

HALLAZGO DE DOZYITA EN EL SKARN LOMA MARCELO, SIERRAS AUSTRALES DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES, ARGENTINA

Ballivián Justiniano, Carlos A.^{1,3}; Lanfranchini, Mabel E.^{1,4}; de Barrio, Raúl E.¹; Genazzini, Cecilia I.^{2,3}

¹ Instituto de Recursos Minerales (INREMI), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata. Calle 64 esq. 120 s/n, C.P. 1900, La Plata.

E-mail: carlos_ballivian@hotmail.com

² Centro de Investigaciones Geológicas (CIG), CONICET-UNLP. Diagonal 113 Nro. 275, C.P. 1900, La Plata.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

⁴ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA).

Hallazgo de dozyita en el skarn Loma Marcelo, Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, Argentina. La dozyita, un interestratificado regular 1:1 de serpentina y clorita con fórmula general $Mg_7Al_2[(Si_4Al_2)O_{15}](OH)_{12}$, fue reconocida en el skarn Loma Marcelo, en el basamento neoproterozoico de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires aflorante en el área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral. Este mineral fue anteriormente citado en las minas Ertsberg East (Indonesia) y Woods (Pennsylvania, Estados Unidos) y en el Complejo Ofiolítico Shetland (Escocia, Reino Unido). La dozyita del skarn Loma Marcelo fue identificada petrográficamente y mediante difracción de rayos X en muestras de roca total y fue analizada por microsonda electrónica. Se encuentra asociada a calcita, dolomita, condrodita, espinela y serpentina y su fórmula general es $(Mg_{7,11} Al_{1,45} Fe^{3+}_{0,06} Ca_{0,03})\text{O} = 8,65 [(Si_{4,14} Al_{1,86})\text{O} = 6,00 O_{15,00}] (OH)_{11,52} F_{0,48} Cl_{0,004}\text{O} = 12,00$. La dozyita del skarn Loma Marcelo se formó durante una etapa de retrogradación por reemplazo de clinocloro y, a su vez, la dozyita se encuentra parcialmente reemplazada por serpentina.

Palabras clave. Filosilicato, interestratificado regular, etapa de retrogradación, basamento neoproterozoico, Cinturón de Sierra de la Ventana

Abstract. Finding of dozyite at the Loma Marcelo skarn in the Sierras Australes of Buenos Aires Province, Argentina. The dozyite is a 1:1 regular interestratification of serpentinite and chlorite which general formula is $Mg_7Al_2[(Si_4Al_2)O_{15}](OH)_{12}$. It was recognized in the Loma Marcelo skarn, at the Pan de Azúcar Hill-Del Corral Hill area in the Neoproterozoic basement of the Sierras Australes of Buenos Aires Province. Previously, this mineral was mentioned at Ertsberg East Mine (Indonesia)

and Woods Mine (Pennsylvania, United States) and at the Shetland Ophiolitic Complex (Scotland, United Kingdom). The studied dozyite was identified petrographically and by X-ray diffraction in whole rock samples and was analyzed with an electron microprobe. The dozyite of the Loma Marcelo skarn forms an assemblage with calcite, dolomite, chondrodite, spinel and serpentinite and its general chemical formula is $(Mg_{7,11} Al_{1,45} Fe^{3+}_{0,06} Ca_{0,03})\text{O} = 8,65 [(Si_{4,14} Al_{1,86})\text{O} = 6,00 O_{15,00}] (OH)_{11,52} F_{0,48} Cl_{0,004}\text{O} = 12,00$. The dozyite of the Loma Marcelo skarn was formed during a retrogradation stage by replacement of clinoclore and, in turn, the dozyite was partially replaced by serpentinite.

Keywords. Phyllosilicate, regular interestratification, retrogradation stage, Neoproterozoic basement, Sierra de la Ventana Belt.

