

CONDRODITA DEL SKARN LOMA MARCELO, ÁREA DE LOS CERROS PAN DE AZÚCAR Y DEL CORRAL, SIERRAS AUSTRALES DE BUENOS AIRES

BALLIVIÁN JUSTINIANO, C.A.^{1,2}, CANAFOGLIA, M.E.^{1,3},
LANFRANCHINI, M.E.^{1,4} y de BARRIO, R.E.¹

¹ Instituto de Recursos Minerales (INREMI/CICBA-FCNyM-UNLP): carlos_ballivian@hotmail.com;

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET);

³ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET-FCE-UNLP);

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

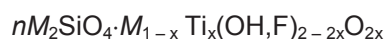
ABSTRACT

The occurrence of chondrodite in the Loma Marcelo skarn, Sierras Australes, that constitutes the first mention of a mineral belonging to the humite group in Buenos Aires province, was determined and characterized by petrography, X-ray diffractometry, FTIR spectroscopy and SEM-EDS analysis. The purpose of this contribution is to provide a better knowledge of the rich mineralogy of the skarn deposit.

Palabras clave: Condrodita – Grupo de la Humita – skarn Loma Marcelo – Sierras Australes – Buenos Aires
Keywords: Chondrodite – Humite Group – Loma Marcelo skarn – Sierras Australes – Buenos Aires province

INTRODUCCIÓN

Los minerales del grupo de la humita poseen similitudes composicionales y estructurales que se reflejan en propiedades físicas y ópticas muy semejantes (Deer *et al.*, 1992). Estos minerales poseen la siguiente fórmula general (Jones *et al.*, 1969):



donde *M* puede ser Mg, Fe, Mn, Ca, Zn en orden decreciente de abundancia, $x < 1$ y $n = 1$ para la norbergita (Nrb), $n = 2$ para la condrodita (Chn), $n = 3$ para la humita (Hu) y $n = 4$ para la clinohumita (Chu). Si bien esta fórmula resulta útil para representar la composición de los minerales del grupo de la humita, cabe señalar que no es estructuralmente correcta (Ribbe *et al.*, 1968), pero por simplicidad se considera que estos minerales están constituidos por capas discretas de brucita y olivino.

La presente contribución constituye la primera mención de condrodita, mineral perteneciente al grupo de la humita, en el ámbito de la provincia de Buenos Aires y tiene por objeto caracterizar mineralógicamente esta especie mineral, la paragénesis que la acompaña y sus condiciones de formación.

Estos estudios fueron realizados mediante análisis petrográficos, de difracción de rayos X (DRX) y de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), junto con microanálisis químicos por microscopio electrónico de barrido provisto de un equipo de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

ANTECEDENTES

Los minerales del grupo de la humita están genéticamente asociados a rocas carbonáticas afectadas por metamorfismo regional o de contacto y metasomatismo; minerales de este grupo también son citados en rocas tales como serpentinitas, peridotitas, kimberlitas y carbonatitas (Hogarth, 1989; Deer *et al.*, 1992).

En Argentina, la primera mención de minerales del grupo de la humita corresponde a Stelzner (1873), quien señaló la presencia de Chn en la Sierra de La Huerta, San Juan. La mayoría de las menciones de minerales de este grupo en el país corresponden a las Sierras de Córdoba (Martino y Gay, 1992; Del Blanco y Ametrano, 2000).

En lo que al skarn Loma Marcelo respecta, los primeros estudios fueron llevados a cabo por Kilmurray (1968), quien reconoció rocas calcáreas con piroxenos y anfíboles e

