

Inclusiones fluidas e isotopos estables en la ganga de los yacimientos de manganeso del norte de la provincia de Córdoba

Pablo R. LEAL

*Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Pabellón II, Ciudad Universitaria, C.P.: 1428EHA, Buenos Aires.
E-mail: leal@tango.gl.fcen.uba.ar*

RESUMEN. En este trabajo se analizan las características físico-químicas asociadas a la precipitación de la ganga de yacimientos epitermales de manganeso. Estos minerales fueron formados principalmente durante la etapa póstuma del sistema, el cual es posible dividir espacialmente en tres sectores en función del mineral más abundante. En esta oportunidad se estudia el sector austral donde el mineral más común es la calcita. El análisis microtermométrico de las inclusiones fluidas sobre muestras de calcita, baritina y fluorita, hizo posible obtener salinidades del fluido de 2,7 y 4% eq. en peso NaCl y temperaturas inferiores a 100°C. Los estudios de isótopos de ^{13}C , ^{18}O y ^{34}S en calcita y baritina permitieron determinar la fuente meteórica de los fluidos asociados a su precipitación. Al mismo tiempo los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en calcita se consideran el resultado de un fluido en equilibrio con CO_2 atmosférico y cantidades menores de carbono producto de la disolución de compuestos orgánicos. Por otro lado, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la baritina pueden ser explicados por un fluido con H_2S que resulta de la disolución de sulfuros de las rocas de caja. Finalmente, se postula la presencia de dos fluidos. Un fluido ascendente fue el responsable de la precipitación de la baritina en la zona donde el H_2S se oxida a SO_4^- ; al mismo tiempo, éste pudo también formar fluorita y variedades de sílice conforme su temperatura desciende. La existencia de un fluido descendente permite explicar la generación de calcita por calentamiento del mismo.

Palabras clave: *Inclusiones fluidas, Isótopos estables, Manganeso, Sierras Pampeanas*

ABSTRACT. *Fluid inclusions and stable isotopes in non-ore minerals of the manganese ore deposits in the north of the Córdoba province.* In this paper the non-ore minerals of the southern sector of this deposit are studied. Microthermometric analysis on calcite, barite and fluorite show fluid salinities of 2.7 and 4% wt eq. NaCl, and temperatures below 100°C. Isotopes of ^{13}C , ^{18}O and ^{34}S allow to determine a meteoric source for the fluids associated to their precipitation. The $\delta^{13}\text{C}$ values obtained in calcite are considered the result of a fluid in equilibrium with atmospheric CO_2 plus the addition of carbon due to dissolution of organic compounds. On the other hand, the $\delta^{34}\text{S}$ values of barites can be explained by another fluid with H_2S contents resulting from the dissolution of sulfides from the wall-rock. Finally, the presence of two different fluids is postulated here. An upward fluid was responsible for the barite precipitation where the H_2S was oxidized to SO_4^- . This fluid could form fluorite and silica varieties as its temperature decreases. The existence of a downward fluid explains calcite generation as the descending fluid is heated.

Key words: *Fluid inclusion, Stable Isotopes, Manganese, Sierras Pampeanas*

Introducción

Los yacimientos epitermales de manganeso del norte de la provincia de Córdoba y sur de Santiago del Estero (Fig. 1) se caracterizan por el marco geológico en que se encuentran y por la complejidad que presentan al momento de estudiar su metalogenia. Parte importante de la dificultad radica en el carácter policíclico de los procesos involucrados y las especies minerales que integran la mena. Así, si bien distintos autores han estudiado su paragénesis (Rayces 1947; Arcidiácono 1973; Ramé *et al.* 1999 y Brodtkorb *et al.* 1999), aun no existe común acuerdo respecto del número de eventos mineralizantes y los productos que generó cada uno de ellos.

Dentro de este esquema, los minerales que integran la ganga adquieren fundamental importancia puesto que permiten emplear técnicas de estudio que no pueden aplicarse sobre los óxidos o hidróxidos de manganeso. Por otro lado, en todos los distritos se observa que durante las etapas finales, el sistema mermó la precipitación de mena y generó más del 90% del volumen total de la ganga. Así mismo, su distribución espacial a lo largo de todo el conjunto de estas mineralizaciones sigue un patrón bien determinado que permitió ya a Beder (1931) dividir a estos yacimientos en un sector norte cuya ganga principal son variedades de sílice, un sector central donde abunda la baritina y un sector sur donde predomina la calcita. Es así que el área estudiada en esta oportunidad incluye

