico X.

El color verde con un tenue componente amarillento de esta variedad de granate se manifiesta entonces en grosularia prácticamente pura, de hecho éste es el color que diera origen al término grosularia y por ello debería considerarse su color característico, aunque el miembro extremo ($Grs = 100$ %) debería ser incoloro (Fritsch y Rossman 1993).

Zonación y génesis

La asociación mineral descrita, tanto para las muestras de las canteras San Antonio, como para Piedras Grandes, no guardan vínculo espacial, al menos a escala de algunas decenas de metros, con cuerpos intrusivos de ninguna naturaleza. Siguiendo la clasificación y nomenclatura de skarns de Meinert (1992) y Meinert et al. (2005), las bandas de granate verde y marrón, junto con las asociaciones de Wo-2, Cal-2 y Qtz tardío, encuadran dentro de la definición de un skarn de reacción. En este contexto, se definen como skarns de reacción a aquellos cuerpos con dominancia de minerales calcosilicáticos que se forman por fenómenos de metamorfismo regional en el contacto de litologías de composición contrastante, en donde la transferencia de elementos reactivos se realiza por mecanismos de difusión iónica a escala muy pequeña (menor al decímetro), sin participación de contenidos apreciables de fases volátiles.

Los procesos naturales magmáticos, metamórficos y metasomáticos proceden bajo condiciones de sistemas abiertos

y bajo la acción de corrientes de difusión e infiltración de materia con diferente movilidad de componentes. La formación del skarn de reacción estaría circunscripta a las etapas post-pico metamórfico, en donde el reequilibrio químico entre litologías heterogéneas (en este caso, variaciones composicionales contrastantes en un mismo mármol), junto a la disponibilidad de espacios libres, favorece la migración de componentes iónicos por variaciones del potencial químico (difusión) y por gradientes de presión (infiltración, Korzhinskii 1965).

Tomando como referencia la zona del mármol wollastonítico más puro, la zonación del skarn de reacción es wollastonita-2, grosularia verde prácticamente libre de hierro (Grt-1, $\text{Grs}_{99.55-97.52}$) y parches centimétricos de calcita recristalizada (Cal-2). Hacia la zona del mármol con mayor contenido de silicatos metamórficos, se ha desarrollado grosularia marrón (Grt-2, $\text{Grs}_{97.5-91}$), más rica en moles de andradita, señalando la presencia de hierro, posiblemente derivado de pequeñas cantidades de clinopiroxeno de composición predominantemente diopsídica. Entre las bandas de Grt-1 y Grt-2, se ha generado cuarzo tardío (Qtz) distribuido como vetillas paralelas al bandeado de ambos granates, intercaladas entre ambos. La representación esquemática se visualiza en la figura 6.

Ello sugiere que el ambiente propicio para la generación de grosularia verde lo conforman un mármol cálcico wollastonítico carente de fases portadoras de Ti, Fe y Mn, con intercalaciones de silicatos cálcicos portadores de hierro, Ti, Al y Mg, en condiciones predominantemente oxidantes. Aunque no se han encontrado a la escala de muestreo fases silicáticas ricas en Al, no podría descartarse la presencia de minerales de la serie epidoto-clinozoisita, ya que son comunes en otros sectores de las canteras San Antonio y Piedras Grandes (Lira y Gay 1999). La formación cercana de grosularia marrón indicaría cambios composicionales zonales del mármol, ya indicados por la aparición de clinopiroxeno regional, lo cual manifiesta la importancia dominante del protolito en el control de la zonación mineral de skarn. Esta zonación respondería adecuadamente al proceso de difusión metasomática planteado por Korzhinskii (1968): la variación composicional a escala centimétrica del granate no se debe a un gradiente de temperatura y/o presión o a cambios sustanciales del potencial químico, sino a la variación de la concentración de los componentes a lo largo de los frentes de circulación iónica (Fig. 6).

CONCLUSIONES

Los estudios químicos realizados al granate verde del área de estudio demuestran que es grosularia pura (99 % mo-

lar de grosularia), casi carente de hierro (≤ 0.03 % promedio en peso como $\text{FeO}_{(T)}$, Fe^{3+} ausente) y libre de cromóforos (V^{3+} y Cr^{3+}) en sitios octaédricos a los que pudiera vincularse el origen del color verde.

Se atribuye la causa del color verde a contenidos de Fe^{2+} en cantidades muy bajas, inferiores a 0.03 % de FeO, promedio según resultados analíticos de la microsonda electrónica, o menores a 0.35 % acorde a los datos obtenidos por ICP-MS.

