

© 2013 AAGE – Asociación Argentina de Geólogos Economistas

# Geología y metalogenia del depósito celesto-barítico Llao Llao (Paleógeno?), provincia del Neuquén

Miguel Angel DEL BLANCO<sup>1</sup>  
Raúl Ernesto de BARRIO<sup>1</sup>  
Clemente RECIO HERNÁNDEZ<sup>2</sup>  
Jerónimo J. ZUAZO<sup>1</sup>

1 Instituto de Recursos Minerales (FCNyM-UNLP-CICBA), calle 64 S/N esquina 120, (1900) La Plata.

[mdelblanco@inremi.unlp.edu.ar](mailto:mdelblanco@inremi.unlp.edu.ar)

2 Servicio General de Isótopos Estables, Universidad de Salamanca, España

## RESUMEN

Se exponen las características geológicas y metalogénicas del yacimiento celesto-barítico de la mina Llao Llao, departamento Picunches, Neuquén. El depósito consiste en mantos y en menor medida vetas, emplazados en asociación con niveles calcáreos de la F. Auquilco y en las areniscas de la F. Tordillo (Kimmeridgiano), respectivamente. En ambos casos se observa una íntima relación con filones capa andesíticos de la F. Colipilli. La presencia de cantidades minoritarias de sulfuros de Fe (Cu y Pb subordinados) así como las alteraciones hidrotermales identificadas, datos de temperaturas de homogeneización de Inclusiones fluidas y datos de isótopos estables permiten vincular las mineralizaciones a fluidos hidrotermales, posiblemente relacionados al magmatismo paleógeno.

Se determina a los niveles calcáreos intercalados en las evaporitas de la F. Auquilco como uno de los principales metalotectos, señalándose mejores perspectivas exploratorias en el sector oeste del depósito.

## ABSTRACT

Geological and metallogenic features of the Sr–Ba Llao Llao ore deposit, Neuquén Province

*Keywords:* Celestite – Barite – Llao Llao mine – Tertiary magmatism – stable isotopes – Fluid inclusions

Geological and metallogenic features of the Sr–Ba ore deposit Llao Llao, Picunches County, Neuquén Province, are presented. Mineralization is constituted by stratiform bodies (“mantos”) and, in minor proportion, by small vein deposits hosted by the Auquilco and Tordillo Formations, respectively. In both cases it is observed a close relationship with andesitic sills of the Colipilli Formation. The minor amounts of identified Fe>Cu>Pb-sulfides, as well as the hydrothermal alterations, FI homogenization temperature data and stable isotope values allow to link the studied mineralizations to hydrothermal fluids, possibly related to the Paleogen magmatism.

Carbonate horizons interlayered within the evaporites of the Auquilco Formation represent conspicuous metallotects. The general geological and metallogenic features suggest the western part of the mining area as the sector with better exploration perspectives.

## 1. INTRODUCCIÓN-ANTECEDENTES

La Cuenca Neuquina es una de las regiones de Argentina que en las últimas décadas ha tenido mayor atención por parte de investigadores que realizaron estudios orientados esencialmente a la geología y exploración de hidrocarburos. Por su parte, las investigaciones sobre recursos minerales, en especial los no metalíferos, han estado circunscriptas fundamentalmente a la acción de instituciones y organismos estatales, pudiéndose señalar las contribuciones de Brodtkorb et *al.* (1975, 1982, 1989), Hayase y Bengochea (1975); Brodtkorb y Danieli (2011) y de Barrio et *al.* (2014), entre otras.

El comienzo de las explotaciones de baritina en mineralizaciones asociadas a la Formación Auquilco se remonta a los años 30 del siglo XX en el área de Mallín Quemado, sector central de la provincia del Neuquén. En un inicio se beneficiaron las estructuras vetiformes de las minas Achalay, Río Agrio y La Porfía, a través de rajos superficiales e incipientes laboreos subterráneos. El auge de la actividad exploradora de la industria petrolera de los años 40 y 50 fue un impulso que favoreció la explotación de estos depósitos dada la utilidad de la baritina como medio densificante en lodos de perforación.

Por su parte, las explotaciones de celestina en la mencionada unidad estratigráfica comenzaron en tiempos algo posteriores a los de la baritina. En los años 50, y a partir del descubrimiento de manifestaciones barito-estroncianíferas (minas Cotita y Achari Car, Del Blanco y Barbieri, 1999), comienza la explotación de la mina Llao Llao, situada unos 7 km al oeste de la mina Achalay, en el faldeo occidental del Cordón de Cuchillo Curá (Fig. 1a).

En la presente contribución se presentan nuevos datos geológicos, geoquímicos y de inclusiones fluidas que han permitido una descripción más completa del yacimiento Llao Llao y que, por otra parte, han posibilitado esbozar un modelo metalogenético para la región del anticlinal de la sierra de la Vaca Muerta, con la definición de elementos metalotécticos, litológicos y estructurales.