Introducción. El detallado estudio petrográfico y mineraloquímico del skarn Loma Marcelo, parte del basamento cristalino de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, permitió el hallazgo de "dozyita". Este mineral es un interestratificado regular trioctaédrico de clorita y serpentina con relación 1:1 cuya fórmula general es $Mg_7Al_2[(Si_4Al_2)O_{15}](OH)_{12}$ (Bailey *et al.* 1995).

La dozyita fue descrita por primera vez por Bailey *et al.* (1995) en el skarn alterado adyacente a la mina de Cu-Au-Ag Ertsberg East (Nueva Guinea Occidental, Indonesia). También fue descrita por Banfield y Bailey (1996) en la mina de cromo Woods (Pennsylvania, Estados Unidos) y en Nikka Vord, en el Complejo Ofiolítico Shetland expuesto en la isla Unst (Escocia, Reino Unido) (<http://www.mindat.org/min-1317.html>). Además de las tres localidades antes mencionadas, no se citan otras ocurrencias de dozyita en la literatura geológica, por lo que la dozyita del skarn Loma Marcelo constituiría la cuarta mención de este mineral. En este trabajo se presentan los resultados del estudio petrográfico y mineraloquímico de la dozyita del skarn Loma Marcelo.

Marco geológico. El basamento cristalino de las Sierras Australes de Buenos Aires aflora discontinuamente en el sector occidental de las Sierras Australes de Buenos Aires (figuras 1a y b). Está principalmente compuesto por los granitos neoproterozoicos aflorantes en el área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral y por los granitos cámbricos aflorantes en el Cerro Colorado, la Estancia Agua Blanca y el Cerro San Mario, además de las riolitas del Cerro La Ermita y la Estancia La Mascota y los afloramientos de ignimbrita, andesita y skarn del área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (Rapela *et al.* 2003; González *et al.* 2004; Gregori *et al.* 2005; Ballivián Justiniano *et al.* 2015).

El área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral se encuentra a 18 km al NNE de la localidad de Torn-