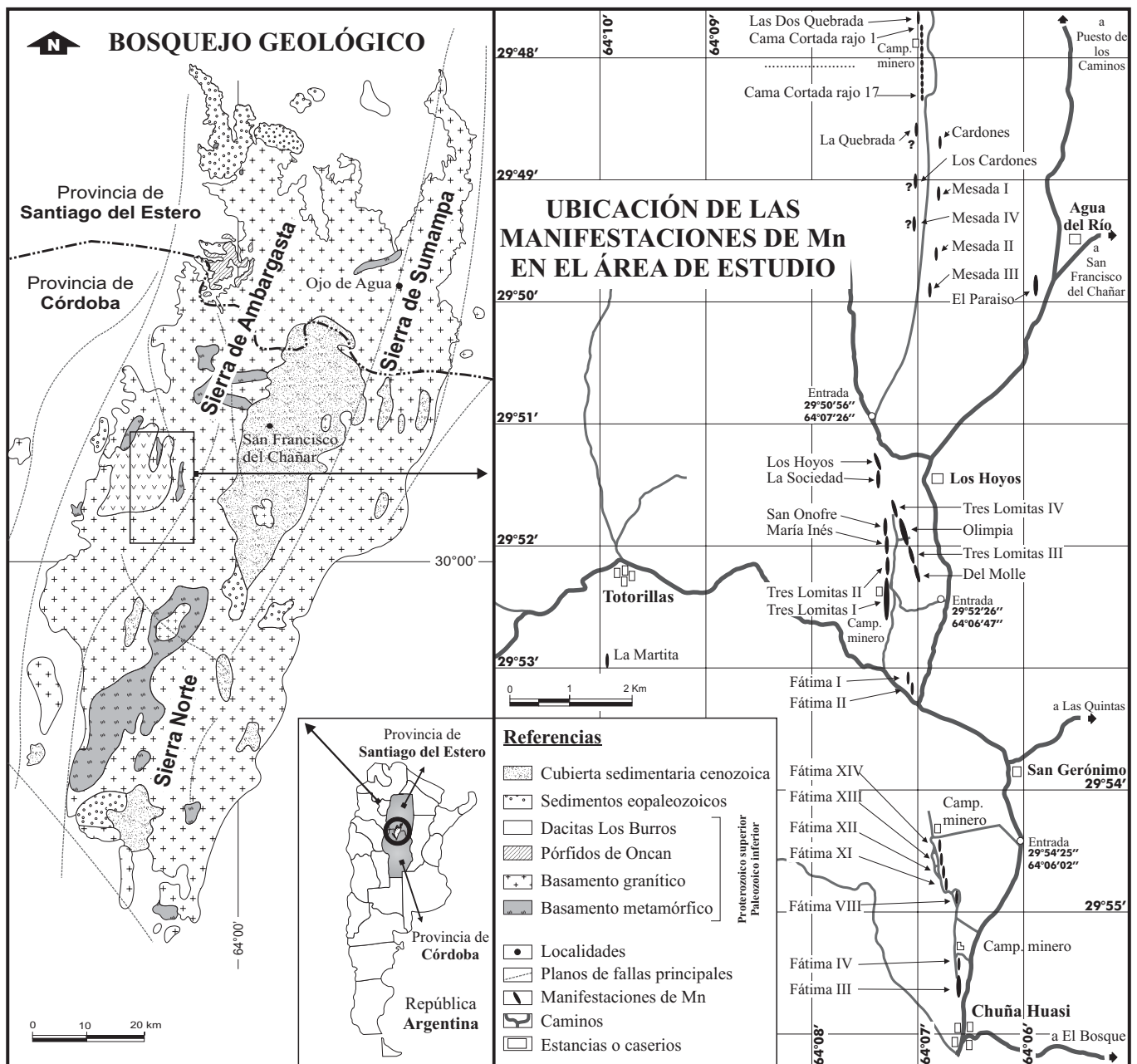


Figura 1: Mapa geológico del área de estudio modificado sobre la base de Lucero (1969). Al mismo tiempo, puede observarse la ubicación aproximada de cada una de las manifestaciones estudiadas.

al conjunto de yacimientos que representan el sector austral del sistema, en el cual la calcita predomina sobre los otros minerales de ganga.

El objetivo de este trabajo radica en caracterizar las condiciones físico-químicas imperantes durante la etapa final del sistema (en el sector más austral del mismo) y proponer un modelo plausible para la precipitación de las distintas fases minerales. Con este fin, se completaron los estudios microtermométricos previos (Leal *et al.* 2000) y se analizaron isótopos estables en calcita y baritina.

Marco geológico

El conjunto de yacimientos de manganeso que forman este sistema se encuentran en el extremo noreste de las Sierras Pampeanas Orientales, extendiéndose desde las sierras Norte de Córdoba hasta las sierras de Ambargasta en la provincia de Santiago del Estero (Fig. 1). La estructura del área se caracteriza por un conjunto de bloques con vergencia al oeste, que fueron elevados por la reactivación de estructuras previas durante el ciclo Ándico. Así, resultan serranías de

orientación meridional separadas por valles estructurales. La litología más abundante consiste en granitoides y rocas hipabisales ácidas que fueron formadas durante la aproximación y posterior colisión entre el terreno de Pampia y el cratón del Río de La Plata (Ramos 1988). Esta orogenia, ocurrida desde el Proterozoico superior al Cámbrico, es la que deforma a las sedimentitas pre-existentes (integrantes del basamento metamórfico), que hoy se hallan reducidas a pequeños colgajos sobre los intrusivos graníticos. Completan la secuencia estratigráfica sedimentitas del Paleozoico superior, basaltos del Carbonífero y del Permo-Triásico, sedimentos cretácicos y una extensa cubierta de sedimentos cenozoicos (Miró 2000). Dentro de dicha evolución geológica los yacimientos que integran este sistema se habrían generado durante el Cretácico según la edad obtenida por Brodtkorb y Etcheverry (2000).

Cabe destacar que en todos los casos el basamento granítico oficia de roca de caja para la mineralización que se halla rellenando planos de falla de orientación meridional, acorde con el estilo estructural del área. Esta situación se repite en más de 90 manifestaciones distribuidas a lo largo de 70 kilómetros, con espesores que varían de pocos metros a decenas de centímetros y largos capaces de superar al kilómetro.

La mineralización

La mena de la zona de estudio, y en general de todo este sistema, está compuesta por óxidos e hidróxidos de manganeso entre los que se destacan principalmente pirolusita (MnO_2), ramsdellita (MnO_2), hollandita ($\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$), criptomelano ($\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) y romanechita ($(\text{Ba,K,Mn,Co})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Debe resaltarse que en todos los casos el manganeso se halla como Mn^{+4} que distingue a las especies minerales de los sectores más superficiales de yacimientos hidrotermales, donde predominan condiciones oxidantes y bajas temperaturas (Roy 1968). Estos minerales fueron generados en varios estadios durante la evolución del sistema, a excepción de la etapa final cuando un cambio marcado en las condiciones del medio provoca la precipitación de los minerales de ganga con cantidades accesorias de manganeso producto de la removiliación del mismo.