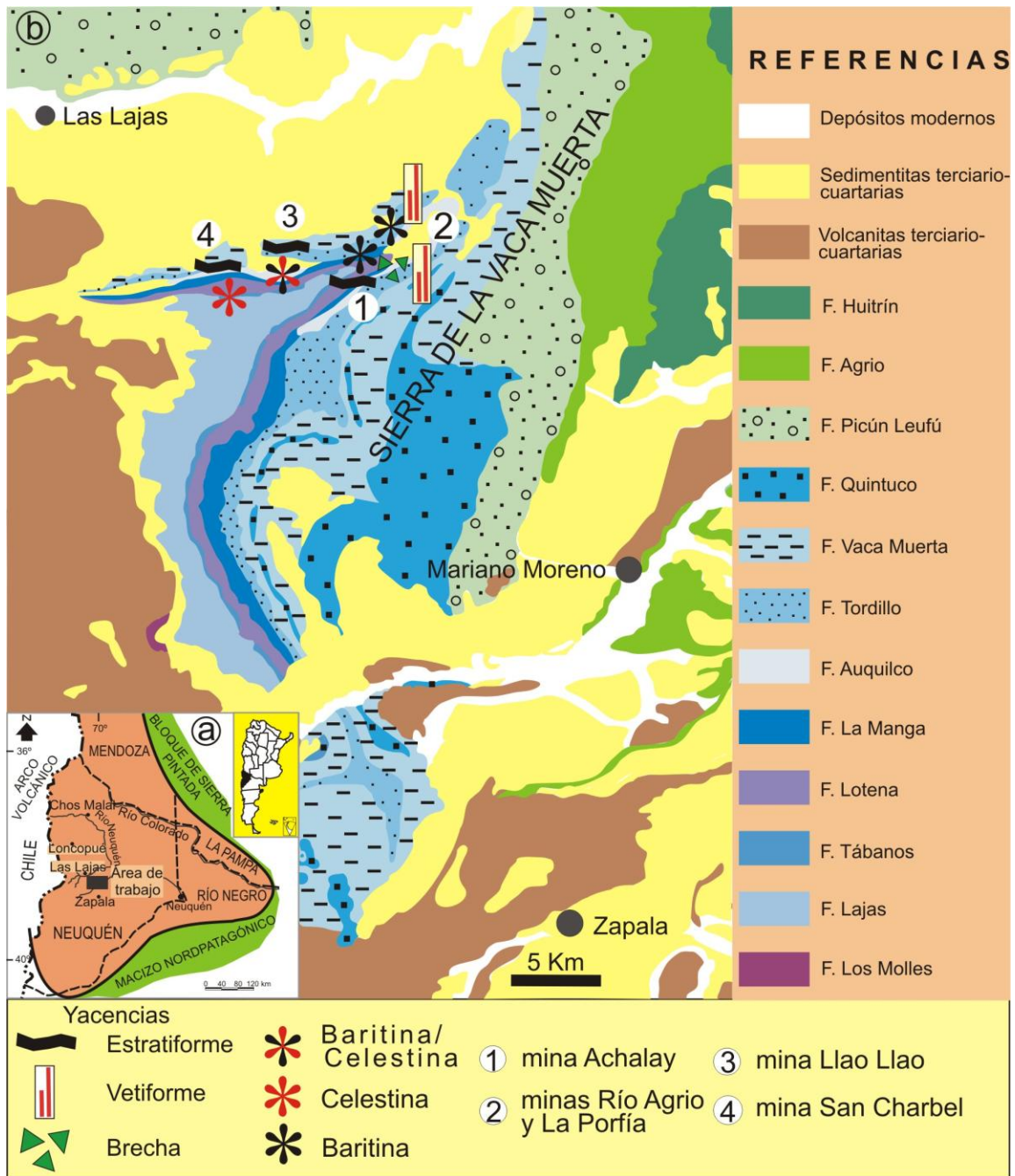


Fig. 1. a) mapa de ubicación de la zona de estudio; b) mapa geológico regional (extractado y modificado de Leanza, 2011)

## 2. GEOLOGÍA REGIONAL

Desde el punto de vista geotectónico, durante el lapso Jurásico Inferior-Cretácico Inferior, la Cuenca Neuquina se caracterizó por desarrollarse en un ambiente de perifit asociado a una zona de subducción activa, con alto

buzamiento y a un arco volcánico a lo largo de la margen occidental, condiciones que permitieron, hacia el este, una fuerte subsidencia de cuenca de retroarco, con la depositación de más de 4000 metros de sedimentos (Vergani et al. 1995; Howell et al. 2005).

La región del anticlinal de la Sierra de la Vaca Muerta, donde se sitúan las mineralizaciones de Sr-Ba aquí estudiadas, comprende una estratigrafía dominada por unidades litológicas asignadas al intervalo Jurásico medio-Cretácico Inferior (Gulisano et al. 1984) en las que se destacan las correspondientes a la parte superior del Grupo Cuyo (Bajociano-Calloviano), el Grupo Lotena (Calloviano-Oxfordiano) y la sección inferior del Grupo Mendoza (Kimmeridgiano-Berriasiano) (Fig. 1b).

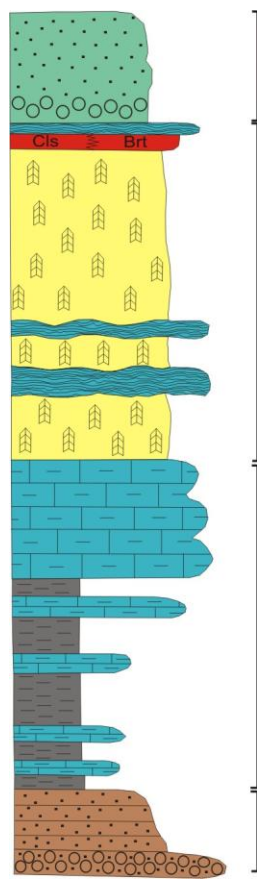
El Grupo Cuyo está representado en la zona del Cordón de Cuchillo Curá por la Formación Lajas, compuesta por conglomerados finos y areniscas y por la Formación Tábanos, integrada por dos horizontes de calizas laminadas, de coloraciones castaño-claras, entre los cuales se emplaza discontinuamente un nivel celestínico, explotado durante algunos años (mina San Charbel y otras). El conjunto forma parte del flanco occidental del anticlinal asimétrico de la Sierra de la Vaca Muerta.

El Grupo Lotena es el de mayor distribución areal. Está compuesto por la Formación Lotena, con conglomerados y areniscas castañas, la Formación La Manga, calizas laminadas con intercalaciones pelíticas grises oscuras y la Formación Auquilco, con una potente sucesión de yeso/anhidrita que incluye niveles calcáreos laminados y fétidos, que integran una sucesión carbonático-evaporítica, correspondiente a un ambiente restringido dominado por aguas hipersalinas.

Por encima, se sitúan los conglomerados y areniscas de la Formación Tordillo, que representan un evento de continentalización de tipo regresivo y luego las pelitas y calizas de la Formación Vaca Muerta, que indican un nuevo evento de ingresión marina, en el límite Jurásico-Cretácico.

### **3. GEOLOGÍA LOCAL**

La estratigrafía de la mina Llao Llao e inmediaciones (Fig. 2) está integrada exclusivamente por unidades pertenecientes al Grupo Lotena.



F. Tordillo

F. Auquilco

F. La Manga

F. Lotena

La tectónica neocretácica ha impreso un definido estilo estructural que se tradujo en la generación de pliegues asimétricos y buzantes con ejes de rumbo NE-SO y un sistema de fracturas de rumbo NE-SO y NO-SE: En el área de la mina, la sucesión es homoclinal con estratos que inclinan entre 30 y 50° al NNO.