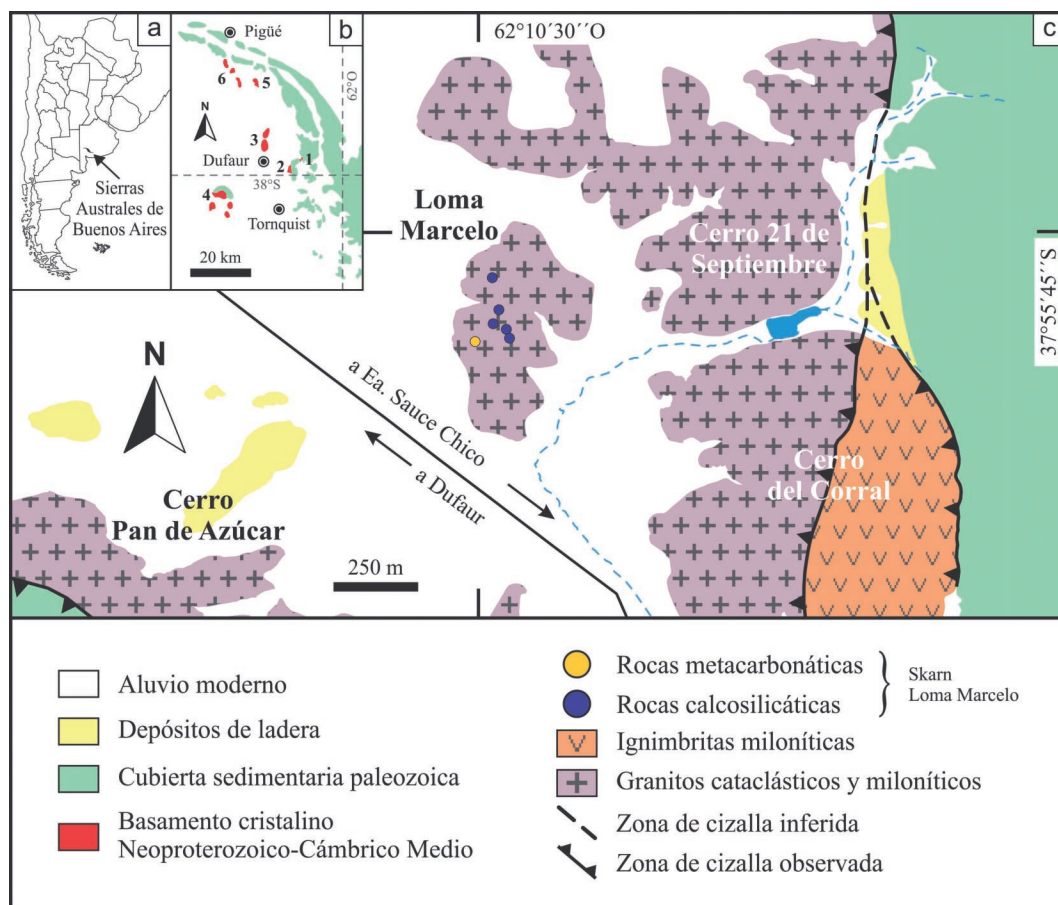


Figura 1. a) Ubicación de las Sierras Australes de Buenos Aires. b) Mapa geológico del sector occidental de las Sierras Australes con énfasis en las rocas de basamento (en rojo): 1 área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (véase la Fig. 1c), 2 granito del Cerro San Mario, 3 granito de la Estancia Agua Blanca, 4 granito del Cerro Colorado, 5 riolita del Cerro La Ermita y 6 riolita de la Estancia La Mascota. c) Mapa geológico del área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (modificado de Ballivián Justiniano et al. 2015).

quist (figura 1b). En la zona afloran granitos cataclásticos y miloníticos, ignimbritas miloníticas, metandesitas y el skarn Loma Marcelo (figura 1c) (Rapela et al. 2003; González et al. 2004; Gregori et al. 2005; Ballivián Justiniano et al. 2015). Estas rocas de basamento subyacen a las sedimentitas eopaleozoicas del Grupo Curamalal (Harrington 1947). Fechados isotópicos U-Pb SHRIMP en circones de los granitos del área dieron edades comprendidas entre 607 Ma y 581 Ma (Rapela et al. 2003; Tohver et al. 2012). La milonitización de las rocas de basamento y el plegamiento de la cubierta sedimentaria paleozoica fueron asignados al Pérmico por numerosos autores (von Gosen et al. 1990).

La Loma Marcelo se encuentra ubicada entre los cerros Pan de Azúcar y del Corral (figura 1c) y está compuesta principalmente por granitos cataclásticos y protomiloníticos entre los que intercalan

fajas de milonitas graníticas muy esquistosas (Ballivián Justiniano et al. 2015). El skarn Loma Marcelo consiste en pequeños afloramientos dispersos de rocas calcosilicáticas (skarn cálcico) y metacarbonáticas (skarn magnesiano) (figura 1c). El skarn cálcico consiste en grandita, salita, wollastonita, meionita, bitownita, vesubianita y calcita, entre los minerales más abundantes. Por su parte, el skarn magnesiano está principalmente formado por calcita, dolomita, condrodita y espinela. Los afloramientos de ambos tipos de skarn están circundados por granitos cataclásticos y miloníticos.

Los protolitos del skarn Loma Marcelo son interpretados como xenolitos incorporados durante el emplazamiento del granito neoproterozoico del área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (Ballivián Justiniano et al. 2015). El detallado estudio del skarn permitió identificar tres eventos metasomáticos de

distinta edad vinculados a fluidos de naturaleza tanto ígnea como metamórfica. El primer evento estuvo relacionado a la intrusión del granito neoproterozoico que contiene los cuerpos de skarn, el cual incorporó los xenolitos carbonáticos; el segundo evento estuvo vinculado a la intrusión de los granitos cámbricos tipo A del Cerro Colorado y la Estancia Agua Blanca y los procesos hidrotermales postmagmáticos conexos (531-524 Ma; Rapela *et al.* 2003, Tohver *et al.* 2012) y el tercero a la deformación y metamorfismo neopaleozoicos. El segundo evento introdujo flúor en las rocas de basamento del área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral y originó minerales con altos contenidos de este elemento en el skarn, como

vesubianita en el skarn cálcico y condrodita en el skarn magnesiano.

