

INTERPRETACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN EL BASAMENTO ALTERADO DE LA ZONA DE SAN MANUEL, PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Raúl R. FERNÁNDEZ^{1,4}, Mario TESSONE¹, Ricardo ETCHEVERRY^{1,5}, Horacio ECHEVESTE^{1,4}, Nelson CORIALE^{1,3} y Marcelo CABALLÉ²

¹ Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

E-mail: rfernand@inremi.unlp.edu.ar

² Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata

³ Dirección provincial de Minería de la Provincia de Buenos Aires, La Plata

⁴ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

⁵ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

RESUMEN

En las canteras de arcilla ubicadas en las proximidades de la localidad de San Manuel, provincia de Buenos Aires, puede observarse el basamento ígneo-metamórfico (Complejo Buenos Aires) notablemente alterado hasta unos 16 m de profundidad por debajo de la cubierta sedimentaria neoproterozoica-cámbrica? (Grupo Sierras Bayas). Los estudios al microscopio y la difracción de rayos X permitieron definir una zonación mineralógica de la alteración, que de arriba hacia abajo comprende: zona de pirofilita-caolinita (desde el nivel de cuarcitas con el que se inicia la serie sedimentaria suprayacente hasta ~5 m), zona de pirofilita-illita (de ~5 m hasta ~10 m) y zona de cuarzo-illita/sericita en los niveles más profundos. La distribución de los elementos de las tierras raras (ETR) normalizados, en el basamento alterado mostraron dos patrones: el patrón 1 con aumento relativo de los elementos de tierras raras pesadas (ETRP) respecto a las livianas (ETRL) y anomalía positiva en Ce y Eu y el patrón 2, con incremento de las tierras raras livianas respecto a las pesadas y anomalía negativa en Ce. Estos dos patrones se atribuyen a distintos procesos que produjeron los cambios en las rocas del basamento: el patrón 2 a una alteración hidrotermal y el patrón 1 a una alteración meteórica superpuesta que en parte es coincidente con la presencia de caolinita.

Palabras clave: *Basamento precámbrico, elementos de las tierras raras, alteración hidrotermal, meteorización.*

ABSTRACT: *Interpretation of rare earth elements distribution in the altered basement of the San Manuel zone, Buenos Aires province.* Near the San Manuel town, in the province of Buenos Aires, it could be observed that the igneous-metamorphic basement (Buenos Aires Complex) is notably altered in the clay quarries which had been excavated up to 16 m depth under the Neoproterozoic-Cambrian? sedimentary cover (Sierras Bayas Group). Microscopic and X-ray diffraction studies were used to characterize the mineralogical composition of the altered basement, which shows a vertical zonation that includes: pyrophyllite-kaolinite (up to ~5 m), pyrophyllite-illite (up to ~10 m) and in the deepest levels of the quarry quartz-illite/sericite zone. In agreement with the objectives of this work, geochemical analysis were carried out, using the results of the rare earth elements (REE) due to their particular behaviour in alteration for aqueous solutions and the information that comes from them. The distribution of the normalized REE showed two patterns: pattern 1 show relative increase of the heavy rare earth elements (HREE) in comparison with the light rare earth elements (LREE) and positive anomaly in Ce and Eu, and pattern 2 with increase of the LREE compared to the HREE and negative anomaly in Ce. These two patterns are due to different processes that had changed the rocks of the basement: pattern 2 to hydrothermal alteration, and pattern 1 to overprinted weathering which is partly coincident with the presence of kaolinite.

Keywords: *Precambrian basement, rare earth elements, hydrothermal alteration, weathering.*

INTRODUCCIÓN

El basamento cristalino de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires constituye las manifestaciones más australes del cratón del Río de La Plata (de Almeida 1971). Este basamento

fue incluido en el Complejo Buenos Aires por Marchese y Di Paola (1975) y se lo reconoce saltuariamente desde las cercanías de la ciudad de Olavarría hasta las de Balcarce, en un faja orientada ONO de alrededor de 200 km de largo por unos 35 km de ancho. Conforme a la sín-

tesis de Dalla Salda *et al.* (2005) el Complejo Buenos Aires está compuesto principalmente por granitoides, gneisses graníticos a tonalíticos y migmatitas, con menor participación de anfibolitas, mármoles, esquistos, metavolcanitas félsicas e intermedias y diques básicos. Este con-

junto de rocas se formó durante un prolongado periodo de deformación, metamorfismo y magmatismo, que puede establecerse entre los 2,26 y 1,7 Ga (Varela *et al.* 1998, Iacumin *et al.* 2001, Teixeira *et al.* 2002, Hartmann *et al.* 2002, Pankhurst *et al.* 2003). Sobre este basamento se apoya una secuencia silicoclástica y carbonática de no más de 360 m de espesor y de edad neoproterozoica a paleozoica inferior. Por debajo de esa cobertura sedimentaria el Complejo Buenos Aires presenta un nivel de alteración observable en diferentes lugares, especialmente en labores abiertas para la explotación de rocas y minerales industriales.

En esta contribución se exponen los resultados de la investigación mineralógica y geoquímica del basamento ígneo-metamórfico alterado que se registra inmediatamente por debajo de la secuencia sedimentaria neoproterozoica en los cerros Reconquista y del Medio, situados entre 7 y 3 km, respectivamente, al ONO de la localidad de San Manuel (Fig. 1).

Los estudios previos efectuados en esta región llevaron a proponer un origen hidrotermal (Dristas y Friscale 1984, 2001) o meteórico (Zalba y Andreis 1998) para esta alteración. Al pie del cerro Reconquista, el nivel de alteración (de unos 16 m de espesor visible) es motivo de aprovechamiento industrial debido a la alta participación de arcillas (caolinita e illita) y pirofilita. Debido a la apertura y profundización de labores de explotación (año 2007), se han podido realizar muestreos y observaciones que permiten incorporar, además de nueva información geológica y de la distribución mineralógica, una caracterización geoquímica de las rocas alteradas.

Los estudios geoquímicos se orientaron particularmente a la distribución de los elementos de las tierras raras (ETR), los cuales por sus características químicas tienen un comportamiento muy similar en ambientes naturales y, además, han sido considerados relativamente inmóviles en procesos que involucran soluciones acuosas (Nesbitt 1979, Alderton *et al.* 1980, Michard y Albarede 1986, Lewis *et al.* 1997).

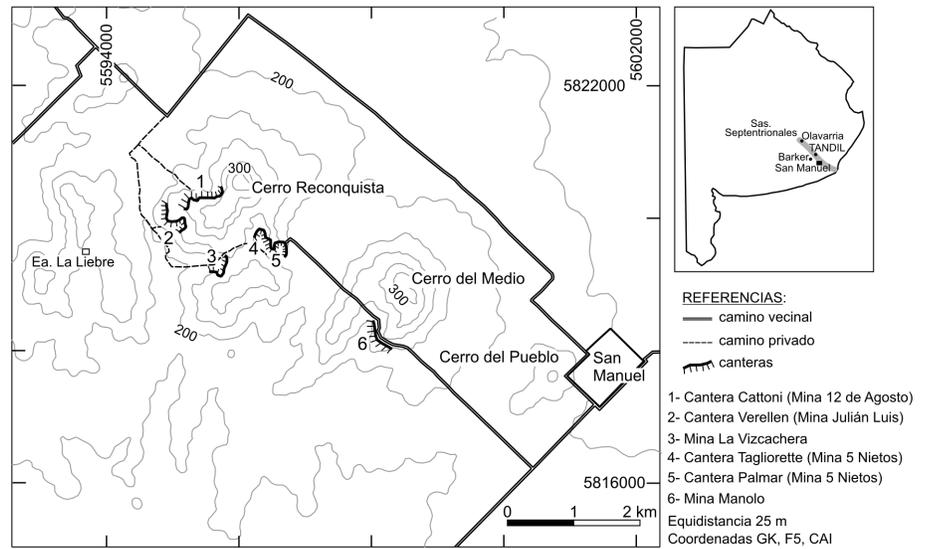


Figura 1: Mapa de ubicación de las canteras de arcillas de los cerros Reconquista y del Medio.

El objetivo de este trabajo es definir los patrones de distribución de elementos de las tierras raras y su relación con las variaciones mineralógicas, con la posición en el perfil de alteración expuesto y su posible vinculación con los procesos que los generaron.

GEOLOGÍA DEL ÁREA DE SAN MANUEL

El Complejo Buenos Aires ha sido reconocido a partir de la apertura de varias canteras destinadas a la explotación de arcillas que aprovechan los sectores del basamento alterado situados por debajo de las sedimentitas. Una contribución fundamental sobre la geología del área y las características de estos materiales fue aportada por Regalía (1987). Sobre el Complejo Buenos Aires se dispone una sucesión psamítica-pelítica, heterolítica, de hasta 40 m de espesor que fue asignada a la Formación Balcarce del Cambro-Ordovícico (Iñiguez *et al.* 1989); posteriormente Zalba y Andreis (1998), sobre la base de su posición estratigráfica la reinterpretan y la separan en las Formaciones La Juanita y Cerro Largo.

En la presente contribución se sigue el esquema estratigráfico de Poiré y Spalletti (2005) en el cual los niveles sedimentarios inferiores corresponderían a la For-

mación Villa Mónica, asignada al Neoproterozoico por estos autores, mientras que los superiores fueron adjudicados a la Formación Cerro Largo, la cual podría alcanzar una edad cámbrica, inferida por la presencia de *Phycoides aff. pedum* (Regalía y Herrera 1981). Ambas formaciones integran el Grupo Sierras Bayas. Los bancos de sedimentitas, de posición subhorizontal, coronan tres cerros aislados alineados en dirección SE-NO denominados del Pueblo, del Medio y Reconquista (Fig. 1), que resaltan en un paisaje de relieve muy suave; en los dos últimos se reconoció el basamento alterado por debajo de la sucesión sedimentaria.