**Fig. 2.** Perfil columnar (sin escala) del área de la mina Llao Llao. (modificado de Casé et al. 1990).

El yeso de la Formación Auquilco se presenta en bancos muy mal estratificados, deformados y recrystalizados, teñidos por óxidos e hidróxidos de Fe que le imprimen una fuerte coloración rojiza. Su textura es

en general nodular, en forma subordinada laminar. Los nódulos presentan una morfología ovoidal, o con forma de listones, con un diámetro generalmente comprendido entre 3 y 8 cm, cuyos contornos quedan bien definidos por bandas de tonalidad más oscura, de espesor milimétrico, de material carbonático (micrítico). Por su parte, los bancos de caliza intercalados, están mejor estratificados y son mucho más resistentes, de coloraciones grises castañas, despidiendo un intenso olor fétido al ser golpeados con el martillo.

Un rasgo distintivo de estas intercalaciones es la presencia de un bandeamiento primario, que incluye a pequeñas estructuras nodulares, integradas por material micrítico, que en parte ha sufrido recrystalización a microesparita. Esta disposición ha sido parcialmente obliterada por las transformaciones diagenéticas acontecidas. Si este bandeamiento se presenta bien conservado, se puede identificar la formación de una estructura de génesis microbial, constituyendo un boundstone. Estas bandas están parcialmente modificadas por recrystalización, configurando de tal manera una textura de tipo DCR, en el sentido de Fontboté y Amstutz (1983). En éstas se desarrolla una banda o generación 1 central integrada por calcita de grano muy fino, micrítico, con importante cantidad de óxidos de hierro. Posteriormente sigue una segunda

generación, conformada por material microesparítico, con menor cantidad de impurezas.

Entre bandas correspondientes a la generación II, pueden quedar solamente espacios vacíos, o bien puede existir un relleno tardío de calcita esparítica, yeso o celestina.

Por encima, se disponen bancos arenoso conglomerádicos con estratificación en general poco marcada, que corresponden a los términos basales de la F. Tordillo. Esta unidad aparece integrada por una arenisca mediana, de tonalidad verdosa, con clastos angulosos a subangulosos de cuarzo, en forma predominante, con feldespatos alcalinos y plagioclasas en forma subordinada, los que presentan una variable alteración a arcillas y también sericita, la cual adquiere mayor desarrollo en las cercanías de la mineralización. El cuarzo en algunos casos alcanza al 50 % de total reconociéndose además litoclastos de rocas volcánicas, con textura pilotáxica integrada mayoritariamente por plagioclasas.

#### **4. LA MINA LLAO LLAO.**

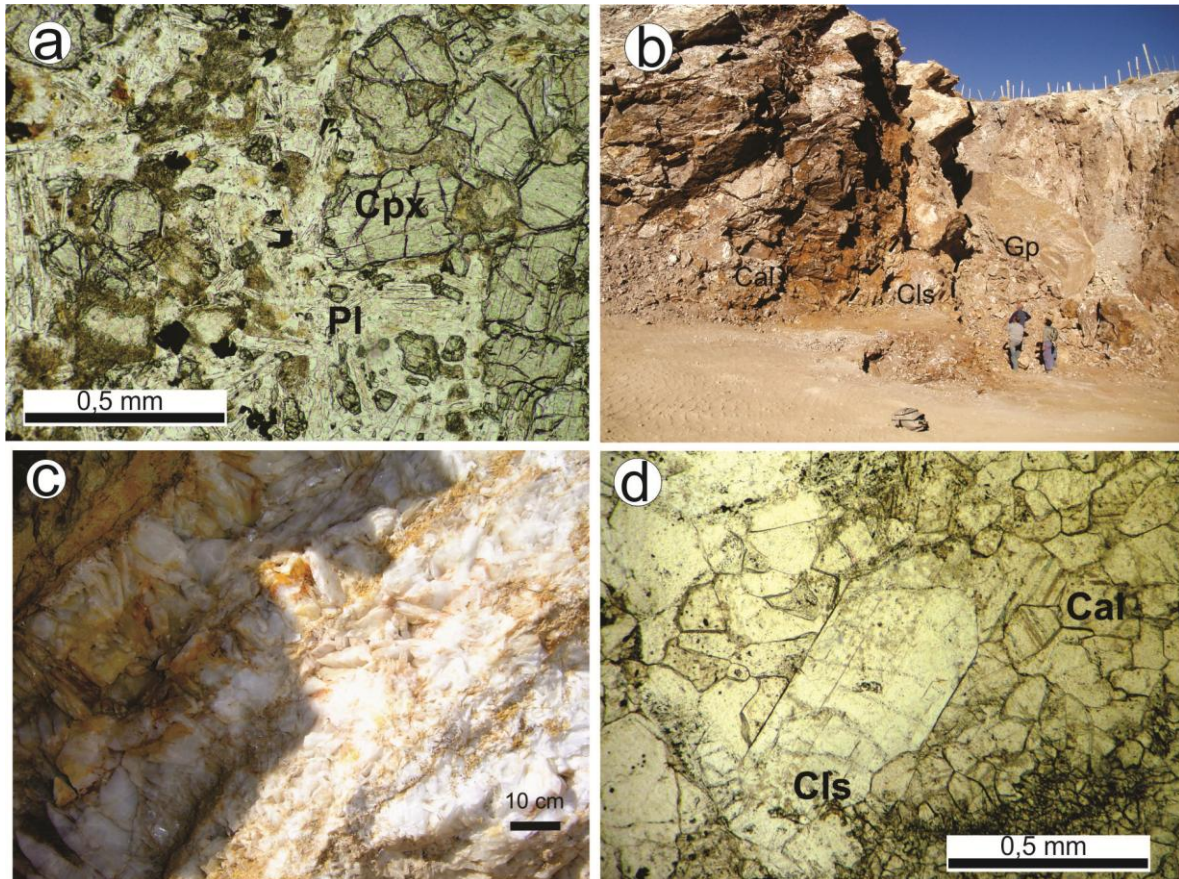
##### **LABORES DE CELESTINA**

Se reconocen dos labores principales a cielo abierto, separadas unos 30 metros entre sí. Ambas tienen morfología en planta aproximadamente ovoidal. La cantera oeste se encuentra actualmente activa. Tiene unos 80 x 50 metros mientras que la oriental, de unos 40 metros en dirección N-S y 50 metros en dirección E-O. se halla inactiva desde hace varios años.