Metodología. La dozyita del skarn Loma Marcelo fue estudiada mediante análisis petrográfico, difracción de rayos X y análisis químico por microsonda electrónica. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en muestras de roca total finamente pulverizadas en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG, CONICET-UNLP) con un difractor marca PANalytical modelo X'Pert PRO. Los análisis químicos por microsonda electrónica se realizaron sobre secciones delgadas petrocalográficas en el Laboratorio de Microscopía Elec-

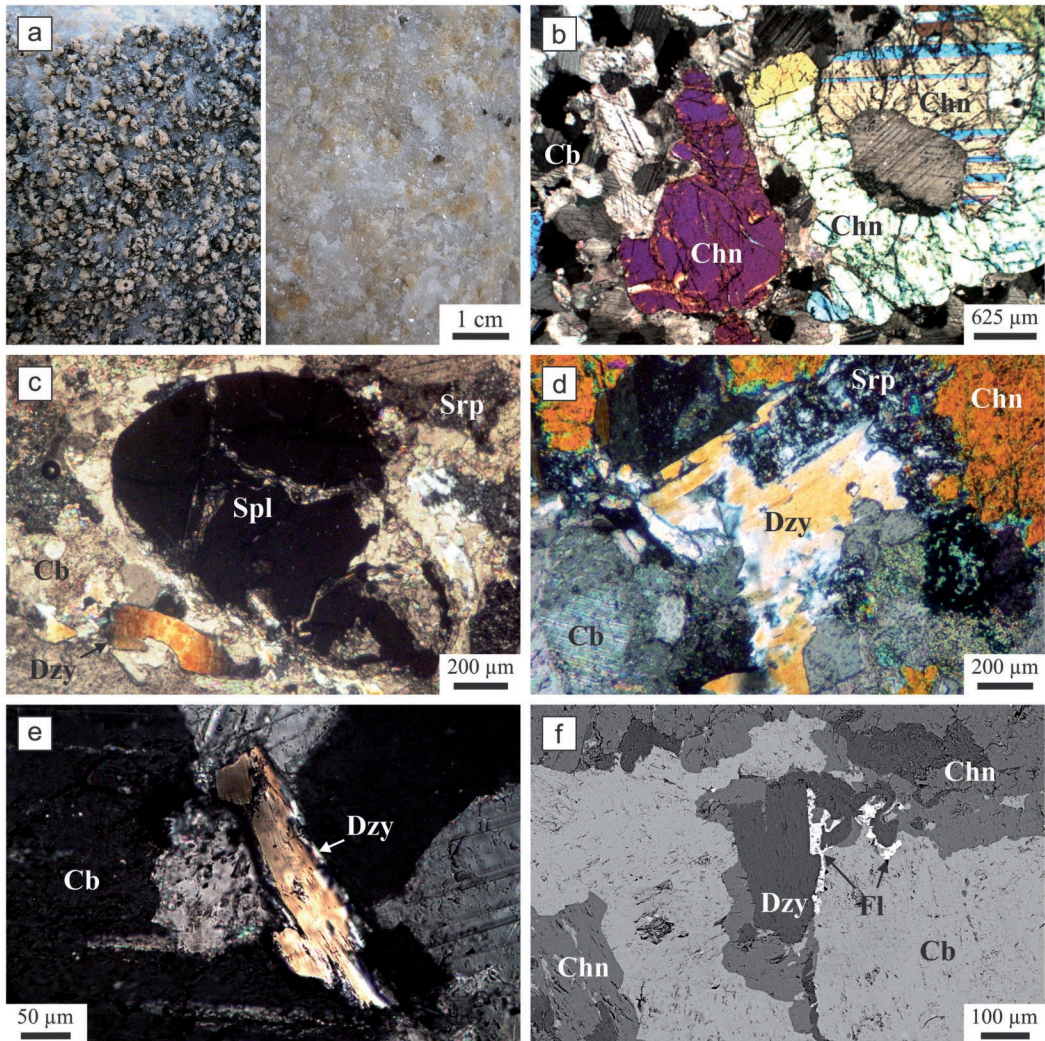


Figura 2. a) Superficies alterada (izquierda) y fresca (derecha) de la roca metacarbonática del skarn Loma Marcelo (afloramiento). b) Cristales de condrodita (Chn) en matriz carbonática (Cb). c) Dozyita (Dzy) asociada a espinela (Spl) y serpentina (Srp) (luz polarizada transmitida, nicoles cruzados). d) Dozyita y condrodita reemplazadas por serpentina (luz polarizada transmitida, nicoles cruzados). e) Cristal de dozyita en matriz carbonática (luz polarizada transmitida, nicoles cruzados)

trónica y Análisis por Rayos X (LAMARX, CONICET-UNC) con una microsonda JEOL modelo Superprobe JXA-8230.

Petrografía. La superficie del skarn magnesiano es marcadamente rugosa en el afloramiento debido a la resistencia diferencial de los minerales que la constituyen frente a los efectos de la disolución por intemperismo (figura 2a). En las superficies frescas es de color blanco amarillento a blanco anaranjado (figura 2a). El skarn magnesiano está compuesto por calcita, dolomita, condroditita y espinela y por cantidades subordinadas de dozyita, serpentina, fluorita, cuarzo, circón y pirofilita.