identificó un metamorfismo de contacto en facies de hornfels piroxénicos. Estudios realizados por de Barrio *et al.* (2008) aportaron datos de microanálisis químicos de minerales de la paragénesis calcosilicática y caracterizaron el skarn como de tipo cálcico. Posteriormente, Lanfranchini *et al.* (2011) coinciden con Kilmurray (1968) en que el cuerpo carbonático presenta morfología de dique, observando además que las rocas carbonáticas presentan texturas relicticas y circones con zonación oscilatoria de posible afinidad ígnea que podrían estar indicando, preliminarmente, un origen carbonatítico. Según estos últimos autores, el cuerpo calcáreo podría haber intruido al basamento neoproterozoico, siendo afectado por los fluidos y el metasomatismo conexos derivados de la propia intrusión carbonatítica o de la deformación y metamorfismo pérmicos sobreimpuestos a las rocas de la zona. Sobre concentrados de calcita procedentes del cuerpo carbonático, Ballivián Justiniano *et al.* (2012) reportaron determinaciones de isótopos estables que ubican al skarn Loma Marcelo en el campo de las rocas carbonatíticas de acuerdo al diagrama $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ propuesto por Rollinson (1993).

MARCO GEOLÓGICO

El basamento cristalino de las Sierras Australes de Buenos Aires, de edad Neoproterozoico-Cámbrico medio (Rapela *et al.*, 2003), entre cuyas rocas aflora el skarn Loma Marcelo, está constituido por afloramientos aislados de granitoides, ignimbritas y riolitas, afectados por distinto grado de deformación y metamorfismo, y asomos menores de metadiabasas, limitados a los márgenes noroccidental y occidental de las Sierras Australes, en una faja delgada y discontinua que acompaña la morfología del cordón serrano (Gregori *et al.*, 2004).

La Loma Marcelo (Fig. 1), donde aflora el skarn homónimo, se encuentra en el pie occidental de la Sierra de Curamalal, en el área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral, formando una suave lomada circundada por los citados cerros. La loma está constituida por granitos cataclásticos a protomiloníticos grises que, junto con los afloramientos de roca carbonática, asoman en la cubierta cuaternaria en forma discontinua y aislada (Ballivián Justiniano *et al.*, 2012). La migración de los

elementos químicos y el intercambio iónico en el interior de las fajas de cizalla podrían haber favorecido, de manera análoga a lo señalado por Grecco *et al.* (2000) para el Cerro del Corral, la formación de las bandas de filonitas esquistosas rojizas que se intercalan con el granito cataclástico-protomilonítico gris.

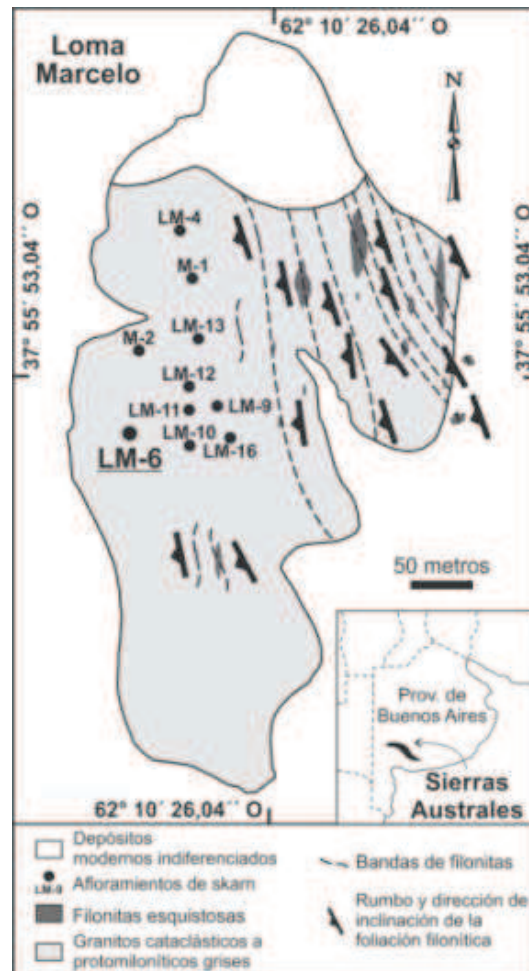


Figura 1. Mapa geológico de la Loma Marcelo. Para un contexto regional más amplio del área en el que se ubica la Loma Marcelo ver la figura 1 en Ballivián Justiniano *et al.* (2013; este volumen).