Como se dijo anteriormente, el área de estudio se caracteriza por la abundancia de calcita que en ocasiones alcanza a formar vetas de varias decenas de centímetros de espesor. En cantidades inferiores al 15% en volumen del total de la ganga, le sigue en abundancia ópalo de diversas tonalidades que se halla tapizando cavidades o rellenando venillas de pocos centímetros. Cabe destacar que esta relación de abundancia se invierte en el extremo septentrional del sistema, aunque ello no es consecuencia del incremento en la cantidad de ópalo sino de la paulatina disminución de

calcita. En los yacimientos Las Fátimas (Fig. 1), se encuentran cantidades accesorias de agregados cristalinicos finos de fluorita que tapizan cavidades de la brecha de relleno de escasos milímetros de diámetro. En contadas ocasiones dichas cavidades se hallan también rellenas por cristales tabulares de baritina que no superan los 3 mm según su eje mayor. El cuarzo es siempre una fase mineral accesorio y en la zona de estudio sólo pudo ser encontrado en agregados microcristalinicos; es así, que el reducido tamaño de sus cristales impiden realizar sobre éste estudios de microtermometría. La presencia de calcedonia, sólo se observó en algunas muestras como consecuencia de la parcial recristalización del ópalo a fases más estables de sílice, por lo cual no pueden interpretarse como fases primarias. Con frecuencia pueden verse agregados finos de limonitas que offician principalmente como cemento entre clastos de brecha formados durante los eventos previos de mineralización. Por último, se hallan, esporádicamente, cantidades accesorias de agregados microcristalinicos de montmorillonita que se concentran entre la mineralización y la roca de caja.

A partir del análisis textural y estructural, de las muestras y las labores de explotación de cada una de las manifestaciones del área, se estableció la secuencia en que precipitaron los distintos minerales según se observa en la figura 2. Cabe destacar que en esta oportunidad se estudian sólo muestras de calcita, baritina y fluorita puesto que las otras fases minerales no son aptas y/o no alcanzan las cantidades mínimas necesarias para cada técnica.

Inclusiones fluidas

Para el análisis completo de los datos, en este trabajo se integran además los resultados de microtermometría que fueron obtenidos por Leal *et al.* (2000) para el área de estudio. Los datos que se adicionan en esta oportunidad fueron generados a partir de una platina de calentamiento-enfriamiento Chaixmeca en la Universidad de Buenos Aires y otra platina Linkam en la Universidad Autónoma de Barcelona, adosadas a microscopios de polarización con aumentos de hasta x50.

Puesto que la calcita y la baritina poseen clivaje perfecto y dureza baja, estos minerales se estudiaron utilizando diminutas esquirlas sin proceso de pulido, para garantizar la menor deformación mecánica y/o térmica de sus inclusiones. Por el contrario, la escasa cantidad y el reducido tamaño de la fluorita obligaron a realizar numerosas láminas bipulidas.

Petrografía de las inclusiones fluidas

Calcita: El estudio de las inclusiones fluidas en este mineral fue efectuado a partir de aproximadamente 150 esquirlas obtenidas de muestras previamente seleccio-

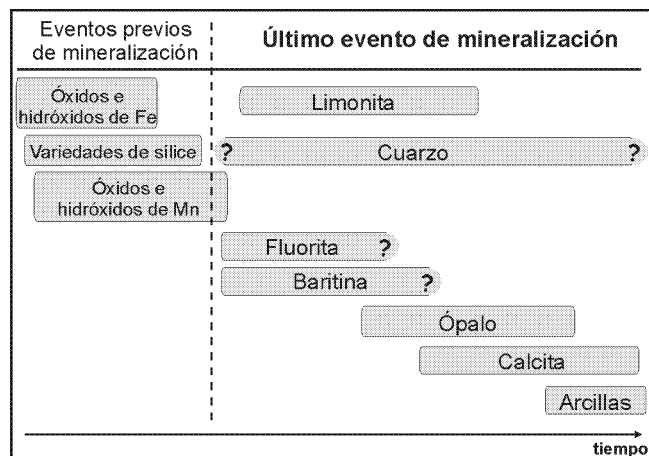


Figura 2: Secuencia temporal de precipitación de las especies minerales que componen la ganga del sistema.

nadas en donde la calcita representa la última fase mineral. Así, se analizaron ejemplares de los yacimientos Las Fátimas, Tres Lomitas, La Martita, El Paraíso y Cama Cortada (Fig. 1). Cabe destacar que en estos yacimientos la calcita es la especie mineral más importante y en ocasiones la única dentro de los minerales que componen la ganga.

Las inclusiones en este mineral son en general muy poco frecuentes; se hallan principalmente concentradas siguiendo planos de clivaje y sólo esporádicamente se las encuentran distribuidas al azar. Se distinguen así, dos familias de inclusiones: (a) las que siguen planos de clivaje con formas subredondeadas y tamaños constantes de aproximadamente $30\mu\text{m}$, y (b) las que se localizan dispersas con formas irregulares y tamaños muy disímiles que varían desde 50 hasta 200 micrones. En ambos casos, si bien con poca frecuencia, se observaron evidencias de fenómenos de estrangulamiento y pérdida de alguna de las fases fluidas. Más del 70% de las inclusiones son monofásicas y sólo el 30% restante son de tipo bifásicas acuosas. En estas últimas, si bien en general predomina la fase líquida, el grado de llenado ($f=V_{\text{liq.}}/V_{\text{total}}$) varía entre 0,7 y 0,99 como consecuencia de los procesos de deformación.

Baritina: Dada su escasa presencia este mineral se estudió a partir de esquirlas extraídas de una muestra del yacimiento Fátima II. Las inclusiones poseen tamaños que varían entre 10 y $150\mu\text{m}$, y al igual que en la calcita, se observan dos familias. Las inclusiones de menor tamaño son generalmente monofásicas y siempre se disponen siguiendo planos de clivaje que evidencian su carácter secundario. Por el contrario las inclusiones de mayor tamaño se distribuyen en forma aleatoria dentro de los cristales, son del tipo bifásicas acuosas y poseen formas irregulares. En estas últimas, son frecuentes los procesos de estrangulamiento o rotura que provocan variaciones en el grado de llenado ($f=V_{\text{liq.}}/V_{\text{total}}$) entre 0,6 y 0,95 sin una moda marcada.