Los cristales de condroditita, mineral perteneciente al grupo de la humita, son de color amarillo pálido a amarillito anaranjado (figura 2a). Los individuos son anhedrales, a veces algo alargados, con bordes irregulares y longitudes máximas comprendidas entre 2 mm y 1 cm. Son ópticamente similares a los minerales del grupo del olivino, de los cuales se distinguen por la presencia de maclas polisintéticas o de contacto (figura 2b). Los cristales de espinela son de color gris azulado a violá-

ceo, tienen diámetros máximos de 3 mm y con frecuencia son euhedrales, con secciones octaédricas cuadradas, rectangulares o trapezoidales. En sección delgada son incoloros con luz polarizada transmitida y completamente isótropos con analizador (figura 2c). La condroditita y la espinela tienen textura porfiroblástica y se encuentran inmersos en una matriz carbonática (calcita > dolomita) con textura granoblástica que constituye el 60-80% de la roca (figura 2).

La dozyita constituye hasta el 3% de la roca y en muestra de mano pueden observarse algunos individuos con hábito laminar y brillo perlado. Laminillas de dozyita de hasta 500 μm de longitud se encuentran asociadas a individuos de condroditita y/o espinela (figuras 2c y d) o están dispersas y aisladas en la matriz carbonática (figura 2e). La condroditita, la espinela y la dozyita están serpentinizadas en grado variable (figuras 2c y d). En los análisis de difracción de rayos X en muestras de roca total las siguientes líneas de difracción corresponderían a la dozyita (expresadas en angstroms y sus respectivos valores de 2θ entre paréntesis): 7,1553 (12,360); 3,5591 (24,999); 2,4253 (37,037). Al microscopio

Tabla 1. Comparación composicional de las dozyitas del skarn Loma Marcelo y la mina Ertsberg East (Indonesia).