La porción destapada del basamento por debajo de las sedimentitas, principalmente en las canteras del cerro Reconquista, presenta una intensa alteración que ha transformado totalmente la mineralogía y fábrica de las rocas originales. Los minerales neoforzados son principalmente pirofilita, sericita, illita y caolinita (Dristas y Friscale 1984 y Zalba y Andreis 1998). La transformación de la roca no es homogénea y en un perfil integrado a partir de las observaciones en las distintas canteras del cerro Reconquista se reconocieron por debajo de las cuarcitas, desde arriba hacia abajo, las siguientes variaciones: una zona de unos 5 m de espesor de tonalidades rojas y pseudo estratificación

de posición subhorizontal; 2 m de una zona homogénea y maciza de coloración rojo intensa a morada; continúan 5 m de la misma roca intensamente coloreada en la que se distinguen texturas bandeadas subverticales heredadas de la roca metamórfica original, como ya fuera comunicado por Dristas y Friscale (1984) y Zalba y Andreis (1998); por debajo, en los frentes de explotación que alcanzan las mayores profundidades (hasta alrededor de 16 m debajo del nivel de sedimentitas en la cantera Tagliorette), las texturas relictas de metamorfitas son más notables y el material arcilloso es de coloración gris a amarillo. Estas zonas de fábrica y coloración distintiva, no sólo poseen contactos graduales y difusos en sentido vertical sino también en el horizontal y además varían sus espesores en distintos frentes de explotación o en sectores de ellos. En algunos frentes se observó que el horizonte pseudoestratificado es de sólo algunos decímetros de espesor debajo del cual continúan las rocas arcillosas masivas rojo-moradas. Estas variaciones, sumadas a que las explotaciones mineras están separadas por sectores cubiertos, no permite seguir esta zonación en todo el perímetro del cerro Reconquista y además su correlación con la de los frentes abandonados del cerro del Medio, es muy imprecisa. En la cantera El Palmar, en un sector de no más de 15 m² y a aproximadamente a unos 10 m por debajo del contacto con las sedimentitas, se observó una roca de color verde a castaño claro con fábrica homogénea que posee elevados contenidos de Cr (2590 ppm) y Ni (140 ppm) que podría indicar la presencia de un “enclave” o un tipo litológico más básico dentro del basamento (muestra 3822).

MATERIALES Y MÉTODOS

En los frentes de explotación de materiales arcillosos (años 2006-2007) de los cerros Reconquista y del Medio se realizó un muestreo detallado para estudios microscópicos, de rayos X y geoquímicos. Las muestras representan las diversas características de los materiales observados,

principalmente coloración y estructura (maciza, laminar y foliada) y distintos niveles del perfil de alteración del basamento.

Se efectuaron 35 difractogramas de rayos X convencionales (muestra total y de fracción arcilla) de muestras seleccionadas que fueron analizadas en un equipo Philips PW 1710 equipado con tubo de Cu-K α , filtro Ni y a 40 kV y 20 mA. En 19 de ellas, se realizaron además análisis cuantitativos aplicando el método de Rietveld (con el programa de refinamiento estructural *FULLPROF*) en el CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica). En un caso particular se realizó un análisis mediante microsonda electrónica (Cameca SX 100) en el Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, España.

Para los estudios geoquímicos se seleccionaron 24 muestras del basamento ígneo-metamórfico alterado, 12 tomadas durante los años 2006 y 2007 y otras 12 extraídas y analizadas en 1998 procedentes de los frentes de extracción de esa época en el cerro Reconquista.

Las muestras de los años 2006-2007 fueron analizadas en el laboratorio comercial ALS-Chemex por 36 elementos según la rutina de fusión con metaborato de litio y medición por espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS), que incluye los 14 elementos de las tierras raras. Las colectadas en 1998 se analizaron en el laboratorio Actlabs por activación de neutrones instrumental (INAA) que da resultados de 8 elementos del grupo de las tierras raras.

Para la normalización de los elementos de las tierras raras se utilizó el estándar de condrito promedio de Boynton (1984) con el objeto de presentar las variaciones halladas respecto a un material sin fraccionamiento en estos elementos. Además se normalizó con el estándar corteza superior de Taylor y McLennan (1985) para evaluar las distribuciones de dichos elementos respecto a los materiales corticales.

Para definir las anomalías en Ce y Eu de los valores normalizados se recurrió a las ecuaciones propuestas por Nedachi *et al.*

(2005) y Taylor y McLennan (1985):

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_{CS}}{La_{CS}^{2/3} Nd_{CS}^{1/3}}$$

y

$$Eu/Eu^* = \frac{Eu_{CS}}{\sqrt{(Sm_{CS} Gd_{CS})}}$$

Se utilizó además la relación $(La/Yb)_{CS}$ como indicador del fraccionamiento total de los elementos de tierras raras, y las de $(La/Sm)_{CS}$ y de $(Gd/Yb)_{CS}$ para los subgrupos de las livianas y pesadas, respectivamente (Rollinson 1993). El subíndice $_{CS}$ indica valores normalizados respecto al estándar de la corteza superior de Taylor y McLennan (1985).

RESULTADOS

Zonación mineralógica del basamento alterado

La mineralogía del basamento alterado en el cerro Reconquista, establecida en este trabajo a través de estudios microscópicos y de difracción de rayos X, es variable de acuerdo a su posición en el perfil. A partir del muestreo realizado en los diferentes frentes de explotación situados al pie del cerro Reconquista, por debajo del paquete sedimentario sobreyacente, se diferenció la siguiente zonación transicional en función de las variaciones mineralógicas (Cuadro 1).

Zona superior de pirofilita-caolinita: (de 0 a 5 m del contacto superior), ambas especies son los más abundantes (Fig. 2a y b) con participación variable de illita, el cuarzo prácticamente está ausente; se reconoció además diásporo (Fig. 2c) y rutilo. Al microscopio se observó escasa alunita, turmalina “en soles” y agregados fibrosos de sillimanita? totalmente reemplazados por diásporo (~80 % Al₂O₃ de acuerdo a análisis mediante microsonda electrónica). En esta zona abundan los hidróxidos de hierro, observándose una marcada tinción limonítica en los frentes de explotación. Las observaciones microscópicas indican que, al menos parcialmente, la caolinita está reemplazando a la pi-

rofilita (Fig. 2a y b).

Zona media de pirofilita-illita: (-5 a -10 m desde el contacto superior), son los minerales más abundantes junto a proporciones variables de caolinita; en forma subordinada se hallan cuarzo, turmalina “en soles” (Fig. 2d), hematita e hidróxidos de hierro. Los minerales de Fe son muy abundantes y se presentan como finas laminillas entre los filosilicatos y como motas diseminadas. Es manifiesta la formación de pirofilita reemplazando a cuarzo con las texturas “en carie” (Fig. 2e), ya observadas por Dristas y Frisciale (1984) y Zalba y Andreis (1998).

Zona inferior de cuarzo-illita: (-10 a -16 m, máxima profundidad reconocida), el cuarzo es abundante, acompañado de illita y mica blanca de grano fino, además de biotita oxidada y parcialmente reemplazada por mica blanca (Fig. 2f) y escasa turmalina.

La ubicación de las muestras en el cuadro 1, no necesariamente representa un orden estratigráfico dentro de cada zona. Como las muestras fueron tomadas de diferentes canteras y dentro de éstas, de distintos sectores, sólo puede asegurarse su pertenencia a cada zona. No obstante, en la cantera El Palmar, el muestreo se realizó siguiendo una sucesión vertical cuya zonación mineralógica, ilustrada en la figura 3, es muy similar a la del resto de los sectores muestreados.

Sobre la base de los estudios microscópicos, de difracción de rayos X y las observaciones de campo, puede establecerse una correlación de la zonas de caolinita - pirofilita y de pirofilita - illita - (caolinita), con los niveles arcillosos con pseudoestratificación y los masivos rojo-morados que siguen hacia abajo. La zona inferior (cuarzo-illita) corresponde en general a la de los materiales arcillosos situados en los niveles más profundos de las canteras, normalmente con las más claras estructuras metamórficas relícticas y escasos oxihidróxidos de hierro.

La zonación indicada, aunque no tan claramente desarrollada como en el cerro Reconquista, también fue reconocida en una pequeña labor emplazada sobre el

CUADRO 1: Perfil general de la zonación mineralógica del área de San Manuel.

Muestra (Cantera)	Espesor (m)	Kln %	Ill %	Prl %	Qz %	Gth %	Hem %	Rt %	Dsp %	Accesorios
Zona Superior: Prl - Kln. Arcillas rojizas pseudoestratificadas										
161 (EP)	0 /-5	24	20	47		6	2	1		Py +Alu
263 (EP)		36	25	31		5		3		Tur
3963 (VER)		41	27	15	3		5			
256 (VER)		21	7	52		6		2	12	
260 (TAG)		25	34	32		8		1		
3825 (CAT)		26	13	45		6	2	2	4	Tur
Zona Media: Prl + Ill Kln. Arcillas moradas, masivas										
3814 (VER)		29	8	41		12	10			Tur
257 (VER)		23	8	51	7	11	12	1		
3822 (EP)		22	24	40		13		1		
3813 (EP)				65	2	17	16			
166 (CAT)		12	11	50		9	14		4	
3956 (CAT)		12	10	55		9	14			Dsp
3960 (EP)		12	49	11	15	10	3			Py
3815 (EP)		5	63	28					2	
3824 (CM)			69	10	3		15	3		
Zona Inferior: Ill + Qz. Arcillas con foliación metamórfica relíctica										
3823(CM)		11	37	3	47		2			Py + Tur
262 (EP)		5	61		33			1		Tur
261 (TAG)		3	56	4	24					
3970 (TAG)			27	tr	67		3			Tur

Alu: alunita; Dsp: diásporo; Gth: goethita; Hem: hematita; Ill: illita; Kln: caolinita; Py: pirita; Prl: pirofilita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Tur: turmalina. Canteras: CAT (Cattoni); CM (Cerro del Medio); EP (El Palmar); TAG (Tagliorette); VER (Verellén).

flanco occidental del cerro del Medio. No obstante, debido a la cubierta moderna y a la presencia de bloques de descarte producidos por la explotación de arcillas del nivel sedimentario superior, no pudo establecerse su profundidad respecto al nivel de cuarcitas. Puede observarse en el cuadro 1, que por la composición mineralógica las muestras del cerro del Medio pertenecen a distintas zonas aunque ambas corresponden a rocas alteradas en las que se registra la fábrica planar relíctica de las rocas del basamento.

Geoquímica de los elementos de las tierras raras

En el cuadro 2 se presentan los contenidos en elementos de tierras raras de las muestras de basamento alterado analizadas por los métodos señalados más arriba. Además, a los efectos comparativos se incluyen dos muestras de basamento no alterado. La 3972 fue tomada por los

autores de migmatitas gnéissicas expuestas en el corte de la ruta 226 (paraje El Quebracho) situado a unos 30 km al este del área estudiada, y fue analizada por ICP-MS. La denominada 524-MyD, procede del área de Barker (aproximadamente 46 km al ONO de San Manuel) y es transcripta del trabajo de Martínez y Dristas (2007, muestra 0524, cuadro 1) que de acuerdo a esos autores corresponde a una migmatita de composición granítica a granodiorítica y fue analizada mediante fluorescencia de rayos X.