Fluorita: El análisis de esta fase mineral se realizó a partir de cuatro esquirlas de diámetros inferiores al milímetro y mediante 6 láminas bipulidas obtenidas del yacimiento Las Fátimas II (Fig. 1). Las inclusiones en este mineral son extremadamente escasas y se las encuentra distribuidas al azar. Poseen formas irregulares con tamaños que promedian aproximadamente los 15 micrones. Del conjunto de inclusiones observadas sólo alrededor del 10 % son del tipo bifásicas acuosas cuyos grados de llenado ($f=V_{\text{liq.}}/V_{\text{total}}$) son cercanos a 0,8.

Microtermometría

Este análisis se realizó en forma independiente sobre cada especie mineral, determinando las temperaturas de homogenización (Th), la temperatura de fusión del hielo (Tf) y la temperatura de eutéctico (Te). Cabe destacar, que dada la fragilidad de la calcita, baritina y la fluorita, sólo en escasas oportunidades pudieron medirse todos estos parámetros sobre la misma inclusión, sin que ello altere su relación inicial de fases.

La composición del sistema: La temperatura de eutéctico (Te), necesaria para estimar la composición de las sales disueltas en el fluido acuoso, sólo pudo ser observada en contadas ocasiones cuando el tamaño del cristal y su transparencia lo permitieron. No obstante, dado que en todos los casos ésta osciló entre -20 y -24°C , se puede aceptar que la fase líquida está constituida por el sistema de dos componentes $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ ($Te=-21,2^\circ\text{C}$) o el sistema de tres componentes $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$ ($Te=-22,9^\circ\text{C}$). A este respecto, cabe destacar que, independientemente de cual de los dos sistemas predomine, el error en el cálculo de la salinidad (al suponer a todas las sales como NaCl) es despreciable dado los bajos valores obtenidos.

En cuanto a la concentración de dichas sales, la figura 3 muestra los histogramas de frecuencia que resultan de los valores de temperatura de fusión (Tf) obtenidos para cada mineral. Según se observa, dichas temperaturas no difieren sustancialmente entre los distintos minerales estudiados; la calcita presenta una moda marcada a los $-1,6^\circ\text{C}$ cercana a la de la baritina y fluorita, cuya moda se halla a los $-2,4^\circ\text{C}$. Si bien las escasas inclusiones medidas en la fluorita no alcanzan para extraer de estos datos mayores conclusiones, debe notarse que podrían tener valores ligeramente superiores. Con estas temperaturas de fusión del hielo, la concentración de sales disueltas en el líquido, según la ecuación de Bodnar (1993), resulta de 2,7 % eq. en peso NaCl para la calcita y de 4,0 % eq. en peso NaCl para la baritina y la fluorita.

Es importante destacar el carácter metaestable de muchas de las inclusiones medidas, puesto en eviden-

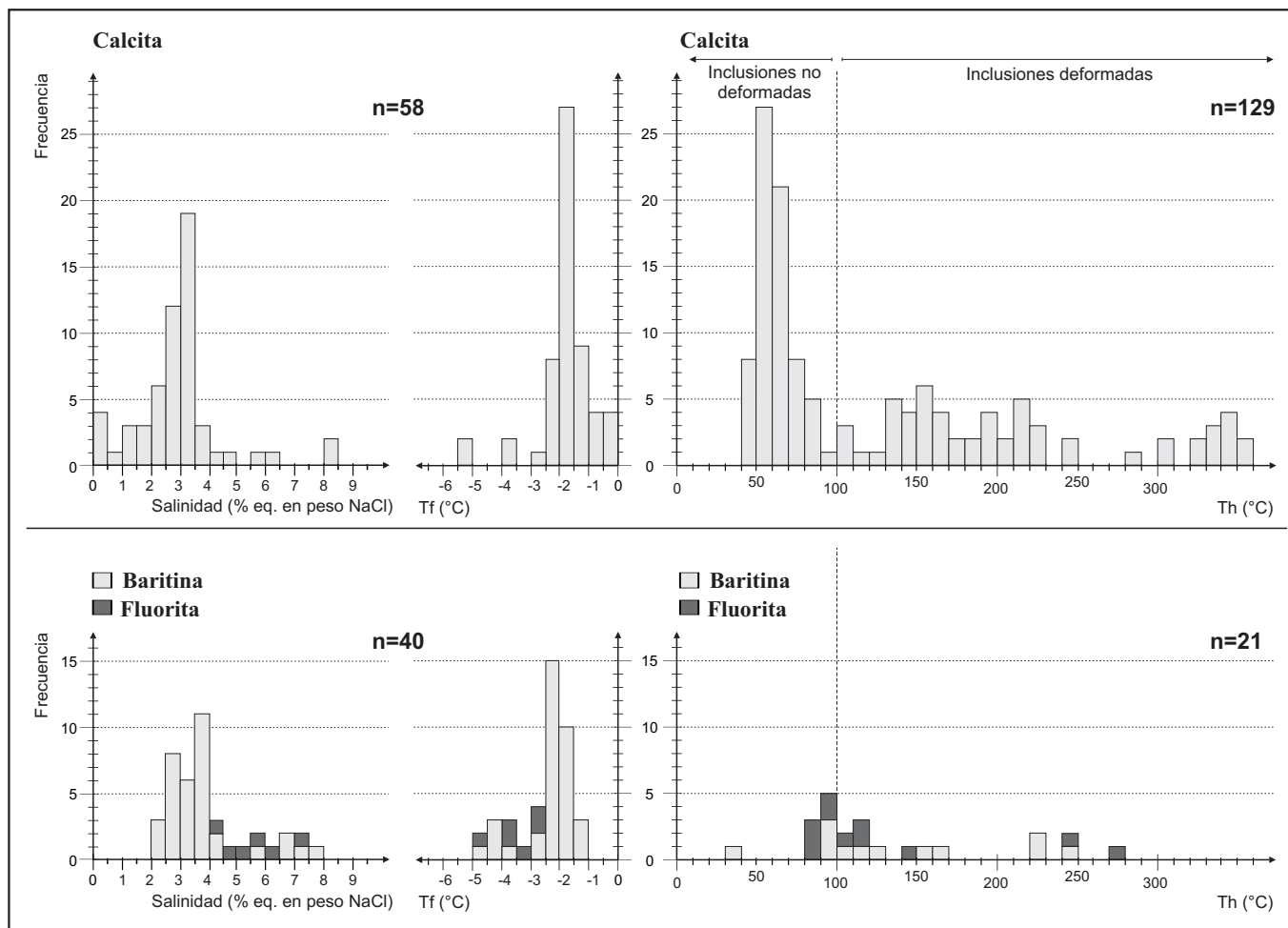


Figura 3: Histogramas de temperaturas de homogeneización (Th) y temperaturas de fusión del hielo (Tf) en muestras de calcita, baritina y fluorita. La figura permite observar las bajas salinidades del fluido y la dispersión de las temperaturas de homogeneización.