| % en peso | Análisis por microsonda electrónica | | | | Número de iones por unidad de fórmula ³ | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------|---------------------------------|--------|---|-----------------------|-----------------------|
| | Skarn Loma Marcelo ¹ | | Mina Ertsberg East ² | | i.p.u.f. | Skarn Loma Marcelo | Mina Ertsberg East |
| | n = 17 | | n = 19 | | | | |
| | Media | Desvío | Media | Desvío | | | |
| SiO ₂ | 29,93 | 0,85 | 29,69 | 0,43 | Si | 4,1357 | 4,1706 |
| TiO ₂ | 0,09 | 0,11 | | | Al | 1,8643 | 1,8294 |
| Al ₂ O ₃ | 20,35 | 1,28 | 20,29 | 0,61 | Suma | 6,0000 | 6,0000 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,03 | 0,03 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,57 | 0,20 | 1,81 | 0,14 | Al | 1,4512 | 1,5297 |
| MnO | 0,02 | 0,02 | | | Cr | 0,0029 | 0,0000 |
| NiO | 0,01 | 0,01 | | | Fe ³⁺ | 0,0598 | 0,1913 |
| MgO | 34,53 | 0,84 | 34,74 | 0,38 | Mn | 0,0023 | 0,0000 |
| CaO | 0,19 | 0,31 | 0,04 | 0,03 | Ni | 0,0009 | 0,0000 |
| Na ₂ O | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,09 | Mg | 7,1136 | 7,2748 |
| K ₂ O | 0,02 | 0,02 | | | Ca | 0,0286 | 0,0060 |
| P ₂ O ₅ | 0,03 | 0,02 | | | Na+K | 0,0167 | 0,0191 |
| H ₂ O _{calc} | 12,50 | 0,16 | 12,20 | 1,22 | P | 0,0036 | 0,0000 |
| F | 1,09 | 0,57 | | | Suma | 8,6796 | 9,0209 |
| Cl | 0,02 | 0,01 | 0,18 | 0,18 | | | |
| Suma | 99,43 | | 99,02 | | OH | 11,5207 | 11,9571 |
| | | | | | F | 0,4753 | 0,0000 |
| | | | | | Cl | 0,0040 | 0,0429 |
| | | | | | Suma | 12,0000 | 12,0000 |
| | | | | | Total | 26,6796 | 27,0209 |

¹ Este trabajo; ² Bailey *et al.* 1995; ³ Reconstrucción de la fórmula de la dozyita en base a O₁₅(OH)₁₂ y asumiendo todo el hierro presente como Fe³⁺.

petrográfico la dozyita es incolora y carece de pleocroismo. Tiene relieve bajo y clivaje perfecto. Los colores de interferencia varían entre el amarillo y el anaranjado de primer orden. Las láminas de dozyita presentan extinción ondulosa y en ocasiones se encuentran flexuradas. La figura de interferencia es biáxica y el signo óptico es positivo. Entre las láminas de dozyita y los cristales de condroita y espinela se observó fluorita (figura 2f).

Composición química. En la Tabla 1 se presentan los promedios y desvíos estándar de los análisis por microsonda electrónica de las dozyitas del skarn Loma Marcelo y de la mina Ertsberg East (Bailey *et al.* 1995) junto al número de cationes por unidad de fórmula. El recálculo de la fórmula de la dozyita se realizó en base a $O_{15}(OH)_{12}$ y asumiendo todo el Fe como Fe^{3+} . La dozyita identificada en el skarn Loma Marcelo presenta contenidos mayores de CaO y menores de Fe_2O_3 , Na_2O y Cl que la dozyita de la mina Ertsberg East. La fórmula general de la dozyita del skarn Loma Marcelo es la siguiente: $(Mg_{7,11} Al_{1,45} Fe^{3+}_{0,06} Ca_{0,03})O = 8,65$ [$(Si_{4,14} Al_{1,86})O = 6,00$ $O_{15,00}$] $(OH_{11,52} F_{0,48} Cl_{0,004})O = 12,00$, siendo evidente el elevado contenido de Mg ($X_{Mg} = 0,99$), la elevada relación Al:Si = 0,8 y el escaso reemplazo de OH por F y Cl ($X_{OH} = 0,96$).