En la cantera antigua, se reconoce un manto de celestina, con potencias de 1 a 1,5 metros, interdigitado con calcáreos macizos a bandeados. En estos últimos se identificaron texturas tipo ritmitas o cebradas con alternancia de finas bandas de carbonato y celestina, y en otros sectores celestina con textura maciza con evidencias de recristalización. Los cristales de celestina presentan dimensiones centimétricas a menudo constituyendo drusas. En parte han sido afectados por fluidos hidrotermales que han provocado impregnaciones de óxidos de Fe y Mn. Ocasionalmente se advierte, de manera intersticial, cristales de pirita fresca, de pocos milímetros de diámetro. Entre los niveles calcáreos recristalizados, a manera de filón capa, se reconoce un cuerpo intrusivo, de alrededor de 1,5 metros de potencia, descubierto durante el avance de las tareas de explotación de la cantera (Casé et *al.*, 1990). Presenta textura porfírica (Fig. 3 a), integrada por fenocristales de 2 a 3 mm de longitud de clinopiroxeno, posiblemente augita, otros de plagioclasas (andesina) en textura intergranular con apatita y mafitos como minerales accesorios, en una matrix argilizada, teñida con óxidos de hierro.



Este intrusivo sería asimilable a la F. Colipilli, de edad paleógena, perteneciente al denominado por Llambías y Aragón (2011) como Cinturón Andesítico Paleógeno Naunaucó.



**Fig. 3.** a) fotomicrografía de sección delgada, con nicóles paralelos, donde se observa la textura porfírica del filón capa de la F. Colipilli. Cpx: clinopiroxeno, Pl: plagioclasa, b) vista panorámica de manto de celestina (Cls) teñido por óxidos de hierro en labor nueva, a cielo abierto, sobre el nivel de yeso (GP) c) detalle del manto de celestina, con restos de calcáreos no reemplazados, d) fotomicrografía en sección delgada, nicóles paralelos, donde se observan cristales de celestina: Cls reemplazando a mosaico carbonático: Cal. Abreviatura de minerales según Kretz (1983).

La labor nueva, (Fig. 3 b) presenta al sur un nivel de yeso de la F. Auquilco, por encima del cual se encuentra el horizonte principal de mineral explotado y escasos enclaves de calcáreos (Fig. 3 c). Al microscopio pueden observarse rasgos de reemplazo de los carbonatos por cristales euhedrales de celestina (Fig. 3d). Por encima se sitúa el nivel calcáreo, que presenta una potencia aparente de 10

metros. Este importante espesor es posible se deba a repeticiones tectónicas, tal como lo había señalado Lambert (1956).

Tanto en la mena de celestina como en los bancos calcáreos, se reconocen sulfuros de hierro. Sobre los cristales de celestina, se identifican pequeños cristales de pirita, que ocasionalmente alcanzan el cm de diámetro. En los niveles carbonáticos, se reconocen vetillas milimétricas tardías integradas por pirita y marcasita minoritaria.

### **LABORES DE BARITINA**

En el sector oriental del yacimiento, a unos 300 metros en dirección NE, se encuentra una labor subterránea donde se presenta una mineralización barítica mantiforme de disposición lenticular, con potencias variables entre 2 y 4 metros, con buzamientos de 30° al NNO, que se acuña a cota de -50 metros de profundidad. (Fig. 4).

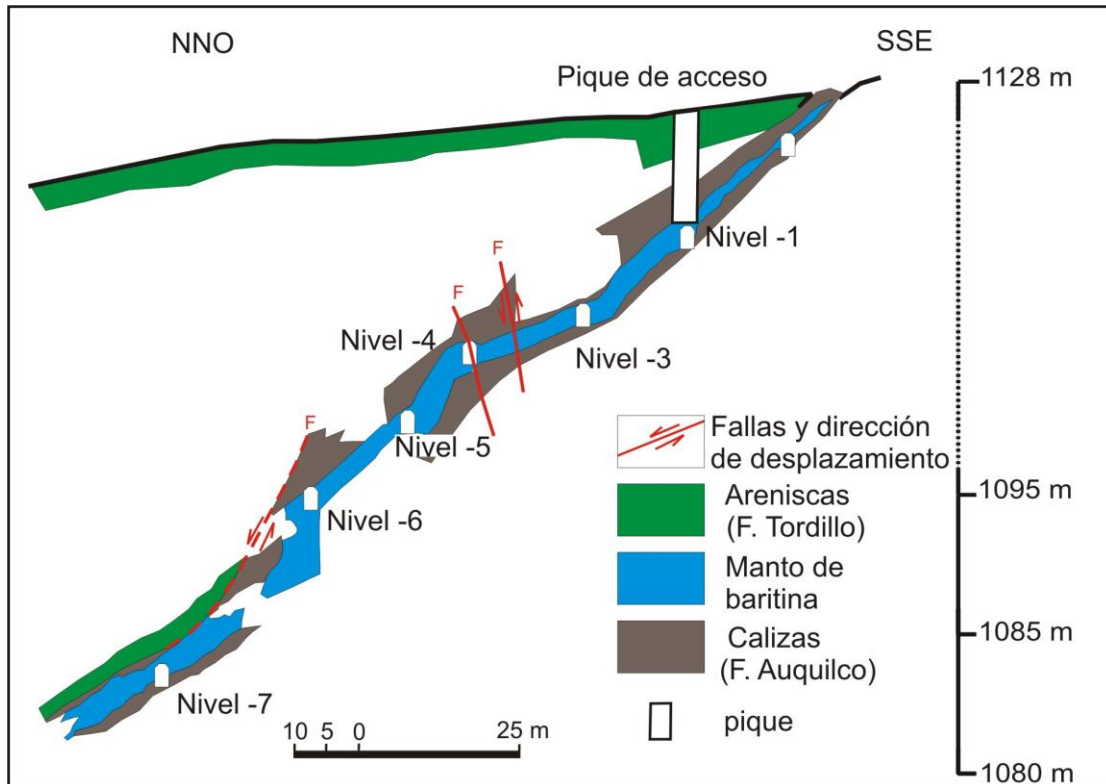
En superficie, este manto se pone de manifiesto a través de un rajo a cielo abierto, donde se observa el manto de barita, entre calcáreos que corresponden a los depósitos algales (boundstone) de la F. Auquilco y areniscas de la F. Tordillo. Las calizas exhiben vetillas y concentraciones irregulares de baritina espática.

La baritina es de textura maciza y tonos grisáceos a levemente rosados. En los niveles más profundos se presentan, en génesis tardía, sulfuros, esencialmente pirita. La mineralización de sulfuros se extiende no sólo al manto barítico, sino también a las adyacentes areniscas de la F. Tordillo, que conforman el techo de la mineralización, aprovechando sus planos de laminación.