cia durante la determinación de *Tf* cuando al fundirse el último residuo de hielo no se observó la renucleación de la fase vapor.

La temperatura del sistema: Como es de esperar, según los grados de llenado, en todos los casos la homogeneización se produjo a fase líquida.

De todos los minerales estudiados, la baritina fue descartada para esta determinación puesto que evidenció gran susceptibilidad a la pérdida de fases por encima de los 100°C. Por otro lado, la escasa cantidad de fluorita y el tamaño diminuto de sus cristales impidieron alcanzar el número de mediciones estadísticamente necesarias para este análisis. Es por esto, que los valores de temperatura de homogeneización obtenidos para ambos minerales sólo sirven para mostrar su patrón errático y el amplio intervalo de temperaturas.

Por otro lado, a partir de las mediciones en calcita deben discriminarse dos poblaciones (Fig. 3): (a) las que forman la moda mayor del histograma (con más del 50% del total de las mediciones) y corresponden a inclusiones que no evidencian procesos de deforma-

ción, y (b) aquéllas que se hallan por encima de los 100°C donde no existe una moda marcada puesto que estas temperaturas resultan principalmente de inclusiones irregulares con procesos de estrangulamiento o rotura. Al mismo tiempo, dado que todas las inclusiones se disponen según planos de clivaje, que pueden coincidir con planos de crecimiento o planos de fractura, no pudo precisarse el carácter primario o secundario de las mismas.

Por lo expuesto, resulta complejo determinar cuál de las modas obtenidas corresponde a la temperatura mínima de entrapamiento. No obstante, el predominio de inclusiones de tipo monofásicas y la presencia de fenómenos de deformación en las inclusiones a partir de las cuales se midieron valores elevados de temperatura de homogeneización permiten suponer que la temperatura real de entrapamiento debió ser inferior a los 100°C. Sustentan esta hipótesis las bajas salinidades obtenidas y la existencia de ópalo en el sistema.

Finalmente, cabe destacar que los bajos valores de salinidad y temperatura determinados coinciden con el común

de los yacimientos del tipo epitermal según Lattanzi (1994) y Roedder (1979).

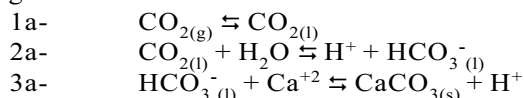
Isótopos estables

El estudio de isótopos estables se realizó sobre diez muestras de calcita a partir de las cuales se determinaron las cantidades de ^{13}C y ^{18}O , y dos muestras de baritina sobre las que se midieron las cantidades de ^{34}S . El objetivo de este análisis fue lograr determinar la naturaleza del fluido involucrado en la precipitación de cada fase mineral, la procedencia de los cationes, la mecánica de su lixiviación y posterior precipitación.

Isótopos de ^{13}C y ^{18}O : En primer lugar debe notarse que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ determinados en las calcitas (Cuadro 1) son coherentes con los valores de carbonatos precipitados a partir de aguas superficiales cuyo $\delta^{13}\text{C}$ en general varía de -5 a 15% (Hoefs 1997).

Según Ohmoto and Rye (1979) los carbonatos de aguas meteóricas presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ que pueden variar entre -2 a -10% , puesto que el origen principal del carbono proviene de la oxidación del CO_2 de origen orgánico y/o atmosférico.

De esta manera la génesis de estos carbonatos podría ser consecuencia de soluciones acuosas donde debieron ocurrir la secuencia de procesos que describen las siguientes ecuaciones:



La figura 4 muestra la relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para cada ejemplar de calcita. En primer lugar, debe observarse que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ difieren en $4,03\%$ mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ lo hacen en $3,5\%$. Estas variaciones, sin un patrón definido, permite suponer que responden a factores independientes para cada elemento.

Cuadro 1: Datos de ^{13}C y ^{18}O obtenidos en muestras de calcita y valores calculados para el fluido responsable a 100°C de temperatura.

Yacimiento	Comp. de la calcita		Comp. del fluido a 100°C	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
Tres Lomitas	-2,69	20,90	-6,66	4,82
Tres Lomitas	-0,63	20,40	-4,61	4,33
Tres Lomitas	0,02	21,50	-3,96	5,41
La Martita	-2,99	20,00	-6,96	3,94
Las Fátimas	-2,11	22,40	-6,09	6,30
Las Fátimas	-1,13	20,00	-5,11	3,94
Las Fátimas	-4,05	23,50	-8,02	7,38
Las Fátimas	-1,15	20,70	-5,13	4,63
Cama Cortada	-0,24	21,10	-4,22	5,02
Cama Cortada	-1,83	21,09	-5,81	5,01

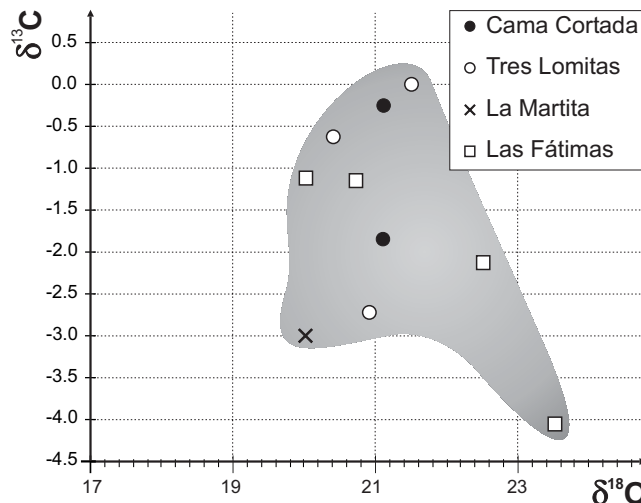


Figura 4: Relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para muestras de calcita de distintas manifestaciones de Mn del área de estudio. La falta de un patrón bien marcado impide determinar precisamente el proceso responsable de la variación de estos valores.