METODOLOGÍA

El relevamiento llevado a cabo en la zona permitió realizar un muestreo de detalle. Las muestras seleccionadas fueron sometidas a diferentes estudios petrográficos y mineralógicos. Para el presente trabajo se seleccionaron individuos de un concentrado de condrodita realizado bajo lupa binocular. Se utilizó una lámpara UV para examinar este

mineral, tanto con onda corta como con onda larga.

Los espectros de DRX fueron registrados con un difractómetro Phillips PW 1027 con tubo de Cu, radiación $K\alpha$, filtro de Ni y velocidad de barrido $1^\circ/\text{minuto}$ (FCNyM-UNLP). En lo que a la espectroscopía FTIR se refiere, los espectros fueron registrados mediante un espectrómetro Brucker IFS-66v, en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} (CEQUINOR-UNLP); se utilizó el método de pastillado con BrK.

Los microanálisis químicos SEM-EDS se realizaron a bajo vacío utilizando un detector EDAX Apollo 40 acoplado a un microscopio electrónico de barrido ESEM marca FEI, modelo Quanta 200, con filamento de tungsteno (LIMF-UNLP).

RESULTADOS

Petrografía

El afloramiento de skarn denominado LM-6 (Fig. 1) es un cuerpo discontinuo y subaflorante de 2 a 4 metros de espesor aparente ubicado sobre el margen occidental de la Loma Marcelo; el contacto con el granito cataclástico-protomilonítico gris no es observable debido a la cobertura cuaternaria. Está constituido por una facies blanca, prácticamente inalterada, y otra gris oscura, serpentinizada.

La facies blanca presenta textura pseudoporfiróide integrada por cristales de Chn de color amarillo pálido a amarillo anaranjado y tamaño milimétrico ($\leq 8,0\text{ mm}$) inmersos en una matriz principalmente constituida por cristales de calcita (Cal) y dolomita (Dol) de hasta $2,0\text{ mm}$ de longitud máxima y textura granoblástica (Fig. 2a). A ojo desnudo logran identificarse cristales de tonalidades azuladas de espinela (Spl) de hasta $3,0\text{ mm}$ de diámetro máximo. Algunos sectores de coloración ligeramente gris se deben al desarrollo de serpentización incipiente.

Los cristales de Chn son anhedrales, con bordes irregulares y longitudes máximas comprendidas entre los $2,5$ y $8,0\text{ mm}$ (Fig. 2a). Los cristales son incoloros o amarillos pálidos y con pleocroísmo débil o nulo; no presentan clivaje apreciable pero sí exhiben un grado de

fracturación a veces elevado (Fig. 2b). El relieve es característicamente alto (+). Los colores de interferencia oscilan entre el gris de primer orden y el rojo-violeta de segundo orden. Es frecuente la presencia de individuos con macla de contacto simple y macla polisintética caracterizada por el desarrollo de anchas bandas (Fig. 2c), comúnmente entre 100 y $500\text{ }\mu\text{m}$ de ancho. Mediante observación conooscópica se confirmó el carácter biáxico positivo de los cristales analizados. La estimación del ángulo $2V$ arrojó valores entorno a los 80° .

La fluorescencia con luz UV de los minerales del grupo de la humita es algo variable. Muchos especímenes de minerales de este grupo presentan fluorescencia amarillo-anaranjada, como sucede con la Nrb y la Chn de los depósitos Franklin y Sterling Hill (New Jersey, USA) (Robbins, 1994). La Chn de Loma Marcelo exhibe fluorescencia anaranjada con onda corta, no observándose fluorescencia alguna con onda larga.