En la pirita se reconocen pequeñas inclusiones de pirrotina, de formas irregulares, con tamaños de hasta 50 micrones. Se le agregan pequeñas inclusiones de hasta 15 micrones, de posible esfalerita. Por último, se identificaron muy pequeñas concentraciones de calcopirita, en la baritina, de hasta 40 micrones. Sobre la calcopirita se reconocen escasas cantidades de covelina, desarrollando texturas en halo o borde.

Muy ocasionalmente, se observaron asociadas a calcopirita, pequeñas concentraciones de tetraedrita, dispuestas en bordes de granos, de hasta 15 micrones. Esta asociación de sulfuros del manto de baritina, se asemeja a la paragénesis mineral indicada por Leveratto (1982) para el vecino depósito barítico de Achalay.





**Fig. 4.** Mapa de detalle de la labor subterránea barítica de la mina Llao Llao (extractado y modificado de Danieli, 2006).

### OTRAS MANIFESTACIONES

Hacia el sector oriental de la mina Llao Llao se visualizan cuerpos vetiformes discordantes, por lo general comprendidos entre 10 y 15 cm de potencia, emplazados en los términos inferiores de la F. Tordillo. Están constituidos por celestina y baritocelastina, siendo más común la segunda. Presentan un desarrollo de cristales de pocos milímetros, levemente tabulares pero que al microscopio exhiben marcada tendencia a una textura plumosa. Las vetas presentan tonos desde blanquecinos a castaño negruzcos, motivados por la presencia de importantes concentraciones de óxidos de hierro y manganeso, dominando entre los primeros la goethita, mientras que en los de manganeso se identificó pirolusita y posible bixbyita. Por sectores se observan agregados de sulfatos de Sr-Ba con cristales de más de 1 cm de tamaño, tabulares, de muy buen desarrollo cristalino, aparentemente posteriores a los minerales de hierro. Ocasionalmente se ha identificado la presencia de galena, como muy pequeños cristales incluidos en la baritocelastina.

## 5. ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

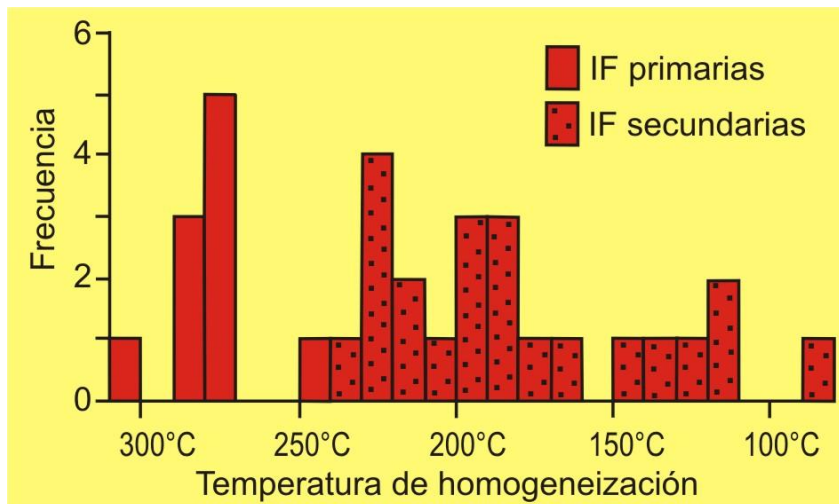
Las alteraciones hidrotermales identificadas corresponden a procesos de argilización, más débiles que los señalados en el vecino depósito de Achalay (Leveratto, 1982, Del Blanco, 2000). Estas alteraciones son más claramente visibles en los niveles basales arenosos de la F. Tordillo. En clastos incluidos en una veta de estructura brechosa del sector oriental de la mina Llao Llao, se ha identificado la presencia de caolinita, así como también intercrecimientos de illita–esmectitas.

La formación de cloritas sobre minerales félicos, así como la formación de sericita ya había sido indicada por Canelle (1950), atribuyéndolas a la circulación de fluidos hidrotermales de baja temperatura.

La alteración sericítica es de mayor intensidad en los depósitos vetiformes de Achalay y Rio Agrio.

## 6. INCLUSIONES FLUIDAS

Se efectuaron estudios microtermométricos en inclusiones fluidas en láminas bipulidas de 200 a 500 micrones de espesor, realizadas en cristales de celestina.



**Fig. 5.** Histograma de frecuencias vs temperatura de homogeneización de inclusiones fluidas estudiadas en celestinas de la mina Llao Llao.

Los estudios fueron ejecutados en el laboratorio de microtermometría de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, en una platina Linkam, TM 54, montada sobre un microscopio binocular petrográfico

de luz polarizada, marca Leica DM PL, equipado con cámara, con capacidad de aumento de hasta 100X.

Las inclusiones primarias, en general muestran formas irregulares a lenticulares. A menudo se reconocen fenómenos de estrangulamiento o “necking down”. Tienen tamaños que oscilan entre los 20 hasta, en casos excepcionales, 120 micrones. Se reconocieron sectores de 1–2 mm dentro de la muestra analizada, con una gran concentración de inclusiones fluidas, mientras en otros eran escasas o estaban ausentes. De acuerdo al tipo de fases reconocidas, se identificaron tanto inclusiones monofásicas (líquido) como bifásicas (líquido y gas). Entre las bifásicas, la proporción de líquido y gas es varia en general de 10 a 30% de fase gaseosa.

Se determinó la presencia además de trenes de inclusiones secundarias, con tamaños inferiores a las de las primarias. Sus dimensiones en general están entre 5 y 15 micrones, con formas esféricas a levemente ovales. Sin embargo, en ocasiones se identificaron inclusiones de hasta 40–50 micrones, las cuales, si bien a veces aparecen monofásicas, son predominantemente bifásicas, con proporciones de gas que no superan el 15%.

Fueron llevadas a cabo alrededor de 30 mediciones de temperaturas de homogeneización. Las inclusiones primarias de las celestinas de Llao Llao exhiben temperaturas comprendidas entre 240 y 310°C, con una moda en 270–280°C (Fig.5). Para las inclusiones secundarias, las temperaturas de homogeneización son sustancialmente más bajas, con un rango comprendido entre 117 y 230°C, con modas en alrededor de los 180–200°C y de 220–230°C.

Análisis posteriores realizados a través de microscopia de fluorescencia de luz ultravioleta (Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca) permitieron determinar la existencia de hidrocarburos en las inclusiones, fundamentalmente en las de origen secundario.