La figura 4 ilustra el campo de distribución de los elementos de tierras raras normalizados a condritos de los materiales representativos de las rocas corticales: corteza superior (Taylor y McLennan 1985), *Post-Archean Australian Sedimentary rocks* (Nance y Taylor 1976, en Taylor y McLennan 1985), *North American Shale Composite* (Gromet *et al.* 1984) y *European Shales* (Haskin y Haskin 1966). Junto a

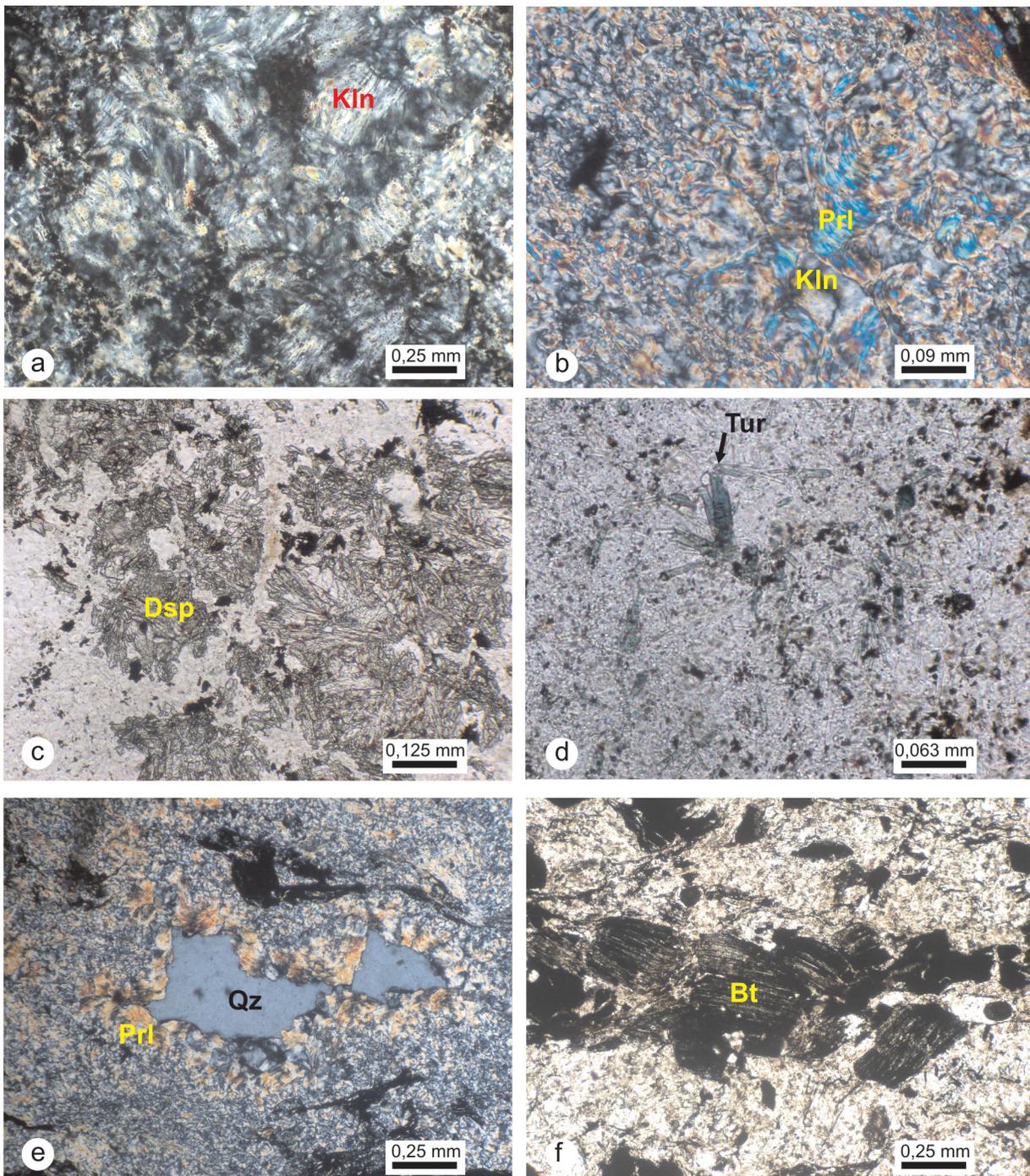


Figura 2: a) Caolinita en pseudomorfosis según pirofilita, con analizador; b) Pirofilita parcialmente reemplazada por caolinita, con analizador; c) Diásporo, sin analizador. Las tres fotomicrografías corresponden a la zona de caolinita-pirofilita; d) Cristales aislados y “en soles” de turmalina, sin analizador; e) Reemplazo de cuarzo por pirofilita, produciendo textura en carie, con analizador. Las fotomicrografías d y e corresponden a la zona de pirofilita-illita; f) Cristales de biotita oxidados en una matriz de illita-sericita, sin analizador. Esta última fotomicrografía corresponde a la zona de illita-sericita. Bt: biotita, Dsp: diásporo, Kln: caolinita, Pri: pirofilita, Qz: cuarzo.

ellos se grafica el campo de las muestras de basamento alterado del área de San Manuel correspondientes a este estudio y las muestras de basamento fresco mencionadas precedentemente. Los elemen-

tos de tierras raras del conjunto de las rocas corticales muestran patrones coincidentes, con forma curva decreciente para las tierras raras livianas y prácticamente plana para las pesadas, sin anomalía en

Ce y con anomalía negativa en Eu. Las dos muestras del basamento no alterado, aunque no exactamente, siguen el mencionado comportamiento de las rocas corticales, pero se diferencian entre si

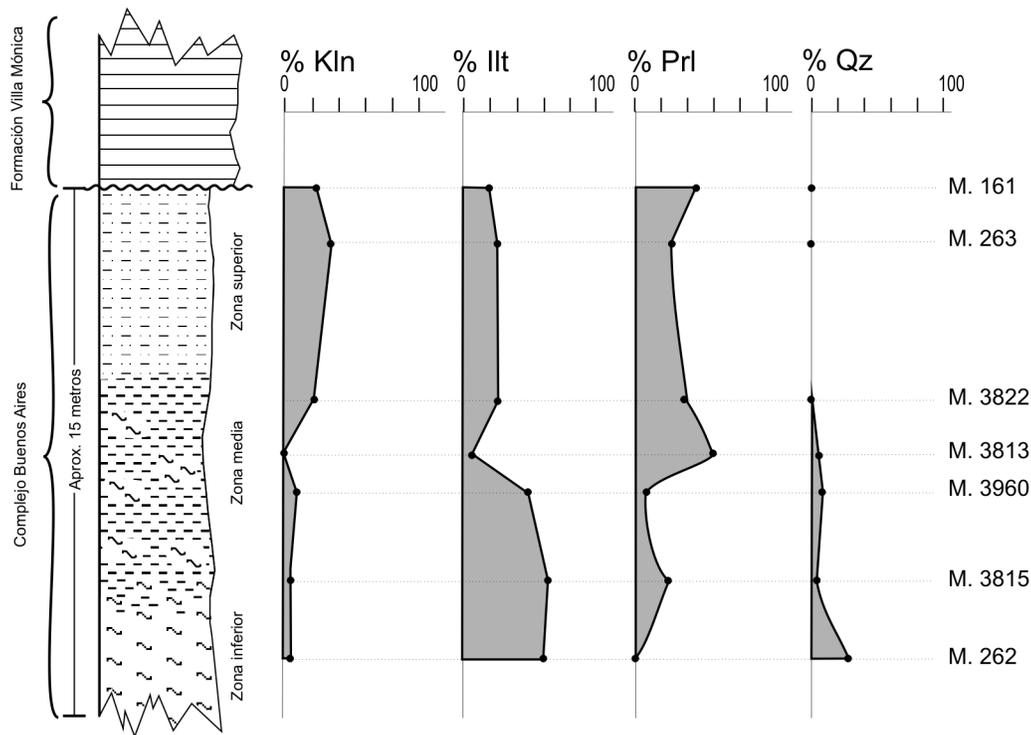


Figura 3: Perfil generalizado de la cantera El Palmar mostrando la ubicación de las muestras y su composición mineralógica. Illt: illita; Kln: caolinita; Prl: pirofilita; Qz: cuarzo.

porque en la 3972 no hay anomalía en Eu mientras que en la 524-MyD la anomalía negativa en Eu es más marcada que la de las rocas corticales.

Los elementos de tierras raras del basamento alterado se agrupan según dos campos, denominados patrón 1 y patrón 2 (Fig. 4) cuyas características se detallan más adelante.

Estos elementos también fueron normalizados con el estándar de la corteza superior de Taylor y McLennan (1985). Este posee concentraciones de ~100 y ~20 veces mayores que la de los condritos para los elementos de tierras raras livianas y pesadas, respectivamente, y por lo tanto resulta más conveniente para su comparación con las rocas alteradas estudiadas. De acuerdo al comportamiento respecto a este estándar, los patrones de distribución de tierras raras del basamento alterado presentan las siguientes características:

Patrón 1: Su forma se muestra en la figura 5, en la que puede apreciarse que la abundancia de los elementos de tierras raras puede ser mayor o menor que el estándar corteza superior, especialmente en

las tierras raras livianas, y que el patrón es notablemente creciente desde las livianas a las pesadas, con anomalías positivas en Ce y Eu. El contenido del total de los elementos de tierras raras en este conjunto de muestras varía entre 55 y 581 ppm (promedio: 265).

Todas las muestras que integran este patrón fueron tomadas de los niveles altos del basamento alterado, desde el contacto con las cuarcitas que lo cubren hasta unos 7-10 m por debajo, representados por arcillas rojas con pseudoestratificación y arcillas masivas rojo-moradas y corresponderían a las zonas de pirofilita-caolinita y pirofilita-illita del cuadro 1. Debe destacarse que la muestra 3960, procedente de un sector alterado en donde se reconocieron vetas y vetillas de cuarzo de origen hidrotermal, posee diferencias con el resto ya que no posee la anomalía positiva de Ce y presenta un aumento más notable de los elementos de tierras raras pesadas respecto a los livianos. Otra variante de este patrón lo constituye la muestra 3822, correspondiente a una arcilla verdadera con escamas de hasta 0,5 cm de pirofilita, cuyo protolito -como se ha señalado- podría corresponder a una roca

más básica dentro del basamento, para la cual la forma cóncava hacia abajo de su distribución indica un incremento de los elementos de tierras raras intermedios (Sm a Ho).