La grosularia pura en la naturaleza, con valores inferiores al 1 % molar de granates subcálcicos, es escasa y genéticamente restringida. Para el caso estudiado, se habría formado en skarns de reacción originados durante el metamorfismo regional entre zonas calcíticas puras (\pm wollastonita) y zonas con presencia de silicatos cálcicos portadores de Fe, Al, Mg, Mn y Ti (e.g., clinopiroxenos).

El perfil de los ETR normalizado a condrito y comparado con protolitos regionales (Fig. 4) sustenta la formación de grosularia verde a partir de skarns de reacción localizados, en los cuales, todos los ETR, a excepción del La, se han enriquecido con respecto al mármol protolítico, cuyo perfil distributivo han heredado.

AGRADECIMIENTOS

El primer hallazgo de este mineral fue efectuado en 1977, logrando los primeros análisis por microsonda electrónica en 2001 y por ICP-MS en 2008. Varias personas colaboraron en el largo trayecto, a quienes expresamos nuestro agradecimiento, especialmente a los colegas Fernando Colombo y Estela Martínez. En este volumen especial dedicado a la memoria de la Dra. Hebe Dina Gay, JEP recuerda y agradece con especial cariño, su inmensa humanidad y generosidad, quien acompañó en todo momento, particularmente desde la dirección del Trabajo Final de Grado. Se agradecen las sugerencias y significativos aportes de los Dres. Pons y Coniglio que contribuyeron al sustancial enriquecimiento del trabajo, al igual que a los editores F. Colombo y M. Demartis con comentarios y sugerencias finales.

REFERENCIAS

- Adamo, I., Gatta, D., Rotiroli, N., Diella, V. y Pavese, A. 2011. Green andradite stones: gemmological and mineralogical characterisation. *European Journal of Mineralogy* 23(1): 91-100
- Ametrano, S. y Botto, I.L. 1996. Un hidrogranate en las Sierras Pampeanas Orientales de Córdoba, 3ª Reunión de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 37-47, La Plata.
- Angelelli, V., Brodtkorb, M.K., Gordillo, C.E. y Gay, H.D. 1983. Las Espe-