Comparando los datos obtenidos en las inclusiones primarias, con aquellos existentes en la bibliografía (Collao 1997) del manto de baritina de Mina Achalay, se observa una marcada congruencia entre ambos. Este autor indica modas de 200 a 225°C, con valores máximos en el manto Achalay de 312°C.

## **7. ISÓTOPOS ESTABLES**

Las determinaciones de las relaciones isotópicas  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  fueron realizadas por métodos espectroscópicos sobre  $\text{SO}_2$  obtenido en una línea de alto vacío por

combustión en horno tubular a 1070 °C (en sulfuros) y 1150 °C (en sulfatos, con SiO<sub>2</sub> como catalizador). Los procedimientos ejecutados para la combustión de las muestras fueron realizados de acuerdo a Robinson y Kusakabe (1975) para sulfuros y Coleman y Moore (1978) para sulfatos obteniéndose los resultados en un espectrómetro de masas VG Isotech Micromass SIRA-II.

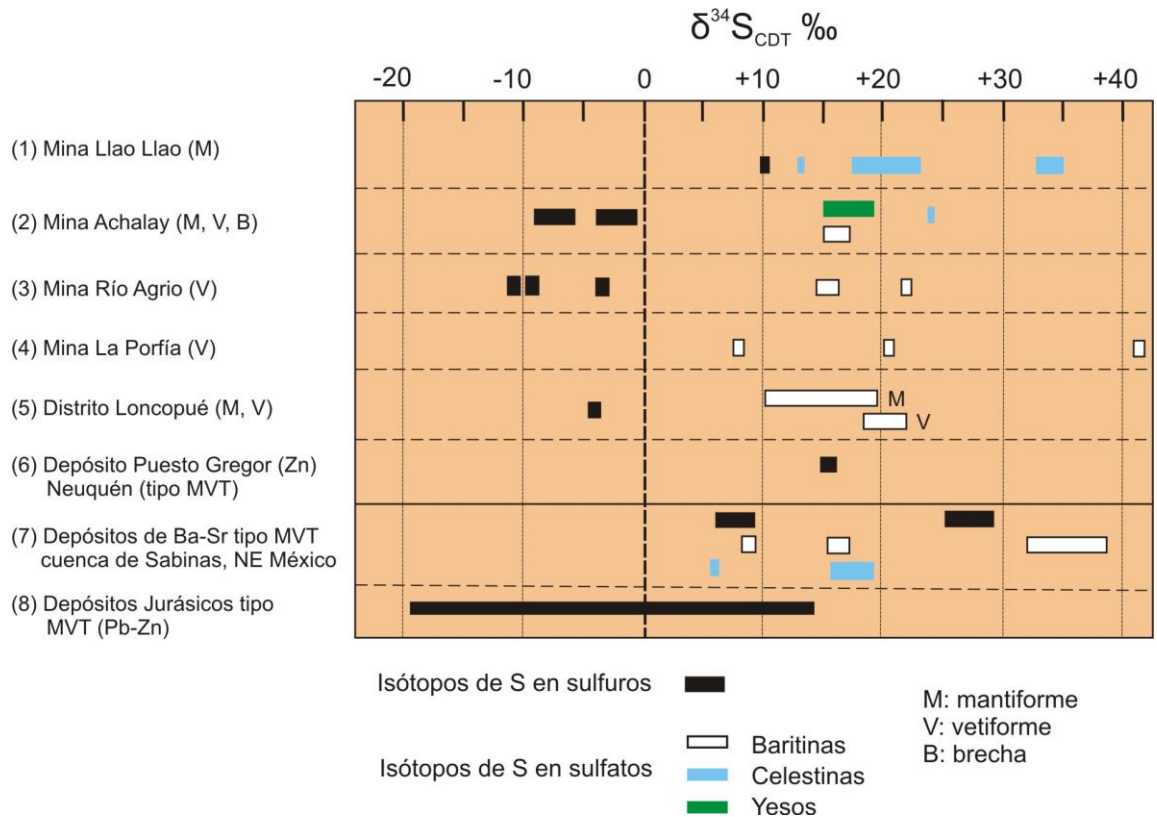
Además, se han tomado en cuenta valores de isótopos de azufre consignados en los trabajos de Del Blanco et al. (1992); Brodtkorb et al. (1997) y de Barrio et al. (2014) correspondientes a este y otros depósitos barítico-celestínicos del distrito Mallín Quemado, así como también al distrito Loncopué. Asimismo, se graficaron valores obtenidos en sulfuros de la manifestación de Puesto Gregor (alojada en la F. Lajas, área Picún Leufú, Garrido et al. 2000). Por último, se incluyeron datos de yacimientos de Ba-Sr del NE de Méjico (Kesler y Jones, 1981, González-Sánchez et al. (2009) y los consignados por Leach (2010) (Tabla 1 y Fig. 6).

N° de muestra	Yacencia	Mineral	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$	Referencia
-	mantiforme	celestina	+18		Del Blanco et al. (1992)
-			+33		
-			+23		Brodtkorb et al. (1997)
-			+35		
42	mantiforme	celestina	+20,7	+16,78	de Barrio et al. (2014)
47			+17,9		
52			+34,8	+15,40	
534	mantiforme	baritina	+13,8	+17,45	
11086	mantiforme	pirita	+10,3		
4	estratiforme	Yeso F. Auquilco	+17,4		Este trabajo
11088			+18,3	+11,53	

**Tabla 1.** Valores de isótopos estables de S y O de la mina Llao Llao.

Los valores de la mena de celestina, en algunos casos, presentan resultados isotópicos similares a los determinados para el yeso-anhidrita de la F. Auquilco (rango entre +13 y +20 ‰), señalando de tal manera esa fuente de provisión de S para la conformación de los depósitos barítico-celestínicos. Los valores de S de sulfuros de otros depósitos del Neuquén (de Barrio et al, 2014) señalan un aporte magmático para su formación. Un comportamiento diferente indica el valor de la pirita de la cantera de celestina con +10,3 ‰, marcadamente separado de los valores de otros sulfuros del distrito Mallín Quemado (Brodtkorb et al, 1997, de Barrio et al, 2014), éstos últimos con valores isotópicos negativos. Sin embargo, es semejante a los determinados por Garrido et al (2000) y los valores expuestos

por González Sánchez et al (2009). Garrido et al (2000), señalan para valores semejantes un aporte cortical del S, posiblemente derivado de niveles evaporíticos jurásicos



**Fig. 6.** Cuadro comparativo de datos de isótopos estables de S en sulfuros y sulfatos de diferentes yacimientos de Ba-Sr de Neuquén y del mundo.