Entre las muestras con análisis parciales de tierras raras que conforman este patrón (Fig. 5b) las 902 y 905, si bien mantienen el carácter creciente desde las livianas a las pesadas, se distinguen del resto por registrar una anomalía negativa en Ce.

Patrón 2: La distribución de los elementos de tierras raras se muestra en la figura 6. A diferencia del anterior puede observarse que en este patrón hay un enriquecimiento de los elementos de tierras raras livianos respecto a los pesados, con anomalía en Ce desde nula a negativa (la muestra 3824 es fuertemente negativa) y anomalía en Eu poco intensa que puede ser tanto positiva como negativa. El contenido del total de los elementos de tierras raras en este conjunto de muestras varía entre 255 y 680 ppm (promedio: 420). Las muestras que componen este patrón provienen de los niveles profundos de los frentes de explotación del cerro Reconquista y corresponden a la zona in-

CUADRO 2: Contenidos de elementos de tierras raras (en ppm) del basamento alterado del área de San Manuel y de muestras de basamento fresco (en *itálica*) y relaciones de estos elementos y anomalías de Ce y Eu normalizadas a corteza superior.

MUESTRA	3813(1)	3814(1)	3815(1)	3822(1)	3823(1)	3824(1)	3825(1)	3956(1)	3960(1)	3963(1)	3966(1)	3970(1)	902(2)
Cantera	EP	VER	EP	EP	CM	CM	CAT	CAT	EP	VER	VER	TAG	VER
La	67,70	14,20	12,80	65,70	165,00	92,20	39,20	6,30	9,70	48,20	88,30	43,4	35,00
Ce	122,50	89,00	68,50	260,00	270,00	45,60	123,00	35,10	25,40	233,00	197,50	95,5	49,00
Pr	16,15	5,70	3,60	20,90	37,20	37,50	11,25	1,24	3,47	14,70	23,40	15,75	na
Nd	59,90	26,10	15,30	100,50	131,00	163,50	49,60	4,80	15,60	70,40	87,90	65,7	23,00
Sm	10,45	6,49	4,01	27,90	21,90	31,70	12,55	1,06	4,37	17,25	14,30	10,85	6,30
Eu	2,56	2,32	0,95	8,17	3,59	8,22	4,40	0,31	1,75	6,12	2,71	2,21	2,00
Gd	9,83	6,72	3,53	30,20	20,60	20,50	13,75	1,12	7,11	29,80	10,35	8,21	na
Tb	1,37	1,39	0,53	5,66	2,62	2,63	2,24	0,18	1,63	5,42	1,02	1,1	<0,5
Dy	6,36	9,61	3,12	33,00	11,95	10,45	13,85	1,33	13,45	34,70	4,64	5,03	na
Ho	1,04	2,06	0,64	5,65	2,36	1,65	2,91	0,30	3,56	8,33	0,90	0,97	na
Er	2,77	5,75	1,90	12,55	6,59	4,42	8,47	1,00	11,95	23,60	2,73	2,82	na
Tm	0,37	0,90	0,30	1,45	0,87	0,59	1,26	0,19	2,07	3,20	0,32	0,4	na
Yb	2,47	5,63	2,09	7,87	5,45	3,69	7,89	1,48	14,40	18,90	2,34	2,81	5,10
Lu	0,36	0,84	0,31	1,04	0,87	0,55	1,22	0,23	2,48	2,99	0,35	0,38	0,88
(La/Yb)CS	2,01	0,18	0,45	0,61	2,22	1,83	0,36	0,31	0,05	0,19	2,77	1,13	0,50
(La/Sm)CS	0,97	0,33	0,48	0,35	1,13	0,44	0,47	0,89	0,33	0,42	0,93	0,60	0,83
(Gd/Yb)CS	2,30	0,69	0,98	2,22	2,19	3,22	1,01	0,44	0,29	0,91	2,56	1,69	---
(Ce/Ce*)CS	0,84	2,29	2,25	1,54	0,79	0,18	1,30	2,72	1,00	1,91	1,00	0,86	0,72
(Eu/Eu*)CS	1,19	1,65	1,19	1,32	0,79	1,52	1,57	1,34	1,48	1,27	1,05	1,10	---

MUESTRA	903(2)	904(2)	905(2)	906(2)	907(2)	908(2)	910(2)	911(2)	912(2)	913(2)	914(2)	3972(1)524-MyD(3)	
Cantera	VER	VER	VER	VER	VER	VER	EP	EP	EP	EP	EP		
La	6,00	6,00	8,00	390,00	5,00	20,00	3,00	123,00	12,00	22,00	60,00	55,5	93,4
Ce	37,00	37,00	16,00	384,00	195,00	72,00	18,00	187,00	196,00	193,00	105,00	101	188
Pr	Na	12,25	20,8										
Nd	10,00	20,00	8,00	303,00	15,00	16,00	7,00	130,00	15,00	22,00	52,00	44,9	67,2
Sm	4,40	6,20	1,90	59,50	3,20	4,40	2,20	27,10	6,10	3,80	11,40	7,54	10,1
Eu	1,50	2,00	0,60	12,40	0,70	1,00	0,70	5,80	1,80	0,60	3,00	2,14	0,643
Gd	Na	6,57	6,22										
Tb	<0,5	<0,5	<0,5	3,60	<0,5	<0,5	0,60	2,00	0,80	<0,5	0,80	0,83	0,63
Dy	Na	4,14	2,6										
Ho	Na	0,8	0,44										
Er	Na	2,34	na										
Tm	Na	0,33	na										
Yb	4,90	5,10	2,10	2,70	3,90	2,30	1,80	4,10	4,70	2,00	2,60	2,09	na
Lu	0,82	0,86	0,37	0,40	0,64	0,36	0,30	0,66	0,74	0,34	0,38	0,3	na
(La/Yb)CS	0,09	0,09	0,28	10,59	0,09	0,64	0,12	2,20	0,19	0,81	1,69	1,95	---
(La/Sm)CS	0,20	0,15	0,63	0,98	0,23	0,68	0,20	0,68	0,30	0,87	0,79	1,10	1,39
(Gd/Yb)CS	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1,82	---
(Ce/Ce*)CS	2,32	1,84	0,89	0,48	12,07	1,73	2,02	0,67	6,77	3,92	0,82	0,87	1,00
(Eu/Eu*)CS	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1,43	0,38

CAT: Cantera Cattoni; CM: cerro del Medio; EP: cantera El Palmar; TAG: cantera Tagliorette; VER: cantera Verellén. (1) análisis por ICP-MS; (2) análisis por INAA; (3) análisis por XRF. na: no analizado.

ferior cuarzo-illítica (Cuadro 1) con excepción de la muestra 3813 que es de la zona de pirofilita-illita (aunque no se detectaron caolinita e illita en esta muestra). En el cerro del Medio, fueron extraídas del basamento alterado en el que se observa la foliación de la roca original, pero su profundidad respecto a las sedimentitas no pudo establecerse debido a la co-

bertura moderna y disposición del material estéril. Conforme a la zonación mineralógica expuesta en el cuadro 1, la muestra 3824 pertenece a la zona de pirofilita – illita (sin caolinita) y la 3823 a la de illita – cuarzo.

Tres muestras con análisis parciales de elementos de tierras raras se incluyen por sus similitudes en este patrón (Fig. 6b).

De acuerdo a este diagrama de distribución podrían interpretarse anomalías negativas en Ce y positivas en Eu.

Además de los diagramas Masuda-Coryell (Rollinson 1993) presentados en las figuras 5 y 6, el fraccionamiento de los elementos de tierras raras puede expresarse en forma numérica con la relación La/Yb; valores > 1 indican enriquecimiento

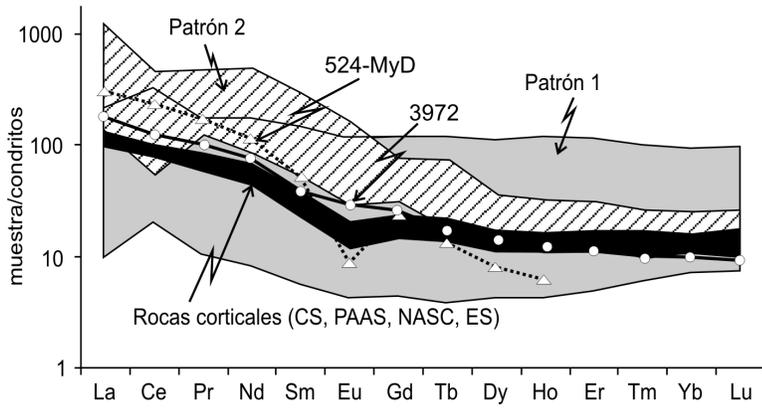


Figura 4: Abundancia de los elementos de tierras raras de rocas corticales junto a los patrones 1 y 2 del basamento alterado de San Manuel y del basamento no alterado del paraje El Quebracho (muestra 3972) y de Barker (muestra 524-MyD, según Martínez y Dristas 2007). Normalización a condritos de Boynton (1984).