Numerosos cristales de Chn, y también de Spl, de la facies blanca, se encuentran incipientemente alterados a antigorita (Atg); esta alteración es a veces muy intensa en los núcleos de algunos cristales de Chn y en las fracturas que irradian a partir de dichos núcleos (Fig. 2b). A lo largo de los bordes parcialmente serpentinizados de algunos individuos de Chn se observa el desarrollo de cristales de hábito planar preliminarmente identificados por vía petrográfica como coalingita $[\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; este mineral posiblemente también se encuentre, junto con la Atg, a lo largo de las fracturas de numerosos cristales de Chn y Spl. Asimismo, en el sector central de varios cristales de Chn se observan parches carbonáticos.

Difracción de rayos X (DRX)

Dos análisis de DRX fueron realizados en concentrados de Chn y un tercero sobre un concentrado de cristales de Spl. En la figura 3a se muestra uno de los difractogramas correspondientes a la Chn. Los espectros de difracción concuerdan con las fichas PDF 12-527 para la Chn y PDF 21-1152 para la Spl (MPDF, 1994).

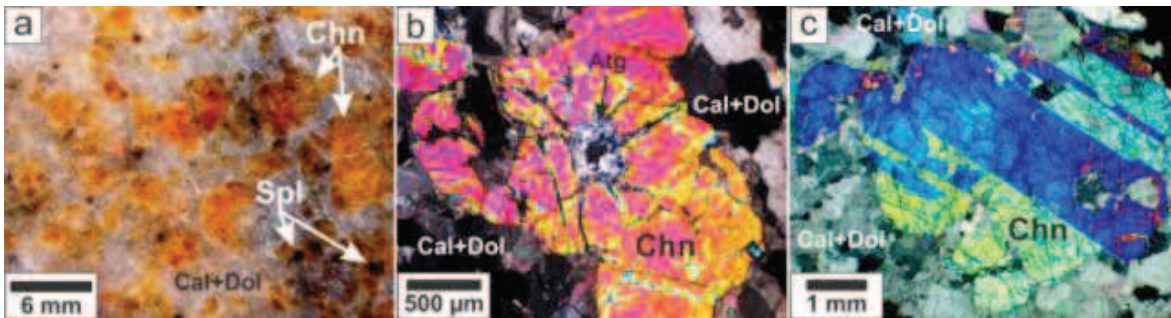


Figura 2. a) Muestra de mano en la que se observan cristales de condrodita (Chn) y espinela (Spl) inmersos en una matriz de menor granulometría constituida por calcita (Cal) y dolomita (Dol). b) Cristal de condrodita (Chn) con serpentinización (antigorita, Atg) en el núcleo y las fracturas [con analizador (LPA)]. c) Cristal de Chn con macla polisintética (LPA). Abreviaturas de los minerales según Kretz (1983).

Las principales líneas de difracción expresadas en angstroms (Å), y sus respectivas intensidades entre paréntesis, son: 2,261 (100); 1,741 (70); 3,025 (45); 2,517 (45) y 2,289 (35) para la Chn y 2,44 (100); 2,03 (65); 1,43 (55); 1,57 (45) y 1,67 (10) para la Spl.

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros infrarrojos fueron analizados considerando la estructura de los minerales del grupo de la humita como constituida por la intercalación de capas discretas de olivino (M_2SiO_4 , siendo M un catión divalente) y brucita [$Mg(OH)_2$]. En la zona alta del espectro, correspondiente a longitudes de onda de entre 3800 y 3000 cm^{-1} , se localizan, fundamentalmente, los estiramientos de los grupos OH, presentando corrimientos debidos a las interacciones dipolo-dipolo de dichos grupos, reemplazo parcial de este por flúor e interacciones de puente de hidrógeno.

En la figura 3b, que corresponde a la parte baja del espectro comprendida entre 1200 y 400 cm^{-1} de longitudes de onda, se observa una débil señal centrada en 1060 cm^{-1} asignada a los estiramientos de los enlaces Si-O de los grupos silicato de la estructura de olivino; la baja intensidad de la señal se relaciona con la baja proporción de sílice existente en la Chn. Las bandas correspondientes a los modos de estiramiento del metal $M-O$ (principalmente Mg-O), en posición octaédrica, provienen de ambas estructuras (olivino y brucita), localizados en la zona de 850-740 cm^{-1} ; el hombro en 830 cm^{-1} puede relacionarse con la estructura de

olivino. La ancha banda centrada en 760 cm^{-1} , que presenta mayor intensidad, se asocia con la estructura de brucita. La zona correspondiente a longitudes de onda de entre 600 y 400 cm^{-1} es difícil de asignar dado que se mezclan modos de vibraciones del Si (Si-O), Mg (Mg-O) y grupos OH (Farmer, 1974).