Conclusiones. La formación de un skarn cálcico y otro magnesiano responde a la distinta composición química de los protolitos carbonáticos. A las elevadas temperaturas del primer evento metasomático se formaron forsterita y espinela en el skarn magnesiano a partir de un protolito dolomítico. La condroita con elevados contenidos de F se formó por hidratación de la forsterita durante el segundo evento metasomático por la reacción de este mineral con fluidos hidrotermales portadores de F. En el skarn magnesiano no fueron identificados minerales atribuibles al tercer evento metasomático.

Los protolitos dolomíticos suelen contener cantidades variables de clinocloro, mineral estable en un amplio rango de temperaturas, excepto a temperaturas elevadas. Durante el metamorfismo progrado el clinocloro se descompone por debajo de $555^{\circ}C$ a 100 MPa mediante la reacción $2 \text{ Dolomita} + \text{Clorita} \leftrightarrow 2 \text{ Calcita} + 3 \text{ Forsterita} + \text{Espinela} + 2 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$, aunque en los mármoles forsteríticos y skarns magnesianos el clinocloro puede también formarse durante las etapas de retrogradación (Bucher y Grapes 2011). Si bien aún no ha sido posible determinar a qué evento metasomático corresponde la formación de dozyita del skarn Loma Marcelo, al igual que la dozyita de la mina Ertsberg East (Bailey *et al.* 1995), ésta podría haberse formado según la siguiente secuencia de reemplazos: clinocloro \rightarrow dozyita \rightarrow serpentina.

Agradecimientos. Los autores de este trabajo desean expresar su gratitud a la Dra. Marta

Franchini por las oportunas correcciones y sugerencias efectuadas sobre el escrito original de la presente contribución. Este trabajo fue financiado con subsidios de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA) y por la Universidad Nacional de La Plata (proyectos 11N-617 y 11N-716).

BIBLIOGRAFÍA

- Bailey, S.W., Banfield, J.F., Barker, W.W. y Katchan, G. 1995. Dozyite, a 1:1 regular interstratification of serpentinite and chlorite. *American Mineralogist* 80: 65-77.
- Ballivián Justiniano, C.A., Lanfranchini, M.E., Recio Hernández, C. y de Barrio, R.E. 2015. Procesos metamórficos y metasomáticos en el skarn Loma Marcelo, basamento neoproterozoico de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 72 (3): 404-418.
- Banfield, J.F. y Bailey, S.W. 1996. Formation of regularly interstratified serpentinite-chlorite minerals by tetrahedral inversion in long-period serpentinite polytypes. *American Mineralogist* 81: 79-91.
- Bucher, K. y Grapes, R. 2011. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Springer, Berlín, 441 pp.
- González, P.D., Páez, G.N., Cervera, F.M. e Iribarne, M. 2004. Texturas relicticas en las metaigmimbritas neoproterozoicas del basamento del cerro del Corral, Sierras Australes de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59 (1): 103-112.
- Gregori, D.A., López, V.L. y Grecco, L.E. 2005. A Late Proterozoic–Early Paleozoic Magmatic Cycle in Sierra de la Ventana, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 19: 155-171.
- Harrington, H.J. 1947. Explicación de las Hojas Geológicas 33m y 34m, Sierras de Curamalal y de la Ventana, Provincia de Buenos Aires. Dirección de Minas y Geología, Boletín 61, Buenos Aires, 43 pp.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Fanning, C.M. y Grecco, L.E. 2003. Basement evolution of the Sierra de la Ventana Fold Belt: new evidence for Cambrian continental rifting along the southern margin of Gondwana. *Journal of the Geological Society* 160: 613-628.
- Tohver, E., Cawood, P.A., Rossello, E.A. y Jourdan, F. 2012. Closure of the Clymene Ocean and formation of West Gondwana in the Cambrian: Evidence from the Sierras Australes of the southernmost Rio de la Plata craton, Argentina. *Gondwana Research* 21: 394-405.
- von Gosen, W., Buggisch, W. y Dimieri, L.V. 1990. Structural and metamorphic evolution of the Sierras Australes (Buenos Aires Province/Argentina). *Geologische Rundschau* 79: 797-821.