Respecto al fraccionamiento de los valores isotópicos de S entre las fases minerales oxidadas y las reducidas, este proceso puede deberse a reducción bacteriana del sulfato a ácido sulfhídrico que conduce a un enriquecimiento de  $^{32}\text{S}$  en el  $\text{SH}_2$ ; como a reacciones de intercambio químico e isotópico entre los sulfatos y los sulfuros, donde el isótopo pesado tiende a concentrarse de preferencia en la fase más oxidada (Faure, 1989). Esto permitiría explicar la variabilidad de los valores isotópicos de S obtenidos.

Los valores más elevados de S, determinados en parte de la mena de celestina, podrían relacionarse a procesos de removilización, bajo otras condiciones de equilibrio, tal como lo señalan Dejonghe et al (1989) para el depósito barítico belga de Chaudfontaine



## 8. DISCUSIÓN

Las mineralizaciones de celestina y baritina de la mina Llao Llao se emplazan en una posición estratigráfica equivalente, vinculadas a las intercalaciones calcáreas (boundstone con laminación microbial) de los niveles superiores de la F. Auquilco y están espacialmente relacionadas a los filones capa andesíticos de la F. Colipilli. En ocasiones se desarrollan texturas brechosas, con bloques de calizas dentro del manto principal mineralizado, posiblemente vinculadas a procesos tectónicos. Se observa además la presencia de pirita y marcasita, cuya oxidación se visualiza claramente por las coloraciones castaño rojizas que presentan tanto los niveles celestínicos como las calizas alojantes. Se considera entonces que la mineralización celestínica es el producto del reemplazo hidrotermal de los horizontes calcáreos microbiales con posterior relleno de sulfuros en múltiples microfisuras. Por encima del manto mineralizado, se intercalan niveles delgados de celestina recristalizada, en banco pseudoconcordantes que no superan el metro de potencia y que posiblemente se deban a procesos de removilización.

Por su parte, el banco de baritina está también asociado a sulfuros de Fe, Cu y Pb que se alojan en vetillas milimétricas que lo cortan, y se extienden a la base de la F. Tordillo suprayacente. Presenta rasgos de relleno de fractura, acomodándose aparentemente a espacios generados por procesos tectónicos.

Las alteraciones hidrotermales determinadas en la mina Llao Llao (argílica intermedia y sericitización) son similares a las identificadas por Canelle (1950) y Hayase et *al.* (1979) para los depósitos de Achalay y Rio Agrio. Estos autores las consideran producto de fluidos hidrotermales de baja temperatura.

Las mineralizaciones se presentan en la discontinuidad entre la F. Auquilco, y la F. Tordillo, indicando que este plano ha representado un canal apto para la circulación de los fluidos hidrotermales que generaron estos depósitos. A esto se suma la posibilidad que esta discontinuidad ha sido afectada por fracturación tectónica, tal como se determina en la labor subterránea barítica de Llao Llao, aumentando así la posibilidad de circulación de fluidos. La existencia de laminación microbial en estos calcáreos bioconstruidos en la F. Auquilco ha representado asimismo un horizonte apto para la circulación de fluidos, los cuales representan una roca receptiva para ser reemplazada por sulfatos de Sr-Ba.

Los valores de isótopos de azufre determinados y las temperaturas de homogeneización de las IF primarias identificadas apuntan a un origen magmático hidrotermal para la formación de estos depósitos

## **9. CONCLUSIONES**

La significativa profundización de las labores de explotación tanto a cielo abierto (celestina) como subterráneas (baritina) de la mina Llao Llao ha sido uno de los principales factores que, en los últimos años, tuvo un rol importante en detrimento de su aprovechamiento económico integral.

Se considera que la posibilidad de ampliar reservas minables está ligada al hallazgo de nuevos niveles carbonáticos que estén asociados espacialmente a la mineralización celesto-barítica. Ésta debería ser prospectada siguiendo el rumbo de los estratos carbonáticos en dirección al sector occidental de la propiedad minera donde se desconocen actualmente las características del subsuelo. Debe destacarse que unos 300 metros al oeste, en niveles calcáreos de la F. La Manga, han sido identificados niveles de hasta 0,5 metros de potencia reemplazados parcialmente por celestina espática.

La presencia de cuerpos calcáreos en la F. Auquilco, especialmente cuando se asocian planos de fracturación tectónica, combinados con la fina laminación microbial, representan importantes elementos metalotéticos.

La extensa cobertura cuaternaria dificulta el reconocimiento de la estratigrafía jurásica y por consiguiente de los niveles carbonáticos por lo que la ejecución de trincheras de destape junto a la realización de cortos sondeos dirigidos podrían integrarse en un futuro programa exploratorio de reducido costo económico.

## **10. AGRADECIMIENTOS**

La presente contribución fue financiada por los proyectos de investigación 11N540 y 11N692 de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP) y por el PIP-CONICET 0285. Se agradece además a la Lic. Melisa Salvioli por los análisis de fluorescencia de luz ultravioleta en inclusiones fluidas y al señor Esteban Luna por la ejecución de gráficos presentados en esta contribución.

## **11. LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO**

- Brodtkorb, M. K de y M. Barbieri, 1993. Jurassic barite and celestite deposits of Neuquén Province, Argentina. 8° Quadrennial IAGOD Symposium, 243-254.
- Brodtkorb, M.K. de y Danieli, J.C., 2011. Yacimientos de baritina y celestina. En: Leanza, H.; Arregui; C.; Carbone, O.; Danieli, J.C. y Vallés, J. (eds.) Relatorio

- Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén, Buenos Aires: 745–754.
- Brodtkorb, M.K. de; Ramos, V.A. y Ametrano, S., 1975. Los yacimientos estratoligados de celestina–baritina de la Formación Huitrín y su origen evaporítico. Provincia del Neuquén. Argentina. 2° Congreso Ibero–americano de Geología Económica, 2: 143–168. Buenos Aires.
- Brodtkorb, M.K. de; Ramos, V.A.; Barbieri, M. y Ametrano, S., 1982. The evaporitic celestine–barite deposits of Neuquén, Argentina. *Mineralium Deposita*, 17: 423–436.
- Brodtkorb, M.K. de; Schalamuk, I.B. y Ametrano, S., 1989. Celestine and barite stratabound orefields in Argentina. En Brodtkorb, M.K. de (ed.) *Non–Metalliferous stratabound orefields*, Van Nostrand, New York, pp 41–68.
- Brodtkorb, M.K. de; Barbieri, M.; Zák, K.; Hladíková, J.; Tassinari, C., Ametrano, S.; Etcheverry, R.; de Barrio, R.E.; Del Blanco, M. y Danieli, J.C., 1997. Isotope Data on barite and celestine deposits related to three Mesozoic evaporitic events of the Neuquén Basin, Argentina. *International Geology Review*, 39: 307–316.
- Canelle, L., 1950. Yacimientos de baritina de la zona del Cerro Mallín Quemado, dpto. Picunches, Neuquén. D.N.G.M Carpeta 110. Inédito.
- Casé, A.M.; Giusiano, A.; Danieli, J.C., Barbieri, M.; Brodtkorb, M.K. de y Brodtkorb, A., 1990. El yacimiento de celestina Llao Llao, provincia del Neuquén. 3° Congreso Nacional de Geología Económica, 3: A 73–A 83. Buenos Aires.
- Coleman, M. L. y Moore, M. P., 1978. Direct reduction of sulfates to sulfur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 50 (11): 1594–1595.
- Collao, S. 1997. Inclusiones fluidas en los depósitos de barita y celestita de la provincia de Neuquén, Argentina. Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Concepción, Chile. 18 p. y 6 gráficos. Informe inédito.
- Danieli, J.C., 2006. Relevamiento geológico de superficie y subterráneo de la mina Llao Llao, Dirección Provincial de Minería de Neuquén. (informe inédito). Zapala, Neuquén.
- Dejonghe, L., D. Bulegue, D. Demaiffe and R. Letolle. 1989. Isotope geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization (Belgium). *Mineralium Deposita*, 24: 132–140.

- Del Blanco, M. 2000. Paragénesis mineral de mina Río Agrio, departamento Picunches, provincia del Neuquén. V Congreso de Mineralogía y Metalogenia, La Plata. Actas: 109–115.
- Del Blanco, M.A. y Barbieri, M., 1999. Depósitos de baritina y celestina, relacionados a las Formaciones La Manga y Auquilco, Mendoza y Neuquén. En: Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. O. Zappettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35: 1057–1069, Buenos Aires.
- Del Blanco, M., Brodtkorb, M. K. de.; Hladikova, J.; Zak, K. y Barbieri, M., 1992. Composición isotópica de azufre y estroncio de depósitos de baritina y celestina relacionados a las formaciones Tábanos y Auquilco de la cuenca Neuquina y su interpretación. 4° Reunión Argentina de Sedimentología, 2: 183–190.
- Faure, G., 1989. Principles of isotope geology. John Wiley and sons, Second edition, New York.
- Fontboté, L. y Amstutz, G. C., 1983. Facies and sequence analysis of diagenetic crystallization rhythmites in stratabound Pb–Zn (Ba, F) deposits in the Triassic of Central and Southern Europe. En Schneider, H. J. (ed.) Mineral deposits of the Alpine Epoch in Europe. 347–358. Springer Verlag, Berlin.
- Garrido M.; Domínguez, E.; Gómez, M.C.; Cesaretti, N. y Aliotta, G., 2000. Una mineralización de Zn–Pb de tipo MVT en la Cuenca Neuquina. 5° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. Actas: 164–170. Buenos Aires.
- González–Sánchez, F.; Camprubí, A.; González–Partida, E.; Puente–Solís, R.; Canet, C.; Centeno–García, E. y Atudorei, V., 2009. Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb–Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico. Mineralium Deposita, 44: 343–361
- Gulisano, C.A.; Gutiérrez Pleimling, A.R. y Digregorio, R.E., 1984. Esquema estratigráfico de la secuencia jurásica del oeste de la provincia del Neuquén. 9° Congreso Geológico Argentino, 1: 236–259.
- Hayase, K. y Bengochea, A.L., 1975. Consideraciones sobre la génesis de algunos yacimientos de baritina–celestina, provincia de Neuquén, República Argentina. 2° Congreso Iberoamericano de Geología Económica, 2: 295–314. Buenos Aires

- Hayase, K.; Bengochea, A. L.; Dristas, J. y Labudia, C. 1979. Estudio del yacimiento de baritina-celestina Mina Achalay, Mallín Quemado, provincia del Neuquén. VI Congreso Geológico Argentino, III: 61–68. Buenos Aires.
- Howell, J.A.; Schwarz, E.; Spalletti, L.A. y Veiga, G.D., 2005. The Neuquén Basin: an overview. En Veiga, G.D.; Spalletti, L.A.; Howell, J.A. y Schwarz, E. (eds.) The Neuquén Basin: A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics, Geological Society, London, Special Publications, 252: 1–14.
- Kesler, S.E. y Jones, C.M. 1981. Sulfur- and strontium-isotopic geochemistry of celestine, barite, and gypsum from the Mesozoic basins of north-eastern Mexico. *Chemical Geology*, 31: 211–224.
- Kretz, R., 1983. Symbols for rock forming minerals. *American Mineralogist*, 68. 277–279.
- Lambert, L., 1956. Descripción geológica de la Hoja 35b Zapala, provincia del Neuquén. Dirección Nacional de Geología y Minería, Bs As. Boletín n° 83.
- Leach, D.L.; Taylor, R.D.; Fey, D.L.; Diehl, S.F. and Saltus, R.W., 2010. A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Chap. A of Mineral Deposit Models for Resource Assessment, Scientific Investigations Report 2010-5070-A, U.S. Geological Survey, 52 p.
- Leanza, H. 2011. Mapa geológico de la provincia del Neuquén, escala 1:500.000. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR. Buenos Aires.
- Leveratto, M., 1982. Estudio geológico-minero de los yacimientos de baritina del distrito Mallín Quemado, departamento Picunches, provincia del Neuquén. *Minera TEA*, informe inédito.
- Llambías, E.J. y Aragón, E. 2011. Volcanismo Paleógeno. En Leanza, H., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés, J. (eds) Relatorio Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén, 18° Congreso Geológico Argentino, Estratigrafía 23: 265–274.
- Robinson, B. W y Kusakabe, 1975. Quantitative preparation of sulfur dioxide for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses from sulfides by combustion of cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47 (7): 1179–1181.
- Vergani, G.D.; Tankard, A.J.; Belotti, H.J. y Welsink, H.J., 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin. En Tankard, A.J.; Suárez, Soruco, R. y Welsink, H.J. (eds.) Petroleum Basins of South America, AAPG Memoirs, 62: 383–402.