- cies Minerales de la República Argentina. Servicio Minero Nacional, 528 p., Buenos Aires.
- Baldo, E.G., Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Galindo, C., Casquet, C., Verdecchia, S.O. y Murra, J.A. 2014. Geocronología de las Sierras de Córdoba: Revisión y comentarios. En: Martino, R.D y Guerreschi, A.B (eds.), Geología y recursos naturales de la provincia de Córdoba II. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino, Asociación Geológica Argentina, 845-868, Córdoba.
- Bau, M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93: 219-230
- Beder, R. 1913. Las calizas cristalino-granulosas de la Sierra de Córdoba y sus fenómenos de contacto: Buenos Aires, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Minas, Geología e Hidrología. Informe preliminar. *Boletín* 7(B), 22 p., Buenos Aires.
- Beder, R. 1922. Estudios geológicos de la Sierra de Córdoba especialmente de las calizas cristalino-granulosas y sus fenómenos de metamorfismo: Buenos Aires, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Minería, Geología e Hidrología. *Boletín* 33(B), 86 p., Buenos Aires.
- Bocchio, R., Adamo, I. y Diella, V., 2010. The profile of Trace Elements, including the REE, in Gem-Quality Green Andradite from Classic Localities. *The Canadian Mineralogist* 48: 1205-1216.
- Bonalumi, A., Sfragulla, J., Martino, R., Zarco, J., Carignano, C., Baldo, E., Kraemer, P., Escayola, M. y Tauber, A. 1998. Hoja Geológica 3166-IV, Villa Dolores. Provincias de Córdoba y La Rioja (Version Preliminar), escala 1:250.000. Instituto de Geología y Recursos Minerales. SEGEMAR, 122 p., Buenos Aires.
- Bonalumi, A.A., Sfragulla, J.A., Jerez, D., Bertolino, S., Sánchez Rial J. y Carrizo, E. 2014. Yacimientos de minerales y rocas industriales. En: Martino, R.D y Guerreschi, A.B (eds.), Geología y recursos naturales de la provincia de Córdoba II. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino. Asociación Geológica Argentina, 983-1023, Córdoba.
- Boynton, N.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. En: Henderson, P. (ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, *Developments in Geochemistry* 2, 64-114, Amsterdam.
- Brodtkorb, M.K. de y Gay, H.D. 1994. Las Especies Minerales de la República Argentina. Anexo 1981-1994. Instituto de Recursos Minerales, Universidad Nacional de La Plata, Publicación N° 4, 110 p., La Plata.
- D'Eramo, F.J., Pinotti, L.P., Bonalumi, A., Sfragulla, J., Demartis, M., Coniglio, J. y Baldo, E.G. 2014. El magmatismo ordovícico de las Sierras Pampeanas de Córdoba. En: Martino, R.D y Guerreschi, A.B (eds.), Geología y recursos naturales de la provincia de Córdoba II. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino. Asociación Geológica Argentina: 233-254, Córdoba.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Scientific & Technical, 696 p., Londres.
- Del Blanco, M. y Ametrano, S. 2006. Apatita azul claro del Distrito Los Guindos, Córdoba, Argentina. VIII Congreso de Mineralogía y Metalogénia, Actas 1: 77-84, Buenos Aires.
- Drobe, M., López de Luchi, M.G., Steenken, A., Frei, R., Naumann, R., Wemmer, K. y Siegesmund, S. 2011. The geodynamic evolution of the Eastern Sierras Pampeanas. *International Journal of Earth Science (Geologische Rundschau)* 100: 631-657.
- Droop, G.T.R. 1987. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine* 51: 431-435.
- Dunn, P.J. 1978. On the composition of some Canadian green garnets. *Canadian Mineralogist* 16(2): 205-206.
- Escayola M.P., Pimentel, M.M. y Armstrong, R. 2007. Neoproterozoic back arc basin: sensitive high-resolution ion microprobe U–Pb and Sm–Nd isotopic evidence from Eastern Pampean Ranges, Argentina. *Geology* 35: 495-498.
- Escayola, M.P., Van Staal, C.R. y Davis, W.J. 2011. The age and tectonic setting of the Puncoviscana Formation in northwestern Argentina: an accretionary complex related to Early Cambrian closure of the Puncoviscana Ocean and accretion of the Arequipa-Antofalla block. *Journal of South American Earth Sciences* 32: 438-459.
- Fei, X., Zhang, Z., Cheng, Z., & Santosh, M., 2019. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: A case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China. *Journal of Earth and Planetary Materials* 104(10): 1455-1468.
- Fischer, W. 1925. El yacimiento de helvina de Casa la Plata en la Sierra de Córdoba (Rep. Argentina). Con una contribución al conocimiento de la constitución de la helvina y danalita. *Boletín Academia Nacional de Ciencias* 28: 133-178, Córdoba.
- Franchini, M. y Lira, R. 1998. Granates con flúor en skarns de las Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina. IV Reunión de Mineralogía y Metalogénia, IV Jornadas de Mineralogía, Petrografía y Metalogénesis de Rocas Máficas y Ultramáficas, Resúmenes: 93-103, Bahía Blanca.
- Franchini, M., Lira, R. y Sfragulla, J. 1998a. Zonación mineralógica y evolución de los fluidos en el skarn Copina, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 53(2): 197-211.
- Franchini, M., Lira, R. y Sfragulla, J. 1998b. El Skarn Cañada del Puerto (31°25'LS-64°54'LO), provincia de Córdoba: otro ejemplo de metasomatismo caracterizado por fluidos ricos en agua, hidrógeno y flúor. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 53(2): 247-260.
- Franchini, M., Lira, R. y Sfragulla, J. 1999. Los skarns San Marcos Sierra y La Falda: geología, mineralogía y composición de los fluidos hidrotermales. Comparación con otros skarns de las Sierras Pampeanas orientales de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54(4): 420-435.
- Fritsch, E. y Rossman, G.R. 1993. The causes of color in garnets (abstract). *The Mineralogical Record* 24 (1): 63.