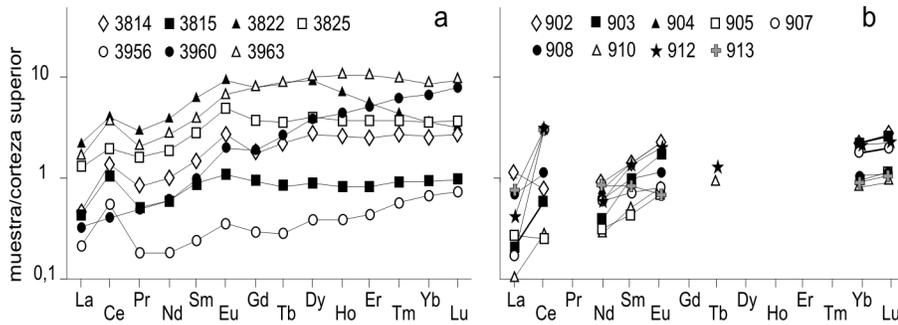


Figura 5: Abundancia de los elementos de tierras raras del patrón 1 normalizados al estándar de corteza superior de Taylor y McLennan (1985). a) Muestras de los años 2006 y 2007 analizadas por ICP-MS; b) muestras del año 1998 analizadas por INAA.

de las tierras raras livianas respecto a las pesadas, mientras que valores < 1 evidencian lo contrario. De la misma forma contribuyen las relaciones La/Sm como indicadora del fraccionamiento dentro del subgrupo de los elementos de tierras raras livianos y Gd/Yb para el de los pesados. Además, los valores de las anomalías de Ce/Ce^* y Eu/Eu^* son útiles para expresar las diferencias de estos elementos de propiedades distintas al resto de las tierras raras. En el Cuadro 2 se registran los valores de estas relaciones, normalizados a corteza superior y en la figura 7 se representan los valores (promedio, máximo y mínimo) de cada uno de los patrones señalados, con el fin que las diferencias y similitudes sean visualizadas más claramente. Sólo se incluyeron las muestras con análisis completos de elementos de tierras raras. En coincidencia

con lo que surge de la observación de las figuras 5 y 6, en la figura 7 puede verse que el patrón 1 posee $(La/Yb)_{CS} < 1$, indicando un comportamiento marcadamente diferente al del patrón 2, en el que esa relación es > 1 . La relación $(Gd/Yb)_{CS}$, es decir un fraccionamiento dentro del subgrupo de los elementos de tierras raras pesadas, también posee diferencias entre ambos patrones; en el patrón 2 es siempre > 1 mientras que el patrón 1 toma valores tanto menores como mayores a 1, pero debe señalarse que las dos muestras extremas corresponden a las que, como se ha mencionado, no siguen estrictamente al resto de las muestras del patrón 1 y en este caso la muestra 3822 alcanza el máximo valor $[(Gd/Yb)_{CS} = 2,22]$ y se solapa con las muestras de menor valor de esta relación correspondientes al patrón 2. Otra diferencia entre estos patro-

nes se registra en la anomalía de Ce, que en el patrón 1 es siempre > 1 mientras que en el patrón 2 varía desde 1 a < 1 . La relación $(La/Sm)_{CS}$ así como la anomalía de Eu, son similares en ambos patrones.

DISCUSIÓN

La composición química y mineralógica original de las rocas y su ambiente de formación controlan los contenidos y distribución de los elementos de tierras raras, por lo que diferentes tipos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas tendrán comportamientos distintos de dichos elementos (Cullers y Graf 1983, Taylor y McLennan 1985, Grauch 1989). Por lo tanto el estándar que se utilice para la normalización condicionará la forma del diagrama, otorgando mayor o menor claridad sobre su comportamiento. Los diagramas de distribución de los elementos de tierras raras normalizados a condritos (como el de la Fig. 4) son los más utilizados, ya que muestran con relativa claridad su comportamiento respecto a ese estándar considerado sin fraccionamiento de tierras raras. En dicha figura puede observarse una distribución de los elementos de tierras raras con una tendencia más o menos plana (patrón 1) y otra con una tendencia decreciente desde las tierras raras livianas a las pesadas (patrón 2). A escala regional Martínez *et al.* (2009 a) señalan que las metamorfitas de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires (sierras de Tandilia) derivaron de protolitos sedimentarios e ígneos y que los contenidos en elementos de tierras raras normalizados a condritos de rocas migmatíticas del Complejo Buenos Aires, muestran enriquecimiento de los elementos livianos, indicado por $(La/Yb)_{condritos}$ mayor a 3 y anomalías negativas en europio ($Eu/Eu^* = 0,18$ a $0,85$). La muestra 524-MyD (de Martínez y Dristas 2007), aunque no posee análisis de la totalidad de los elementos de tierras raras, parecería seguir dicha tendencia (al menos hasta Ho) y posee anomalía negativa en Eu. El basamento no alterado situado a unos 30 km al E de San Manuel (muestra 3972)

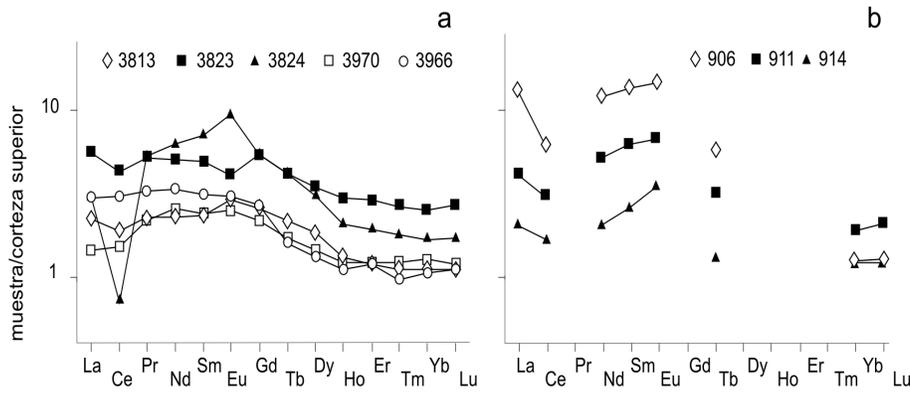


Figura 6: Abundancia de los elementos de tierras raras del patrón 2 normalizados al estándar de corteza superior de Taylor y McLennan (1985). a) Muestras de los años 2006 y 2007 analizadas por ICP-MS; b) Muestras del año 1998 analizadas por INAA.

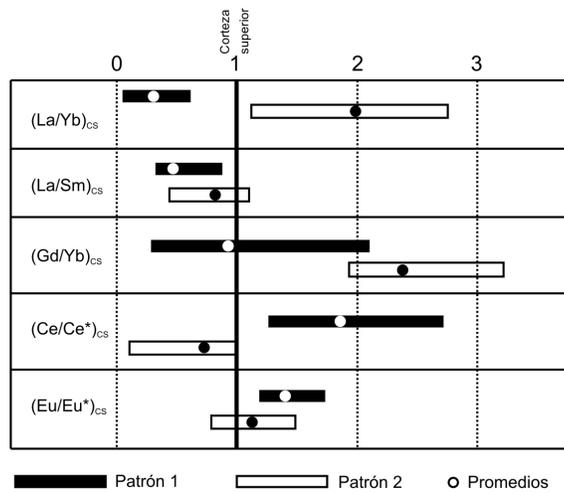


Figura 7: Relaciones de abundancia de los elementos de tierras raras y anomalías de Ce y Eu de los patrones 1 y 2, normalizados a corteza superior de Taylor y McLennan (1985).

también posee un enriquecimiento de los elementos de tierras raras livianos respecto a los pesados aunque de menor magnitud que el registrado por Martínez *et al.* (2007) y posee anomalía positiva en Eu (ver cuadro 2) que también la diferencia de la muestra 524-MyD de esos autores. No obstante lo expresado, la normalización de las tierras raras respecto a la roca que se considera como fuente primaria de este grupo de elementos (*rock parental*) puede resultar más informativa, especialmente cuando se trata de rocas alteradas. Pero debido a la ausencia de afloramientos de roca fresca en el área de San Manuel no ha podido establecerse con certeza ningún protolito específico del basamento alterado (Complejo Buenos Aires), de modo de poder utilizarlo como estándar de normalización. De acuerdo a lo observado en los frentes de explotación

predominarían los gneises migmatíticos, cuya composición original de acuerdo a Zalba y Andreis (1998) habría sido granodiorítica. Por esta causa y aceptando que las rocas metamórficas sobre las que se produjo la alteración son representativas de la corteza superior, con el fin de identificar las modificaciones producidas en la distribución de los elementos de tierras raras debido a la alteración, se han normalizado con el estándar corteza superior de Taylor y McLennan (1985), quienes señalan que tiene una composición similar a una granodiorita típica. Con los valores así normalizados, los diagramas Masuda-Coryell resultan más claros para la comparación de los patrones hallados y confirman las distribuciones diferentes de los elementos de las tierras raras, una con enriquecimiento de los pesados correspondiente al patrón 1 (Fig. 5)

y la otra con un incremento relativo de los livianos respecto a los pesados que representa el patrón 2 (Fig. 6). En el caso del patrón 1 es notable que las muestras pueden tener valores más bajos o más altos que los de corteza superior (especialmente de los livianos), sin embargo con la excepción de las muestras 3822 y 3960 mencionadas previamente, siguen la misma tendencia de fraccionamiento; estas variaciones subparalelas respecto al estándar suelen ocurrir por cambios proporcionales ocasionados por pérdidas y ganancias de masa (Gifkins *et al.* 2005). Conforme al comportamiento geoquímico muy similar que posee el grupo de los elementos de tierras raras no parece probable que un único proceso sea el generador de los dos patrones de distribución mencionados precedentemente. Las alteraciones que se producen con la participación de soluciones acuosas, tanto hipogénicas como supergénicas, donde dichos elementos poseen cierta movilidad, deben haber contribuido a estos diferentes comportamientos, ya que las características y condiciones de los fluidos y las interacciones agua-roca que provocan la alteración producen distintos fraccionamientos y concentraciones de los elementos de tierras raras. En ambientes hidrotermales las rocas afectadas por distintos tipos de alteración poseen diferentes patrones de distribución de tierras raras (Fulignati *et al.* 1999, Dill *et al.* 2000, entre otros). Bajo condiciones de intemperismo se produce una lixiviación de elementos móviles en la parte superior del perfil de meteorización y un enriquecimiento hacia su base. Los elementos de tierras raras siguen esta tendencia, con un incremento preferencial de los pesados en las zonas profundas de concentración de elementos (Nesbitt y Markovics 1997). Sobre estas bases los autores interpretan que las distribuciones de los elementos de tierras raras generadas en los niveles superiores e inferiores del basamento alterado, en un desnivel de tan sólo 10 a 15 metros, fueron provocadas por procesos de alteración hidrotermal y de meteorización.

Ambos procesos, hidrotermales y meteoríticos, han sido invocados para explicar los niveles alterados del basamento de la zona de San Manuel y de comarcas cercanas. La desaparición de la pirofilita a alrededor de los 10 m por debajo de las sedimentitas, a partir de donde dominan netamente cuarzo, illita y mica blanca acompañados por turmalina, permite a los autores descartar un origen por metamorfismo regional del filosilicato de aluminio.