Así, la oscilación en $\delta^{18}\text{O}$ de aproximadamente $3,5\%$ puede explicarse fácilmente como consecuencia de perturbaciones de temperatura en el rango de 30°C . Sin embargo dicho gradiente de temperatura sólo provoca modificaciones del orden de 1% en los valores de $\delta^{13}\text{C}$, que por otro lado no disminuyen conforme lo hace el $\delta^{18}\text{O}$. Por esta razón, la variación en el contenido $\delta^{13}\text{C}$ en las calcitas debe responder a procesos en los cuales existe aporte de dicho elemento por más de una fuente. Zheng and Hoefs (1993) describen tres procesos de mezcla en ambientes hidrotermales: (1) mezcla de fluidos, (2) interacción fluido/roca y (3) alteración secundaria. Si bien la falta de un patrón en el diseño de las muestras no permite discernir entre estos procesos, se observa, por un lado que a temperaturas inferiores a los 80°C la interacción con la roca de caja no provoca variaciones importantes en las relaciones isotópicas; por lo tanto, el proceso de interacción fluido/roca se descarta para estos yacimientos puesto que la temperatura de formación estimada es inferior o cercana a aquel valor. Por otro lado, dado que la calcita es una de las fases finales y no evidencia eventos hidrotermales posteriores, es correcto inferir que el $\delta^{13}\text{C}$ presente en ésta debe corresponder a la mezcla entre fluidos distintos y no a procesos de alteración.

Para obtener mayor sustento en las interpretaciones referidas a la fuente de los cationes, se calcularon los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del fluido asociado a la precipitación de la calcita, partiendo de los siguientes supuestos:

a- Una temperatura de formación de 100°C , que representa (según lo expuesto en el estudio microtermométrico) el valor máximo del intervalo en que se halla el promedio de las inclusiones no deformadas.

b- Un ambiente oxidante, de bajo pH y baja fuerza iónica, dada las características de los óxidos de manganeso que preceden a la precipitación de estos minerales de ganga.

c- La participación dominante en el fluido de CO₂, puesto que en el promedio de los fluidos hidrotermales a pH menores de 6 este predomina por encima de HCO₃⁻ (Faure 1986).

Bajo estas consideraciones se emplearon las ecuaciones de Kim and O'Neil (1997) y de Ohmoto and Rye (1979) para calcular el δ¹⁸O y el δ¹³C del fluido respectivamente. Estas ecuaciones permiten determinar el factor de fraccionamiento isotópico (a 100°C), según:

$$1000\text{Lna}_{\text{Calcita-H}_2\text{O(l)}} = (18,030 \times 10^3)/T - 32,42$$

$$\alpha_{\text{Calcita-H}_2\text{O(l)}} = 1,016$$

$$1000\text{Lna}_{\text{Calcita-CO}_2} = (-0,891 \times 10^9/T^3) + (8,557 \times 10^6/T^2) + (-18,110 \times 10^3/T) + 8,27$$

$$\alpha_{\text{Calcita-CO}_2} = 1,004$$

luego utilizando las ecuaciones de equilibrio 1b y 2b

$$1b- \delta^{18}\text{O}_f = ((1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}})/\alpha_{\text{Calcita-H}_2\text{O(l)}}) - 1000$$

$$2b- \delta^{13}\text{C}_f = ((1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}})/\alpha_{\text{Calcita-CO}_2}) - 1000$$

se calculó la composición isotópica del fluido asociado según se muestra en la cuadro 1.

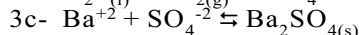
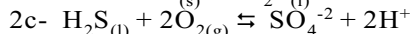
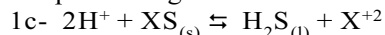
En primer lugar, debe notarse que los valores de δ¹⁸O del fluido son típicos de aguas meteóricas (Hoefs 1997), esta característica confirma lo postulado a partir de los valores de δ¹³C en las calcitas. Por otro lado las cantidades de δ¹³C del CO₂ disuelto en el fluido resulta acorde con lo esperado para una temperatura de 35°C de interfase líquido/gas y una composición promedio del CO₂ atmosférico de -7‰ (Ohmoto and Rye 1979).

En conclusión, por lo expuesto se postula que el aporte de ¹³C pudo estar controlado por proporciones variables de dos fluidos; uno en equilibrio con CO₂ atmosférico que sería la fuente principal y otro con ¹³C producto de la oxidación de materia orgánica.

Isótopos de ³⁴S: Si bien sólo se hallaron dos muestras de las cuales pudo concentrarse la suficiente cantidad de baritina para este análisis, cabe destacar que los valores determinados de δ³⁴S de 4,9 y 7,7‰ se condicen con los análisis realizados por Correa (com. pers.) en el sector central y norte del sistema donde este mineral es más abundante.

Dado que no existen evidencias de aporte de fluidos primarios durante la precipitación de la ganga en este último evento de mineralización, el azufre de las baritinas debe corresponder a la disolución de este elemento a partir de minerales presentes en las rocas circundantes. Así, como no existen sulfatos en el área y dados los bajos valores de δ³⁴S obtenidos, se descarta una génesis vinculada a la disolución de sulfatos marinos y se postula la proveniencia de este elemento a partir de la disolución de sulfuros. De este modo, la secuencia de procesos involucrados puede descri-

birse por las siguientes reacciones:



Puesto que en ninguno de estos tres procesos el fraccionamiento isotópico es lo suficientemente importante como para generar variaciones de δ³⁴S entre el sulfato final y la fuente de sulfuro inicial, los valores obtenidos de δ³⁴S en las baritinas resultan extrapolables a dicha fuente. De este modo, las cantidades de ³⁴S obtenidas podrían corresponder a sulfuros formados a partir de una fuente magmática en rocas ígneas ácidas (Ohmoto and Rye 1979).