Composición química (SEM-EDS)

El análisis SEM-EDS de la Chn de Loma Marcelo se realizó sobre granos minerales separados bajo lupa binocular.

Siguiendo la fórmula general dada en la introducción del presente trabajo y usando M_{Ti} como la suma de todos los cationes coordinados octaédricamente (incluido el Ti), la relación M_{Ti}/Si para cada especie mineral del grupo de la humita resulta ser diferente (Jones *et al.*, 1969); estos valores son de 3,00 para la Nrb, 2,50 para la Chn, 2,30 para la Hu y 2,25 para la Chu. El procesamiento de los resultados obtenidos por SEM-EDS de los minerales del grupo de la humita de Loma Marcelo arroja valores medios de SiO_2 y M_{Ti}/Si de 34,80% en peso y 2,45, respectivamente, siendo el último próximo al valor teórico de 2,50 correspondiente a la Chn. Ambos resultados confirman la presencia de este mineral en LM-6, en concordancia con lo indicado por los estudios petrográficos y difractométricos. Uno de los análisis realizados arrojó un valor de M_{Ti}/Si de 3,09, sugiriendo la posible presencia de Nrb en LM-6.

Casi todos los análisis químicos de minerales del grupo de la humita reportan la presencia de Al. En la Chn de Loma Marcelo el contenido medio de Al_2O_3 es de 0,70%

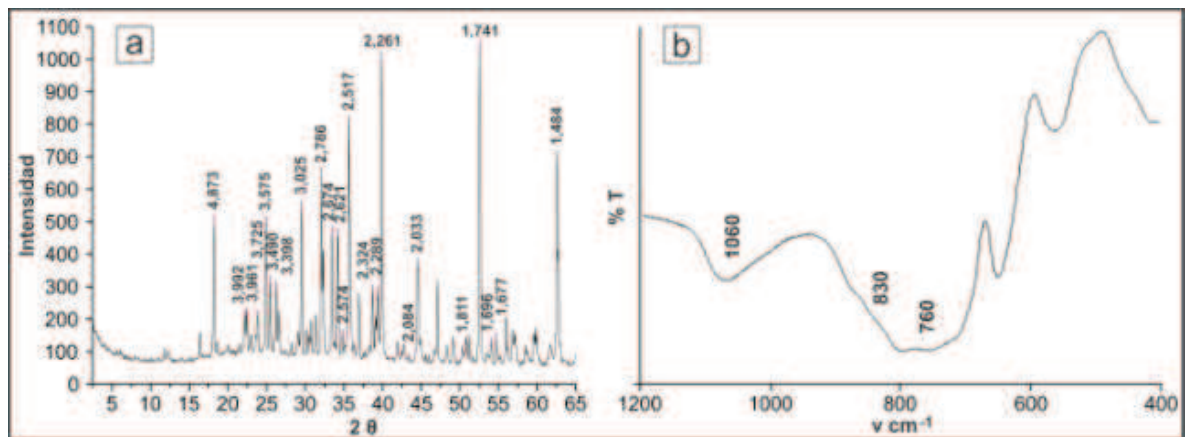


Figura 3. Espectros de condrodita: **a)** Difractograma correspondiente a la muestra 11414a de LM-6; sobre los picos de difracción más importantes se indican los espaciados expresados en angstroms (Å). **b)** Espectro infrarrojo de la parte baja comprendida entre 1200 y 400 cm^{-1} de longitudes de onda.

en peso. Jones *et al.* (1969) comprobaron que el Al no forma parte de la estructura de estos minerales y que su presencia en los análisis químicos refleja la existencia de inclusiones ricas en este elemento, como ser Spl. La ocurrencia de este último mineral, frecuente en asociación con minerales de la humita, fue confirmada en LM-6 por vía petrográfica y difractométrica.