Respecto a los fenómenos de meteorización, en el área de San Manuel, Zalba y Andreis (1998) describen detalladamente un perfil de meteorización debajo del nivel de cuarcitas (Formación La Juanita para estos autores) en el cual distinguen saprolito, *saprock* y *bedrock*. Estos autores asignan la formación de caolinita (así como la de interestratificados illita/esmectita) a procesos de meteorización y sugieren que la alteración meteórica se produjo sobre una pirofilitización previa del basamento. Para los materiales caolínicos explotados en la zona de Loma del Piojo, a unos 30 km al oeste del cerro Reconquista, Domínguez y Silleta (2002) postularon un origen por alteración meteórica de una diabasa. En la zona de Olavarría, 150 km al ONO de San Manuel, entre el basamento y la cubierta sedimentaria neoproterozoica se dispone un nivel saprolítico de unos 3 m de espesor (Poiré y Spalletti 2005).

Variaciones en los contenidos de los elementos de tierras raras respecto a la roca original, así como un fraccionamiento que provoca enriquecimientos en los elementos pesados, se han registrado como consecuencia de la alteración meteórica en niveles particulares de perfiles de meteorización (Nesbitt 1979, Nesbitt y Markovics 1997, Tripathi y Rajamani 2007, Bao y Zhao 2008). En esos trabajos se ha propuesto que, en la zona de meteorización extrema (suelos y lateritas) se produce una intensa lixiviación ácida de los elementos de tierras raras, por lo cual esta zona posee concentraciones de esos elementos inferiores a los de la roca sobre la que se produjo la meteorización; por de-

bajo, en rocas moderadamente meteorizadas los elementos de tierras raras están enriquecidas respecto a la roca original. También han reconocido que los elementos de tierras raras pesados lixiviados de las zonas superiores, por fenómenos de adsorción de superficie o por disminución de la solubilidad, precipitan en la zona de acumulación del saprolito, generando un enriquecimiento respecto a los livianos. Por otra parte Aubert *et al.* (2001) registraron un fuerte empobrecimiento de las tierras raras pesadas en los sectores superiores de un perfil de suelo formado a partir de granito que es menos notable en las partes profundas, debido probablemente al incremento del pH. Sharma y Rajamani (2000) también mencionan este comportamiento en algunos de los perfiles de meteorización por ellos estudiados, pero interpretan que esta distribución es poco notable debido a que la causa principal de la formación del saprolito fue la meteorización física. El patrón 1 de distribución de los elementos de tierras raras en el área de San Manuel puede ser explicado entonces por meteorización química, con una retención preferencial de los elementos pesados en el saprolito provenientes de la lixiviación extrema que se produjo en la porción superior de la zona de meteorización. Esa zona superior que debió estar representada por suelos o lateritas, no ha sido reconocida por los autores en los perfiles de los cerros Reconquista y del Medio, ni mencionada en trabajos previos (Zalba y Andreis 1998) por lo que debe haber sido eliminada por erosión antes o durante la ingesión marina que depositó la secuencia sedimentaria sobreyacente.

La mayoría de las muestras que integran el patrón 1 poseen anomalías positivas en Ce y Eu. En un perfil de meteorización estas anomalías pueden ser variables y relacionarse a distintos niveles, a sus estadios evolutivos o a los procesos que produjeron la meteorización. Braun *et al.* (1998) investigaron el fraccionamiento de los elementos de tierras raras en sistemas lateríticos y reportaron anomalías negativas de Ce cerca del frente de meteoriza-

ción saprolito-roca madre y anomalías positivas en Ce en la parte superior del saprolito y base de las lateritas-suelo. También la anomalía Ce puede explicarse debido su retención como Ce^{+4} en los oxihidróxidos de Fe producidos por meteorización, siguiendo el mecanismo expuesto por Tripathi y Rajamani (2007) para los enriquecimientos en Ce en nódulos ferruginosos formados en saprolitos. Las muestras 902 y 905 que integran el patrón 1 corresponden a los niveles inmediatamente por debajo de las cuarcitas que cubren el basamento alterado (con pseudo estratificación); dichas muestras poseen anomalías negativas en Ce pero tienen escasas tinciones ferruginosas, lo cual permite suponer que la anomalía positiva en Ce responde a su concentración en los oxihidróxidos de Fe formados por acción meteórica. La anomalía positiva en Eu no tiene una explicación precisa; en los perfiles de meteorización estudiados por Tripathi y Rajamani (2007) esta anomalía es en general negativa (respecto a la roca original meteorizada); en el paleosuelo estudiado por Nedachi *et al.* (2005) estos autores hallaron anomalías positivas a nula de Eu y negativas (normalizado a los condritos) en las rocas con menor y mayor alteración meteórica, respectivamente.

Como se ha señalado, los elementos de tierras raras de las muestras 3822 y 3960 que integran el patrón 1 no siguen exactamente el mismo comportamiento que el resto; esto puede deberse, como señalan Bao y Zhao (2008), a que el fraccionamiento de los elementos de tierras raras en los perfiles de meteorización también puede depender de la composición y estabilidad de los minerales accesorios ante los agentes exógenos. En la muestra 3822 el enriquecimiento en elementos de tierras raras intermedias (Sm a Ho) respecto a las livianas y pesadas podría ser ocasionado por algún mineral de la roca original (por ejemplo titanita); los contenidos elevados en Cr y Ni de esta muestra estarían indicando un protolito diferente, quizás un enclave máfico. En el caso de la muestra 3960 la presencia de

vetillas de cuarzo no debería afectar la distribución del conjunto de los elementos de tierras raras debido a que este mineral normalmente posee muy bajos contenidos en estos elementos (Monecke *et al.* 2002), pero en esta investigación, salvo la escasa pirita observada al microscopio, no han surgido otras evidencias mineralógicas que permitan establecer las causas por las cuales esta muestra no posee la anomalía positiva en Ce que se registra en las del resto de este patrón ni la relación $(La/Yb)_{CS}$ más baja respecto a ellas.

En cuanto a los procesos hidrotermales, Dristas y Frisicale (1984) y Frisicale (1991) propusieron este origen para las porciones arcillosas del basamento de la zona de San Manuel, señalando que la alteración hidrotermal afectó tanto al complejo ígneo-metamórfico como a las sedimentitas que lo cubren y fue controlada por la discordancia basamento-secuencia sedimentaria. Un proceso similar fue señalado por Martínez y Dristas (2007) en varios sitios cercanos a la localidad de Barker. También un origen hidrotermal con alteración de niveles tobáceos intercalados entre cuarcitas de la Formación Las Águilas fue invocado por Frisicale y Dristas (2000) para los bancos arcillosos con pirofilita de la sierra de La Tinta.

La presencia de turmalina en agregados fibro-radiados, que en esta investigación sólo han sido observados al microscopio en muestras del basamento alterado, es una clara evidencia de la acción de fluidos hidrotermales en las transformaciones que sufrió el basamento del área de San Manuel. Además, los filosilicatos y oxihidróxidos de aluminio presentes constituyen la paragénesis hidrotermal típica de la alteración argílica avanzada. Pirofilita y diásporo se generan por fluidos ácidos y oxidantes a temperaturas superiores a los 250°C hasta un máximo del orden de 340°C a partir de la cual se debería formar andalucita (Hemley *et al.* 1980); estos minerales están en equilibrio con caolinita y/o dickita por debajo de los 300°C (Hemley *et al.* 1980, Reyes 1990) temperatura que puede fijarse entre 250 y

280°C de acuerdo a Hedenquist *et al.* (1998). La presencia de turmalina, puede ser concordante con estas temperaturas, pero estaría indicando cierta participación de elementos volátiles como boro. Si bien bajo estas condiciones pirofilita y diásporo pueden estar en equilibrio con caolinita, de acuerdo a Hedenquist *et al.* (2000) por encima de los 220°C es de esperar la presencia de dickita en vez de caolinita (estructuralmente más desordenada), mineral que no ha sido detectado en ninguna de las muestras estudiadas. Si, como se supone, hubo sillimanita de origen metamórfico, fue reemplazada totalmente por diásporo, más estable en las condiciones señaladas. En las porciones más profundas, el pH del mismo fluido hidrotermal -también oxidante- habría aumentado progresivamente debido a su neutralización por reacciones con los minerales de la roca o bien por menor relación agua/roca, dando lugar a una alteración penetrativa en donde son estables, a pH cercano al neutro, pirofilita \pm illita y luego sólo illita y/o mica blanca, además de cuarzo. En esas zonas más profundas quedan restos de la biotita de las rocas metamórficas, parcial a totalmente oxidada.

En los procesos de alteración hidrotermal el comportamiento de los elementos de tierras raras no sigue una única distribución, además de la abundancia y distribución de dichos elementos en la roca original, depende de la estabilidad de los minerales primarios, la temperatura y características químicas de los fluidos y la composición de los nuevos minerales de alteración; por ello se han propuesto diversos patrones. Fulignati *et al.* (1999), respecto a las rocas volcánicas no alteradas que utilizaron como referencia, señalan que en la alteración silíceo hay un marcado empobrecimiento de los elementos de tierras raras sin modificación de la anomalía negativa en Eu, mientras que en la alteración argílica avanzada (en ese caso rica en alunita) los elementos livianos son inmóviles (o con un pequeño enriquecimiento) y los pesados son fuertemente deprimidos, sin cambio en la anomalía

negativa en Eu. También encontraron que en las rocas con alteración argílica intermedia (con halloysita y esmectitas) el patrón de distribución de los elementos de tierras raras es similar al de las rocas frescas, aunque con un leve incremento; lo mismo observan en las rocas con alteración filica (illita y esmectitas) y propilítica, aunque señalan un débil fraccionamiento. Terakado y Fujitani (1998) encontraron que en los depósitos de minerales industriales (caolín, pirofilita y sericita) generados por alteración hidrotermal hay una disminución general de los elementos de tierras raras respecto de las volcanitas originales y además, que en la alteración silíceo (sílice porosa) se produce un fuerte empobrecimiento de las tierras raras livianas mientras que las pesadas son prácticamente inmóviles; en las alteraciones dominadas por los aluminosilicatos la mayor pérdida respecto a la roca original se produce en los elementos de tierras raras intermedios (Sm y Eu). Dill *et al.* (2000) muestran distribuciones en las cuales el menor fraccionamiento de los elementos de tierras raras pesadas se produce con la alteración propilítica, mientras que en la argílica avanzada hay un mayor empobrecimiento de ese subgrupo y que en la argílica intermedia son deprimidos la totalidad de los elementos. En el basamento alterado del área de San Manuel, todas las muestras estudiadas fueron transformadas por alteración hidrotermal, sin embargo las que integran el patrón 2 no tienen señales de haber sufrido otro tipo de procesos y en él la distribución de los elementos de tierras raras representa la de rocas alteradas hidrotermalmente, con un enriquecimiento de los elementos livianos relativo a los pesados.

