

Las mineralizaciones de la zona de Carrizal, Precordillera Occidental, Argentina

N.A. Rubistein⁽¹⁾ y O. Morello⁽²⁾

(1) Universidad de Buenos Aires-CONICET. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina
E-mail: nora@gl.fcen.uba.ar

(2) Comisión Nacional de Energía Atómica. Grupo Estudios Especiales. Av. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina
E-mail: morello@cnea.gov.ar

RESUMEN

El área de Carrizal se ubica en el sur de la Sierra de Volcán, Precordillera Occidental de la provincia de San Juan, Argentina. Allí se desarrolla una importante zona de alteración en rocas sedimentarias de edad carbonífera inferior. El estudio de los minerales de mena permitió reconocer dos paragénesis. Una, constituida por pirita, calcopirita, arsenopirita, molibdenita, pirrotina, magnetita, esfalerita, melnikovita, tetradimita y Au nativo, genéticamente vinculada a la parte superior de un sistema tipo pórfiro, cuya edad es de 283-239 Ma. Esta mineralización es comparable a la de otros pórfiros pertenecientes al ciclo de mineralización cuprífera gondwánica de la región. La otra paragénesis, compuesta por rammelsbergita, gersdorffita, pechblenda, pirita, niquelina y bismutinita, clasificada como un depósito de tipo "Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) five elements veins", tendría una edad estimada de 205 Ma y se habría emplazado durante el régimen tectónico extensional que imperó en el Triásico Inferior. De esta forma puede considerarse esta última mineralización posterior a la del pórfiro cuprífero con el cual guarda una relación espacial pero no genética.

Palabras clave: "Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) five elements veins", Argentina, paragénesis de mena, pórfiro cuprífero, Precordillera

Ore deposits from Carrizal area, Western Precordillera, Argentina

ABSTRACT

The Carrizal area is located in the southern part of the Sierra de Volcán, Occidental Precordillera, province of San Juan, Argentina. In there, an extensive alteration zone developed in Lower Carboniferous sedimentary rocks. The study of the ore minerals allowed identifying two different assemblages. One of them, conformed by pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite, molybdenite, pyrrhotite, magnetite, sphalerite, melnikovite, tetradimite and Au, is genetically related to the upper part of a porphyry copper type deposit with an age of 283-239 Ma. Thus, it could be correlated to the Andean gondwanic copper mineralization cycle. The other paragenesis is conformed by rammelsbergite, gersdorffite, pitchblende, pyrite, nickeline and bismuthinite. It is classified as "Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) five elements veins" type deposit with a calculated age of 205 Ma, which was seated under an extensional tectonic regime. In this way, it could be consider that both paragenesis are spatially but not genetically associated.

Key words: Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) five elements veins, Argentina, ore paragenesis, porphyry copper, Precordillera

Introducción

El área de Carrizal se ubica en el sur de la Sierra de Volcán, en la Precordillera Occidental de la provincia de San Juan (Fig. 1). Allí se desarrolla una importante zona de alteración en rocas sedimentarias de edad carbonífera inferior.

Las primeras exploraciones en la zona fueron realizadas por la Comisión Nacional de Energía Atómica entre los años 1960 y 1986, que detectó minerales

supergénicos de uranio en superficie y pechblenda en muestras de perforación (Belluco *et al.*, 1972; Moreno Peral, 1986). Por otra parte, dicha zona de alteración fue atribuida a un depósito de tipo pórfiro cuprífero vinculado a apófisis subvolcánicas de edad gondwánica que intruyen a rocas sedimentarias de edad carbonífera (Rubinstein, 1995). Hasta el momento no existen valores de leyes ni de tonelajes para este depósito.

El objetivo del presente trabajo es dar a conocer

las diferentes asociaciones de mena y las alteraciones asociadas reconocidas en el área de estudio, y establecer su origen.

Geología regional

Los afloramientos más antiguos que se observan en el área del depósito corresponden al Grupo Angualasto (Limarino y Césari, 1992) que comprende la Formación Malimán, constituida por areniscas y pelitas de edad Carbonífera Inferior, y la Formación Cortaderas, integrada por areniscas con intercalaciones de conglomerados, diamictitas (Scalabrini Ortiz, 1970) y niveles carbonosos (Limarino *et al.*, 1992). Basándose en evidencias palinológicas y estratigráficas, Limarino *et al.* (1988) establecen para la Formación Cortaderas una edad Carbonífera temprana.