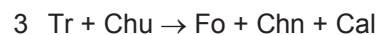
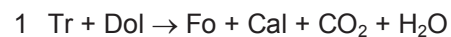
En los minerales del grupo de la humita el Mg es el principal y más abundante de los cationes coordinados octaédricamente y el Fe^{+2} su principal sustituto. La Chn de Loma Marcelo presenta valores medios de MgO y FeO de 54,31% en peso y 0,70% en peso, respectivamente (el Fe es asumido como Fe^{+2}). El contenido de FeO indicado es acorde con el límite entre 0,51 y 9,39% en peso señalado por Jones *et al.* (1969) para los minerales de la humita.

El Ti no fue detectado por análisis SEM-EDS en la Chn de Loma Marcelo, no descartándose su presencia, mientras que el contenido medio de F determinado por esta vía es de 6,78% en peso. El grupo OH está siempre presente en las ocurrencias naturales de minerales del grupo de la humita (Jones *et al.*, 1969), siendo su presencia en la Chn de Loma Marcelo evidenciada por espectroscopía FTIR.

DISCUSIÓN

El análisis de los diagramas $T-X_{(\text{OH-F})}$ establecidos por Rice (1980) para presiones de 1000 bares y fracciones molares fijas de CO_2 en la fase fluida, demuestra que, en

fluidos acuosos, el metamorfismo progrado de una roca con bajo contenido de F y constituida por Cal, Dol y silicatos de Ca-Mg [p. ej. tremolita (Tr)] producirá primero forsterita (Fo) mediante la reacción 1, luego Chu a través de la reacción 2 y finalmente Chn a través de la reacción 3, pero no Nrb:



El modelo propuesto por Rice (1980) predice que no es posible, durante el metamorfismo isoquímico progrado, producir Nrb a partir de asociaciones que contengan Chu y/o Chn. La observación de la secuencia hipotética de progrado $\text{Chu} \rightarrow \text{Chn} \rightarrow \text{Nrb}$ es inconsistente con el modelo isoquímico. La formación de Nrb requiere de contenidos de F elevados, ya sea que el protolito presente una elevada relación $F/(\text{OH}+\text{F})$, en cuyo caso la Nrb se formará primeramente en la secuencia de progrado, o que el F sea introducido metasomáticamente en el sistema después de la formación de Chu y/o Chn.

La no identificación de Fo en la asociación paragenética observada en LM-6 y la extendida presencia de Chn sugerirían el consumo total de la Fo durante las reacciones generadoras de Chn. Por otra parte, resulta de particular importancia confirmar la presencia o ausencia de Nrb en LM-6, puesto que su existencia permitiría realizar importantes inferencias respecto de la composición inicial del protolito carbonático y/o de los procesos

metasomáticos intervinientes durante la formación del skarn.

BIBLIOGRAFÍA

Ballivián Justiniano, C.A., Lanfranchini, M.E., de Barrio, R.E. y González, P.D., 2012. Rasgos geológicos del skarn Loma Marcelo, basamento proterozoico de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, Argentina. 20° Congreso Geológico Boliviano, Memorias: 40-43, La Paz.

Ballivián Justiniano, C.A., Lajoine, M.F., Lanfranchini, M.E., de Barrio, R.E. y Canafoglia, M.E., 2013. Características mineraloquímicas e implicancias genéticas de la vesuvianita del skarn Loma Marcelo, Sierras Australes de Buenos Aires. 11° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: este volumen, San Juan.

de Barrio, R.E., Lanfranchini, M.E., Etcheverry, R.O., Martín-Izard, A., Tessone, M. y Coriale, N.G., 2008. Geología y geoquímica mineral del skarn Loma Marcelo, Sierras Australes de Buenos Aires, Argentina. 17° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 537-538, San Salvador de Jujuy.

Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J., 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longman Scientific & Technical, 696 pp., London.

Del Blanco, M. y Ametrano, S., 2000. El grupo humita de la cantera "La Argentina" (o Los Arroyos), Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina. 5° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. INREMI-UNLP. Publicación 6: 116-120, La Plata.

Farmer, V.C., 1974. Infrared spectra of minerals. En Farmer, V.C. (Ed.), Mineralogical Society Monograph No. 4, Mineralogical Society, 539 pp., London.

Grecco, L., Delpino, S., Gregori, D. y Dimieri, L., 2000. Evaluación de la movilidad de elementos mayoritarios y traza durante la milonización de rocas del basamento de las Sierras Australes de Buenos Aires. Revista de la Asociación Geológica Argentina 55 (4): 352-362.

Gregori, D.A., López, V.L. y Grecco, L.E., 2004. A Late Proterozoic-Early Paleozoic Magmatic Cycle in Sierra de la Ventana, Argentina. Journal of South American Earth Sciences 16: 579-593.

Hogarth, D.D., 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatites. En Bell, K. (Ed.), Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, 618 pp., London.

Jones, N.W., Ribbe P.H. y Gibbs G.V., 1969. Crystal chemistry of the humite minerals. American Mineralogist 54: 391-411.

Kilmurray, J.O., 1968. Petrología de las rocas cataclásticas y el skarn del anticlinal del Cerro Pan de Azúcar (Partido de Saavedra, Buenos Aires). 3° Jornadas Geológicas Argentinas, Actas: 217-238, Comodoro Rivadavia.

Kretz, R., 1983. Symbols of rock-forming minerals. American Mineralogist 68: 277-279.

Lanfranchini, M.E., González, P.D., de Barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Recio Hernández, C., Coriale, N.G. y Ballivián Justiniano, C.A., 2011. El skarn de Loma Marcelo, Basamento de las Sierras Australes de Buenos Aires: nueva hipótesis genética. 18° Congreso Geológico Argentino, Actas: 1446-1447, Neuquén.

Martino, R.D. y Gay, H.D., 1992. Los mármoles con clinohumita del basamento metamórfico al norte de Cuchilla Nevada, Córdoba, Argentina. 1° Reunión de Mineralogía y Metalogenia y 1° Jornada de Petrografía de Rocas Básicas y Ultrabásicas. INREMI-UNLP. Publicación 2: 171-184, La Plata.

Mineral Powder Diffraction File (MPDF), 1994. International Centre for Diffraction Data, USA.

Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Fanning, C.M. y Grecco, L.E., 2003. Basement evolution of the Sierra de la Ventana Belt: new evidence for Cambrian continental rifting along de southern margin of Gondwana. Journal of the Geological Society of London 160: 613-628.

Ribbe, P.H., Gibbs, G.V. y Jones, N.W., 1968. Cation and anion substitutions in the humite minerals. Mineralogical Magazine 37: 966-975.

Rice, J.M., 1980. Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones: Part II. Calculated stability of chondrodite and norbergite. Contributions to Mineralogy and Petrology 75: 205-223.

Robbins, M., 1994. Fluorescence: gems and minerals under ultraviolet light. Geoscience Press, 374 pp., Phoenix.

Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, 352 pp., London.

Stelzner, A., 1873. Mineralogische Beobachtungen im Gebiete der Argentinischen Republik. Tschermak Mineralogische Mitteilungen: 219-254.

Agradecimientos: Esta investigación fue financiada por el Proyecto 11N 617 (FCNyM-UNLP) y por la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires. Los autores desean expresar su agradecimiento al Lic. Fernando Oliva y familia y a la Sra. Carmen Ducós por la hospitalidad brindada, así mismo al Lic. Alejandro Ribot por sus valiosos aportes en la ejecución de este trabajo y a la Dra. Nora Rubinstein por la revisión del manuscrito.