Por otra parte, debe notarse que en el patrón 2 los elementos de tierras raras están enriquecidos respecto de corteza superior, en cambio los elementos pesados se acercan a los valores de ese estándar de normalización. Los fluidos hidrotermales normalmente transportan muy bajas concentraciones de tierras raras y, principalmente cuando actúan fluidos ácidos se

produce una lixiviación general de los elementos de tierras raras debido a la alteración hidrotermal (Lewis *et al.* 1997). Estos valores más elevados respecto al estándar corteza superior, también se registran en la muestra 3972 del basamento no alterado del paraje El Quebracho y parcialmente en la muestra 542-MyD (de Martínez y Dristas 2007) correspondiente a un granitoide no alterado del área de Barker (estas muestras no se incluyeron en las Figs. 5 y 6). Por consiguiente esta característica puede deberse a que en San Manuel las rocas originales eran algo más ricas en elementos de tierras raras que el estándar corteza superior. Otra posibilidad es que la alteración produjo una destrucción preferencial de los minerales formadores de roca y un consecuente aumento relativo de minerales accesorios portadores de tierras raras, o bien su transformación a fases minerales secundarias que inmovilizaron principalmente las livianas.

Son escasas las investigaciones sobre la alteración del basamento de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires que incluyen información geoquímica sobre los elementos de tierras raras. Martínez *et al.* (2009b) señalan que en la cantera Villa Mónica (cercana a Olavarría) el basamento con alteración hidrotermal muestra un suave enriquecimiento de los elementos de tierras raras livianos, mientras que los pesados no muestran fraccionamiento (normalizados a los condritos). Los trabajos que presentan resultados geoquímicos de elementos de tierras raras corresponden a Martínez y Dristas (2007) quienes enfatizan que en el área de Barker la alteración es sólo provocada por acción hidrotermal, y a Domínguez y Silleta (2002) quienes propusieron que en el sitio conocido como Loma del Piojo la alteración se debe a procesos meteóricos que afectaron una diabasa. La distribución de estos elementos normalizados al estándar corteza superior de ambas zonas, a partir de los datos presentados por esos autores, se muestra en la figura 8. Puede observarse que el comportamiento de los elementos de tie-

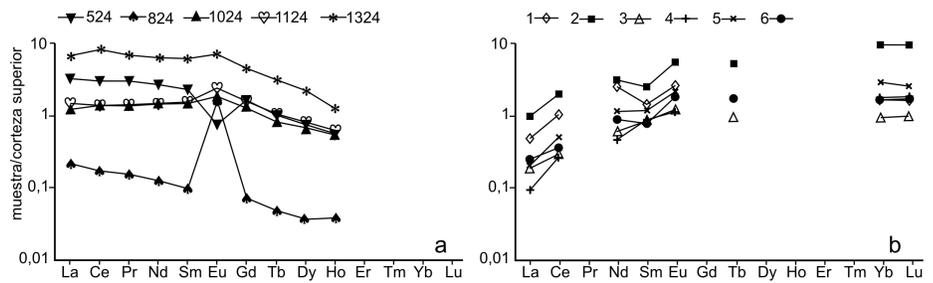


Figura 8: Abundancia de los elementos de tierras raras: a) rocas alteradas hidrotermalmente de la zona de Barker, (Martínez y Dristas 2007); b) rocas alteradas por meteorización de la loma del Piojo (Domínguez y Silleta 2002).

rras raras es diferente en cada sitio y aunque se trata de rocas de distinta composición, también debe señalarse que en un caso la alteración se asigna a la acción hidrotermal y, en otro, a meteorización.

Debe indicarse que individualmente los patrones 1 y 2 no pueden considerarse como las únicas distribuciones posibles de elementos de tierras raras ocasionadas por procesos meteóricos o de alteración hidrotermal, si no que la presencia de ambos en pocos metros de desnivel del basamento alterado es la que permite a los autores interpretar que en el área de San Manuel la superposición de procesos de meteorización y de alteración hidrotermal ha contribuido a la distribución de las tierras raras de acuerdo a dichos patrones. La secuencia en que estos fenómenos han ocurrido, puede explicarse de dos formas distintas: la meteorización precede a la alteración hidrotermal (a) o la meteorización es posterior a la alteración hidrotermal (b), tal como se describen a continuación.

a) La meteorización afectó las porciones expuestas del basamento ígneo-metamórfico produciendo un aumento relativo de aluminio y hierro y la distribución de elementos de tierras raras del patrón 1. Sobre el basamento meteorizado se produjo la transgresión marina que depositó la secuencia psamítica-pelítica neoproterozoica (Formación Villa Mónica). Posteriormente fluidos hidrotermales fluyeron por esa discordancia, tal como lo propusieron Dristas y Friscale (1984) y produjeron una alteración argílica avanzada en las porciones superiores meteori-

zadas y enriquecidas en aluminio del basamento, pero sin afectar el patrón de distribución de los elementos de tierras raras debido a la meteorización (patrón 1). A mayor profundidad la actividad hidrotermal generó una distribución de estos elementos (patrón 2) con una forma similar al de las rocas corticales, junto con la formación de illita/mica blanca y cuarzo, debido al aumento del pH de las soluciones.

b) El basamento fue alterado hidrotermalmente con la formación de pirofilita, diásporo, illita y sericita, produciéndose una zonación en la cual la estabilidad de cada especie mineral fue controlada por el pH de las soluciones. A estas transformaciones se debe el patrón 2 de distribución de los elementos de tierras raras. Posteriormente este basamento alterado hidrotermalmente fue expuesto a los fenómenos superficiales y se produjo una intensa meteorización con la formación de caolinita y la redistribución de las tierras raras que muestra el patrón 1. La secuencia sedimentaria neoproterozoica se depositó posteriormente sobre el basamento meteorizado.

Si bien no se pretende llegar a una conclusión definitiva se considera que esta segunda opción (b), propuesta en términos generales por Fernández *et al.* (2007), resulta más acorde con los resultados que surgen de esta investigación, sobre la base de los argumentos que se mencionan a continuación:

La alteración hidrotermal registrada en el basamento del área de San Manuel responde a un sistema de temperatura supe-

rior a los 250°C y con cambios en la acidez de los fluidos. A pH ácido se formaron pirofilita y diásporo; con el aumento progresivo de pH, ya sea por reacciones de neutralización al interactuar con los minerales de la roca original o por menor relación agua/roca, se formaron pirofilita illita y luego sólo illita y/o mica blanca a pH cercano al neutro. La turmalina en agregados fibroradiados, como mineral accesorio, se registra en los distintos tipos de alteración mencionados. Para las temperaturas señaladas, de acuerdo a Hedenquist *et al.* (2000), junto a pirofilita y diásporo es más estable dickita que caolinita, pero este polimorfo no ha sido detectado en ninguna de las muestras estudiadas; además las observaciones microscópicas indican que caolinita, al menos en parte, se formó a expensas de la pirofilita. Estas razones sugieren que la caolinita es un mineral posterior, es decir no forma una paragénesis con pirofilita y diásporo y, en concordancia con lo propuesto por Zalba y Andreis (1998) tendría un origen por meteorización ácida sobre rocas afectadas por alteración hidrotermal.

El empobrecimiento de los elementos tierras raras livianas respecto a las pesadas es una característica que presentan determinados niveles de los perfiles de meteorización (zona de acumulación del saprolito). Los fluidos hidrotermales que produjeron la alteración con pirofilita y diásporo, por su acidez deben haber sido sumamente agresivos y resultaría difícil que en este ambiente se mantenga su patrón de distribución de los elementos de tierras raras. Por lo tanto el fraccionamiento de dichos elementos representado por el patrón 1 (meteorización) parece haberse superpuesto al del patrón 2 (hidrotermal), provocando una lixiviación general de los elementos de tierras raras pero con una acumulación relativa de los pesados, lo cual se registra en los niveles superiores con pirofilita-caolinita y en parte de la zona de pirofilita-illita (también con caolinita) que corresponderían principalmente a niveles saprolíticos.

CONCLUSIONES

En las canteras de arcillas de la zona de San Manuel, por debajo del primer nivel de cuarzitas (Formación Villa Mónica), se registran rocas fuertemente alteradas pertenecientes al Complejo Buenos Aires en las que pudo distinguirse, desde arriba hacia abajo, una zona de pirofilita-caolinita inmediatamente por debajo de la serie sedimentaria hasta aproximadamente 5 m; una zona de pirofilita-illita (caolinita) entre los ~5 y ~10 m y una zona de cuarzo-illita que llega a las partes más profundas de las explotaciones (16 m).

El comportamiento de los elementos de las tierras raras muestra dos patrones diferentes, uno con incremento relativo desde los livianos a los pesados [(La/Yb)_{CS} < 1] y anomalías positivas en Ce y Eu (patrón 1) y otro con un comportamiento decreciente desde los elementos de tierras raras livianos a los pesados [(La/Yb)_{CS} > 1] anomalía en Ce desde nula a negativa y con anomalías positivas o negativas en Eu (patrón 2). El primero es determinado por muestras procedentes de los niveles alterados superiores (zonas de pirofilita-caolinita y de pirofilita-illita caolinita) y el segundo de los niveles más profundos (zona de cuarzo-illita). Esos dos patrones de distribución de los elementos de tierras raras se asignan a procesos de alteración diferentes: meteorización (patrón 1) y alteración hidrotermal (patrón 2).

De acuerdo a los resultados obtenidos de esta investigación se propone que, como consecuencia de la alteración hidrotermal del basamento además de turmalina se formaron pirofilita, diásporo, illita/mica blanca por fluidos ácidos a neutros y temperaturas del orden de los 250°C o algo superiores, produciendo una zonación en la que la estabilidad de cada especie mineral fue controlada por el pH de las soluciones; a estas transformaciones se debe el patrón 2 de distribución de los elementos de tierras raras. Posteriormente el basamento alterado hidrotermalmente quedó expuesto a los fenómenos superficiales y se produjo una intensa

meteorización con la formación de caolinita, que redistribuyó dichos elementos tal como muestra el patrón 1. La presencia caolinita reemplazando a pirofilita, observada al microscopio, y la ausencia de dickita (frecuente en las alteraciones hidrotermales por fluidos ácidos a esas temperaturas) permite inferir que la caolinita, con una estructura cristalina más desordenada que la dickita, no está en paragénesis con pirofilita y diásporo y debe haberse formado por procesos supergénicos.