Cabe destacar que la falta de datos del encajante granítico no permite precisar si el ³⁴S proviene de los sulfuros que éste contiene y/o de las sedimentitas proterozoicas que intruye.

Discusiones y conclusiones

Todos los datos obtenidos en este trabajo sugieren que la ganga de la mineralización estudiada responde a un sistema vinculado principalmente con fluidos meteóricos a temperaturas cercanas o inferiores a 100°C. Partiendo de esta base, se diseñó un modelo de precipitación para las especies minerales que se formaron durante el último evento de mineralización en el sector austral del sistema (Fig. 5).

Para el desarrollo de dicho modelo se supone un gradiente térmico de 100°C/km y presiones hidrostáticas con gradiente de 100atm/km, equivalente a lo determinado para el común de los yacimientos epitermales (Holland and Malinin 1979 y White and Hedenquist 1990).

La presencia de cuarzo y los datos de inclusiones fluidas en muestras de este mineral del sector norte del sistema (Correa 2000) permiten suponer que la mineralización se extiende a profundidades mayores, donde existen temperaturas más elevadas y las demás especies minerales de la ganga permanecen en solución. Estas últimas debieron precipitar en sectores más superficiales del sistema, donde las temperaturas y las presiones son inferiores.

A partir de este supuesto el modelo de formación más probable se basa en la participación de un fluido ascendente y otro descendente capaces de generar la variedad mineralógica en la secuencia observada, según se detalla a continuación.

En primer lugar, la calcita debió precipitar a partir de fluidos descendentes cargados en CO₃⁼ que resultan del equilibrio con el CO₂ atmosférico con parcial aporte de materia orgánica. Conforme estos fluidos descienden, se calientan como consecuencia del gradiente geotérmico precipitando calcita cuyo Ca⁺² pudo ser lixiviado de la roca de caja (Fig. 5).

En segundo lugar, la presencia de un fluido ascendente resulta necesaria cuando se trata de explicar la precipitación de baritina. Según este modelo, dicho fluido,

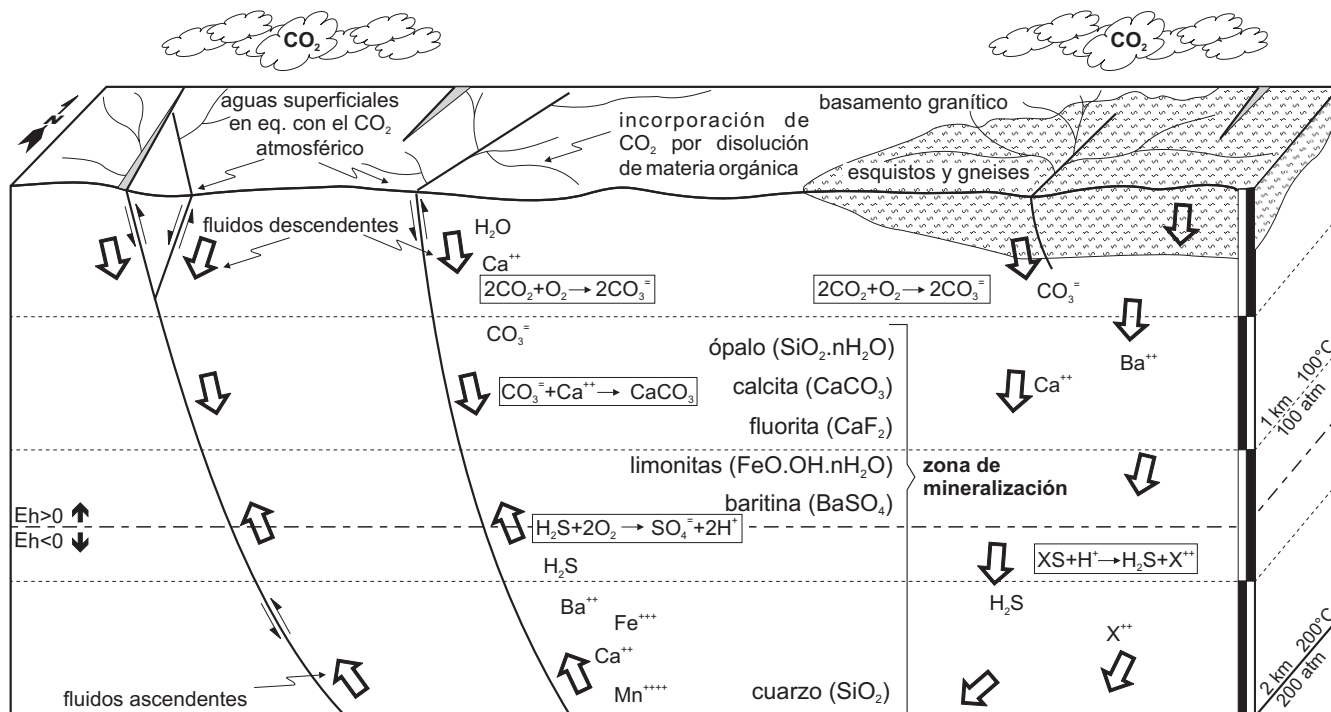
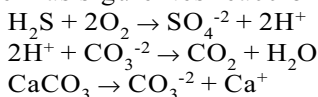


Figura 5: Modelo de formación para las especies minerales que precipitaron en el área de estudio durante las etapas finales del sistema. Este esquema se basa en la participación de un fluido ascendente y otro descendente cuya interacción con la roca de caja provoca la variedad mineralógica descrita, en la secuencia determinada.

durante su descenso debió reaccionar con la roca de caja incorporando H_2S mediante su interacción con sulfuros (reacción 1c) y Ba^{2+} puesto en solución a partir de la alteración de minerales primarios (Fig. 5). Posteriormente este fluido, al ascender, debió alcanzar niveles de $Eh > 0$ generando al ión sulfato por la oxidación de azufre según la reacción 2c. En este contexto, dada su insolubilidad, la baritina (Holland and Malinin 1979) debió precipitar a medida que se formaba dicho sulfato en la zona de oxidación del azufre.