- Geiger C.A., Stahl A. y Rossman, G.R., 1999. Raspberry-red grossular from Sierra de Cruces Range, Coahuila, Mexico. *European Journal of Mineralogy* 11: 1109-1113.
- Goldschmidt, V.M., 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655-673.
- Gómez, G.M. 1983. Estudio geológico económico del yacimiento de tonalita Piedra Grande. Departamento Punilla, Pedanía San Antonio, Provincia de Córdoba. Trabajo Final. Departamento Geología Básica, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, (inédito), 50 p., Córdoba.
- Grauch, R.I., 1989. Rare earth elements in metamorphic Rocks. En: Lipin, B.R. y McKay, G.A. (eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. The Mineralogical Society of America, 348 p., Washinton D.C.
- Grew, E.S., Locock, A.J., Mills, S.J., Galuskina, I.O., Galuskin, E.V. y Hålenius, U. 2013. Nomenclature of garnet supergroup. *American Mineralogist* 98: 785-811.
- Klein, C. y Hurlbut, C.S. Jr. 2001. *Manual de Mineralogía 2*, Reverté, 309 p. Barcelona.
- Korzhinskii, D.S. 1965. The theory of systems with perfectly mobile components and processes of mineral formation. *American Journal of Sciences* 263: 193-205.
- Korzhinskii, D.S. 1968. The theory of metasomatic zoning. *Mineralium Deposita* 3: 222-231.
- Kretz, R., 1983. Symbols for rock-forming minerals: *American Mineralogist* 68: 277-279.
- Linares, E. y González, R. 1990. Catálogo de edades radiométricas de la República Argentina 1957-1987. *Asociación Geológica Argentina, Serie B, publicación especial* 19, 214-229, Buenos Aires.
- Lira, R. y Colombo, F. 2014 Las especies minerales. En Martino, R.D. y Guerreschi, A.B. (eds.), *Geología y recursos naturales de la provincia de Córdoba II. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino*. Asociación Geológica Argentina, 1079-1159, Córdoba.
- Lira, R. y Gay, H.D. 1999. Clinozoisita rosada en las Sierras de Córdoba: *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54(2): 109-122.
- Martínez Strong, P., Perez Mateos, J. y García Bayon-Campomanes, P. 1955. *Mineralogía Descriptiva 2*. CSIC, 536 p., Madrid.
- Mazurak, Z. y Czaja, M. 1996. Optical properties of tsavorite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$: Cr^{3+} , V^{3+} from Kenya. *Journal of Luminescence* 65: 335-340.
- Meinert, L. 1992. Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada* 19: 1-23.
- Meinert, L.D., Dipple, G.M., y Nicolescu, S. 2005. World skarn deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*: 299-336.
- Modreski, P.J. 1993. Geologic occurrence of minerals in the garnet group. *The Mineralogical Record* 24(1): 64-65.
- Murra, J.A., Casquet, C., Locati, F., Galindo, Baldo, E.G., Pankhurst, R.J. y Rapela, C.W., 2016. Isotope (Sr, C) and U-Pb SHRIMP zircon geochronology of marble-bearing sedimentary series in the Eastern Sierras Pampeanas, Argentina. Constraining the SW Gondwana margin in Ediacaran to early Cambrian times. *Precambrian Research* 281: 602-617
- Ocanto, C. y Lira, R. 2002. Demantoide (andradita cromífera) en albititas de Cerro los Nonos, provincia de Córdoba. *XV Congreso Geológico Argentino, Actas I*: 416-421, El Calafate.
- Olsacher, J. 1938. Los minerales de la Sierra de Córdoba. *Imprenta de la Universidad Nacional de Córdoba*, 70 p., Córdoba.
- Pastore, F. 1932. Hoja 20i del Mapa Geológico de la República Argentina. Región oriental y media de las Sierras de Córdoba, *Dirección Nacional de Minería, Boletín N° 36*: 1-67, Buenos Aires.
- Pezzotta, F., 2010. Andradite form Antetetzambato, North Madagascar. *The Mineralogical Record* 41(3): 209-229.
- Pouchou, J.L. y Pichoir, F. 1985. "PAP" (*phi-rho-z*) procedure for improved quantitative microanalysis. En: Armstrong, J.T. (ed.), *Microbeam analysis*. San Francisco Press: 104-106, San Francisco.
- Ramé, L.G. 1983. Estudio geológico del sector occidental de las Canteiras San Antonio: Córdoba. Trabajo Final, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 66 p, Córdoba.
- Schmetzer K. y Bernhardt, H-J, 1999. Garnets from Madagascar with a color change of blue-green to purple. *Gems & Gemology* 35(4): 196-201
- Sragulla, J., Jerez, D. y Bonalumi, A. 1999. Mármoles y otras rocas carbonáticas de Córdoba. En: Zappettini, E.O. (ed.), *Recursos minerales de la República Argentina*. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, *Anales* 35: 271-295, Buenos Aires.
- Simmons, W.B., Falster, A.U., Webber, K.L. y Hansen, S.L. 1993. Chemical and physical properties of vanadium-, chromium- and iron-bearing gem grossular garnets. *The Mineralogical Record* 24: 65.
- Sims, J.P., Ireland T.R., Camacho A., Lyons P., Pieters, P.E., Skirrow, R.G., Stuart-Smith, P.G. y Miró, R. 1998. U-Pb, Th-Pb and Ar-Ar geochronology from the southern Sierras Pampeanas, Argentina: implications for the Paleozoic tectonic evolution of the western Gondwana margin. En: Pankhurst, R.J. y C.W. Rapela (eds.), *The Proto-Andean Margin of Gondwana*, *Special Publication of the Geological Society*: 259-281, Londres.
- Smith, M.P., Henderson, P., Jeffries, T.E.R., Long, J., y Williams, C.T., 2004. The Rare Earth Elements and Uranium in Garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on Processes in a Dynamic Hydrothermal System. *Journal of Petrology* 45(3): 457-484