La disminución de los elementos de tierras raras livianos respecto a los pesados del patrón 1 (coincidente con la presencia de caolinita) se habría producido por una alteración superpuesta (meteorítica) que modificó la distribución de las tierras raras generada por la alteración hidrotermal. La secuencia sedimentaria superior neoproterozoica se depositó posteriormente sobre el basamento meteorizado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas y a la Dirección Provincial de Minería de la provincia de Buenos Aires por el soporte económico y logístico. También se agradece a Victoria Von Neussoerge por su hospitalidad y el permiso para la realización de los trabajos de campo en su propiedad (estancia La Liebre).

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A. y Potts, P.J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England. *Earth Planetary Science Letters* 49: 149-165.
- Aubert, D., Stille, P. y Probst, A. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 387-406.
- Bao, Z. y Zhao, Z. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews* 33: 519-535.
- Boynnton, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare

- earth elements: meteorite studies. En Henderson, P. (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*: 63-114, Amsterdam.
- Braun, J.J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. y Muller, J.-P. 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implications for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 273-299.
- Cullers, R.L. y Graf, J. 1983. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks, ore petrogenesis. En Henderson, P. (ed.) *Rare-Earth Geochemistry*: 275-312, Amsterdam.
- Dalla Salda, L., de Barrio, R., Echeveste, H. y Fernández, R. 2005. El basamento de las Sierras de Tandilia. En de Barrio, R., Etcheverry, R., Caballé, M. y Llambías, E. (eds.) *Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires*, 16° Congreso Geológico Argentino, Relatorio: 31-50, La Plata.
- de Almeida, F.M. 1971. Geochronological division of the Precambrian of South America. *Revista Brasileira de Geociencias* 1: 13-21.
- Dill, H.G., Bosse, H.-R. y Kassbohm, J. 2000. Mineralogical and Chemical Studies of Volcanic-Related Argillaceous Industrial Minerals of the Central American Cordillera (Western El Salvador). *Economic Geology* 95: 517-538.
- Dristas, J.A. y Frisicale, M.C. 1984. Estudio de los yacimientos de arcilla del Cerro Reconquista, San Manuel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 5: 507-521, Bariloche.
- Dristas, J.A. y Frisicale, M.C. 2001. Two types of hydrothermal clay deposits in the south east rea of Tandilla, Buenos Aires province, Argentina. En Domínguez, E., Mas, G. y Craveiro, M.F. (eds.) 2001: *A Clay Odyssey*, Proceedings 12° International Clay Conference, 85-92, Bahía Blanca.
- Domínguez, E. y Silleta, A. 2002. Los elementos traza, las tierras raras e isótopos estables en la determinación de la génesis de caolinita: El caso del yacimiento Loma del Piojo, prov. de Buenos Aires. Argentina. En de Brodtkorb, M. K., Koukharsky, M. y Leal, P. (eds.) *Mineralogía y Metalogenia*, 127-134, Buenos Aires.
- Fernández, R., Tessone, M., Etcheverry, R., Caballé, M., Coriale, N. y Echeveste, H. 2007. Distribuciones de elementos de las Tierras Raras en el basamento alterado de Tandilia: zona de San Manuel. *Sextas Jornadas Geológicas y Geofísicas Bonaerenses*, Actas: 40, Mar del Plata.
- Frisicale, M.C. 1991. Estudio de algunos yacimientos de arcillas originados por actividad hidrotermal, en las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, (inédito), 217 p., Bahía Blanca.
- Frisicale, M.C. y Dristas, J.A. 2000. Génesis de los niveles arcillosos de Sierra de la Tinta, Tandilia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55: 3-14.
- Fulginiti, P., Gioncada, A. y Sbrana, A. 1999. Rare-earth element_REE/behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano Aeolian Islands, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 88: 325-342.
- Gifkins, C., Herrmann, W. y Large, R. 2005. Altered volcanic rocks. A guide to description and interpretation. Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, 275 p., Hobart.
- Grauch, R.I. 1989. Rare earth elements in metamorphic rocks. En Lipin, B.R. y McKay, G.A. (eds.) *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements*. Reviews in mineralogy and geochemistry, Mineral Society of America 21: 147-167.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. y Korojev, R.L. 1984. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace elements characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2469-2482.
- Haskin, M.A. y Haskin, L.A. 1966. Rare earths in European shales: a redetermination. *Science* 154: 507-509.
- Hartmann, L.A., Santos, O.J., Cingolani, C.A. y McNaughton, N.J. 2002. Two Paleoproterozoic orogenies in the evolution of the Tandilia belt, Buenos Aires, as evidenced by Zircon U-P SHRIMP geochronology. *International Geology Review* 44: 528-543.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A. Jr y Reynolds, T.J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Economic Geology* 93: 373-404.
- Hedenquist, J.W., Arribas, R., A. y González-Urrien, E. 2000. Exploration for epithermal gold prospects. En Hagemann, S.G y Brown, Ph.E. (eds.) *Gold in 2000, Reviews in Economic Geology* 13: 245-277.
- Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W. y Luce, R.W. 1980. Equilibria in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes. *Economic Geology* 75: 210-228.
- Iacumin, M., Piccirillo, E., Girardi, V. Teixeira, W., Bellieni, G., Echeveste, H., Fernández, R., Pinese, J. y Ribot, A. 2001. Early Proterozoic Calc-alkaline and Middle Proterozoic Tholeiitic Dyke Swarms from Central-Eastern Argentina: Petrology, Geochemistry, Sr-Nd Isotopes and Tectonic implications. *Journal of Petrology* 42: 2109-2143.
- Iñiguez Rodríguez, A.M., del Valle, A., Poiré, D.G., Spalletti, L.A. y Zalba, P.E. 1989. Cuenca precámbrica-paleozoica inferior de Tandilia, Provincia de Buenos Aires. En Chebli, G. y Spalletti, L.A. (eds.) *Cuencas Sedimentarias Argentinas*, Universidad Nacional de Tucumán, Instituto Superior de Correlación Geológica, Serie Correlación Geológica 6, 245-263, Tucumán.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C. y Kemp, A.J. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 695-706.
- Marchesse, H.G. y Di Paola, E. 1975. Miogeosinclinal Tandil. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 30: 161-179.
- Martínez, J.C. y Dristas, J.A. 2007. Paleoactividad hidrotermal en la discordancia entre el Complejo Buenos Aires y la Formación La Tinta en el área de Barker, Tandilia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62: 375-386.
- Martínez, J.C., Dristas, J.A., Massonne, H.-J. y Theye, T. 2009a. Bulk-rock geochemistry of the meta-igneous rocks from the Tandilia Range, Argentina. En Wörner, G. y Möller-McNett, S. (eds.) *International Lateinamerika-Kolloquium 2009*, Universitätsverlag Göttingen, 172-175, Göttingen.
- Martínez, J.C., Dristas, J.A., Massonne, H.-J., Theye, T., van den Kerkhof, A.M. 2009b. Hydrothermal alteration patterns in Tandilia Ranges, Olavarría area, Argentina. En Wörner, G. y Möller-McNett, S. (eds.) *International Lateinamerika-Kolloquium 2009*. Univer-

- sitätsverlag Göttingen, 175-177, Göttingen.
- Michard, A. y Albarede, F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 55: 51-60.
- Monecke, T., Kempe, U. y Götze, J. 2002. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study. *Earth and Planetary Science Letters* 202: 709-724.
- Nedachi, Y., Nedachi, M., Bennett, G. y Ohmoto, H. 2005. Geochemistry and mineralogy of the 2.45 Ga Pronto paleosols, Ontario, Canada. *Chemical Geology* 214: 21-44.
- Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279: 206-210.
- Nesbitt, H.W. y Markovics, G. 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 1653-1670.
- Pankhurst, R.J., Ramos, A. y Linares, E. 2003. Antiquity of the Río de la Plata craton in Tandilia, southern Buenos Aires province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 16(1): 5-13.
- Poiré, D. y Spalletti, L.A. 2005. La cubierta sedimentaria precámbrica-paleozoica inferior del Sistema de Tandilia. En de Barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Caballé, M.F. y Llambías, E. (eds.) *Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires* 16º Congreso Geológico Argentino, Relatorio 4: 51-68, La Plata
- Regalía, G. 1987. Caracteres geológicos del área de San Manuel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 47: 143-152.
- Regalía, G. y Herrera, H. 1981. *Phycoides* aff. *pedum* (traza fósil) en estratos cuarcíticos de San Manuel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 36: 257-261.
- Reyes, A.G. 1990. Petrology of Philippine geothermal system and the application of alteration mineralogy to the assessment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 43: 279-309.
- Rollinson, H.G. 1993. *Using Geochemical Data: evaluation, resensation, interpretation*. Longman Scientific and Technical, 352 p., Essex.
- Sharma, A. y Rajamani, V. 2000. Major Element, REE, and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in Southern India. *The Journal of Geology* 108: 487-496.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. 312 p., Oxford.
- Teixeira, W., Pinese, J., Iacumin, M., Girardi, V., Piccirillo, E., Echeveste, H., Ribot, A., Fernández, R., Renne, P.R. y Heaman, L.M. 2002. Calc-alkaline and tholeiitic dyke swarms of Tandilia, Río de la Plata craton, Argentina: U-Pb, Sm-Nd, and Rb-Sr $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data provide new clues for intraplate rifting shortly after the Trans-Amazonian orogeny. *Precambrian Research* 119: 329-353.
- Terakado, Y. y Fujitani, T. 1998. Behaviour of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 1903-1917.
- Tripathi, J.K. y Rajamani, V. 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 1674-1688.
- Varela, R., Cingolani, C.A. y Dalla Salda, L.H. 1998. Geocronología rubidio-estroncio en granitoides del basamento de Tandil, provincia de Buenos Aires, Argentina. *Segundas Jornadas Geológicas Bonaerenses (Bahía Blanca)*, Comisión de Investigaciones Científicas, Actas: 291-305, La Plata.
- Zalba, P. y Andreis, R. 1998. Basamento saprofitizado y secuencia sedimentaria suprayacente en San Manuel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires, Argentina. 7º Reunión Argentina de Sedimentología, Actas: 143-153, Salta.

Recibido: 3 de octubre, 2009

Aceptado: 15 de agosto, 2010