Debe notarse que la insolubilidad de la baritina hace imposible que ésta se haya generado a partir del fluido descendente, puesto que éste conforme descendiendo incorpora azufre como sulfato (dado que $Eh > 0$) y en consecuencia debería haber precipitado baritina en forma diseminada al tiempo que se incorporaba el Ba^{2+} a la solución.

Así mismo, este esquema permite explicar la disociación entre estos minerales como consecuencia del descenso del pH que genera la oxidación del azufre inhibiendo la precipitación de calcita, según describen las siguientes reacciones:



Finalmente, si bien no existen sustanciales evidencias, la formación de la fluorita y el ópalo podría corresponder a descensos de la temperatura y consecuente precipitación de estas fases minerales por el

fluido ascendente.

La presencia de los óxidos de hierro, puede explicarse por la puesta en solución de iones férrico y ferroso durante la disolución de sulfuros (reacción 1c) y posterior precipitación cuando el fluido asciende hasta alcanzar la zona de oxidación. No obstante, dada la abundancia y recurrencia de los óxidos de hierro durante los distintos eventos de mineralización, resulta poco probable que ésta sea la única fuente de hierro.

Es importante destacar que no se encontraron sustanciales evidencias que permitan realizar hipótesis respecto de la asociación temporal entre los fluidos descendentes y ascendentes, por lo cual, si bien todos los minerales descritos pudieron formarse al mismo tiempo en distintos niveles del sistema, es posible también que obedezcan a procesos temporalmente disociados.

Se espera que futuros estudios sobre los minerales de mena permitirán obtener la información necesaria para comprender la dinámica del sistema durante sus etapas tempranas de formación y poder modelar la evolución completa del mismo para el sector austral de la comarca.

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a las Dras. Brodtkorb, Ametrano, Mutti, Vattuone y Montenegro,

a los Lics. Gonzalez Chiozza, Correa y Ghiglione y a los árbitros de este trabajo quienes contribuyeron para su notable mejoramiento. Así mismo un especial agradecimiento al Dr. Cardellach por el permanente apoyo logístico e intelectual. El presente estudio forma parte de las investigaciones que se realizan en el marco de los proyectos 4737 del CONICET y UBACYT TX51.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Arcidiácono E.C., 1973. Génesis de yacimientos de óxidos de manganeso de Ojo de Agua, Santiago del Estero, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 28 (2): 165-194.
- Beder R., 1931. Los yacimientos de minerales de manganeso en el norte de Córdoba y sur de Santiago del Estero. *Anales del Museo Nacional de Historia Natural*, 36: 431-504.
- Brodtkorb M.K. de y Etcheverry R.O., 2000. Edad K/Ar de la mineralización de manganeso de Aguada del Monte, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 55 (3): 280-283.
- Brodtkorb M.K. de, Koukharsky M., Ametrano S. y Brodtkorb A., 1999. Los distritos manganesíferos de las Sierras Pampeanas Orientales. XIV Congreso Geológico Argentino, Actas II: 310-311. Salta.
- Bodnar R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683-684.
- Correa M.J., 2000. Informe de Avance, Beca de Perfeccionamiento CONICET. Inédito, 16 p.
- Faure G., 1986. *Principles of isotope geology*, 2ª edición. John Wiley and Sons, New York, 588 p.
- Hoefs J., 1997. *Stable isotope geochemistry*. 4ª edición. Springer-Verlag. Berlín, 201 p.
- Holland H.D. y Malinin S.D., 1979. The solubility and occurrence of non-ore minerals. En Barnes H. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 461-508. New York
- Kim S.T. and O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3461-3475.
- Lattanzi P., 1994. Fluids in ore deposits. En De Vivo B. and Frezzotti M.L. ed., *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications*. 297-307.
- Leal P.R., Correa, M.J. y Mas G., 2000. Estudio preliminar de inclusiones fluidas en los minerales que componen la ganga de los yacimientos de manganeso del norte de Córdoba y sur de Santiago del Estero. 6 Congreso de Mineralogía y Metalogenia. *Publicación 6: 238-244*. La Plata.
- Lucero H., 1969. Descripción geológica de las hojas 16h. Pozo Grande y 17h. Chuña Huasi. Provincias de Córdoba y Santiago del Estero. Dirección Nacional de Minería y Geología, Boletín 107. Buenos Aires.
- Miró R.C., 2000. Hoja Geológica 1:250000, Villa Ojo de Agua, Santiago del Estero y Córdoba. SEGEMAR
- Ohmoto H. y Rye R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. En Barnes H. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 509-567. New York.
- Ramé L.G., Lira R. y Gay H.D., 1999. La mineralización de manganeso del norte de Córdoba. 14 Congreso Geológico Argentino, Actas II: 306-309. Salta
- Ramos V.A., 1988. Late Proterozoic–Early Paleozoic of South America, a collisional history. *Episodes*, 11 (3): 168-174.
- Rayces E., 1947. Los yacimientos de manganeso de Chuña Huasi. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 2 (3): 239-256.
- Roedder E., 1979. Fluid inclusions as samples of ore fluids. En Barnes H. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 684-737. New York
- Roy S., 1968. Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits. *Economic Geology*, 63: 760-786.
- White N.C. y Hedenquist J.W., 1990. Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol 36: 445-474.
- Zheng Y.F. y Hoefs J., 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. Theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in Harz Mountains, Germany. *Mineralium Deposita*, Vol 28: 79-89.

Recibido: 9 de marzo, 2001

Aceptado: 28 de junio, 2002