En el Pérmico se inicia un ciclo de actividad magmática intensa que se extiende hasta el Triásico inferior (240-280 Ma) y da lugar a la Provincia Magmática Choiyoi (Llambías, 1999). Esta provincia magmática tiene escasa expresión en el área de Precordillera pero genera extensos afloramientos hacia el oeste, en Cordillera Frontal, donde conforman el batolito de Colangüil. Este está constituido por unidades plutónicas y volcánicas (Sato y Llambías, 1993; Llambías y Sato, 1995) que integran dos secciones; una inferior, predominantemente andesítica (granodioritas-andesitas), de edad pérmica inferior, y otra superior, principalmente riolítica (granitos-riolitas), de edad pérmica superior a triásica inferior, producto del cambio de un régimen tectónico de compresión ligado a una subducción oblicua a un régimen extensional (Rapalini, 1989, Heredia *et al.*, 2002). Sato y Llambías (1993) concluyen que no hay una evolución geoquímica continua entre ambas secciones, lo que implica un importante cambio en las condiciones de formación del magma. Geoquímicamente se observan diferencias en los porcentajes de SiO₂, variaciones bruscas en los contenidos de CaO y MgO así como en las tendencias evolutivas en los diagramas de variación de los elementos traza. Las granodioritas de la sección inferior son metaluminosas, de alto K y alta relación LIL/HFS, característica de magmas calcoalcalinos; las muestras se proyectan en el campo de los granitos de arco volcánico en el diagrama de Pearce *et al.* (1984). Los granitos de la sección superior son débilmente peraluminosos y de alto K, y exhiben características de granitos relacionados a procesos post-orogénicos, que se distinguen por un débil enriquecimiento en elementos HFS y empobrecimiento en elementos LIL. En el diagrama de Pearce *et al.* (1984) estos cuerpos se proyectan en el campo de los granitos de intraplaca.

En el área de Precordillera se reconocen afloramientos aislados de rocas volcánicas y volcanoclásticas que han sido asignadas al Grupo Choiyoi (Rubinstein y Koukharsky, 1995, Llambías, 1999) y entre los cuales se destaca, por su extensión, el Complejo Volcánico Cerro Colorado el cual aflora en las proximidades del área de estudio (Fig. 1). Este complejo, producto de vulcanismo subaéreo, comprende dos secciones, Inferior y Superior. La primera está integrada por conglomerados polimícticos en los que se intercala una colada de andesita propilitizada. La sección Superior está compuesta por areniscas conglomeráticas moradas y niveles piroclásticos tobáceos, los cuales en el sector más occidental se ven cubiertos por una colada de riolita con aspecto brechoide en alguno de sus tramos. En el sector oriental dicha riolita forma un domo extrusivo que atraviesa los niveles piroclásticos; este último ha sido datado en 265 ± 18 Ma por el método de K/Ar en roca total (Rubinstein y Koukharsky, 1995). Son rocas metaluminosas, de contenido alto en K, pertenecientes a la suite calcoalcalina, con un patrón de trazas comparable al de rocas de arco magmático (Rubinstein, 1997).

En la zona de Carrizal la secuencia continúa con los depósitos terciarios discordantes de la Formación Rodeo (Furque, 1979) (Fig. 1 y 2), compuesta por conglomerados, areniscas e intercalaciones de tobas hacia el techo, los cuales están intruídos por diques y filones de andesitas. Los depósitos tobáceos, cuya edad está entre los 9,6 y los 6,6 Ma, serían de emplazamiento proximal respecto del centro volcánico (Beer *et al.*, 1987). La sucesión geológica culmina durante el Cuaternario con dos niveles de depósitos de abanicos aluviales disectados y finalmente depósitos aluviales y coluviales actuales.

Geología del área

La manifestación Carrizal está alojada en el Grupo Angualasto compuesto, en el área estudiada, por areniscas, en general masivas y raramente laminadas, con escasas y delgadas intercalaciones de limolitas laminadas, ocasionalmente con estratificación cruzada y restos de vegetales indeterminables.

La secuencia sedimentaria está plegada e intruída por el Pórfiro Riolítico de la Quebrada de Volcán, el cual comprende un conjunto de pequeñas apófisis (Fig. 1 y 2) de composición riolítica a dacítica, con moderada alteración sericitica y suave carbonatación. Presentan textura porfírica y están compuestas por fenocristales de plagioclasa, cuarzo y en menor

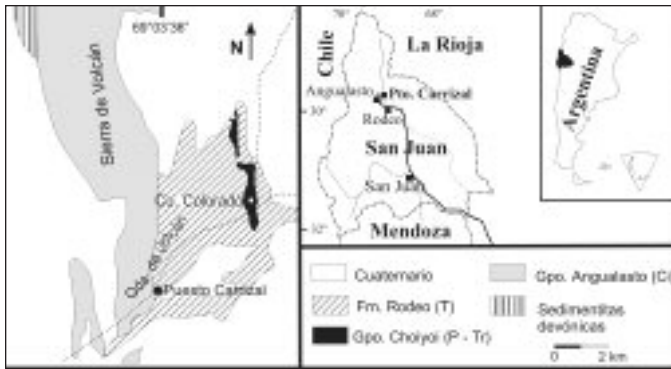


Fig. 1. Mapa de ubicación (a) y de la geología regional (b) que comprende el área estudiada
 Fig. 1. Location map (a) and geology; (b) from the studied area

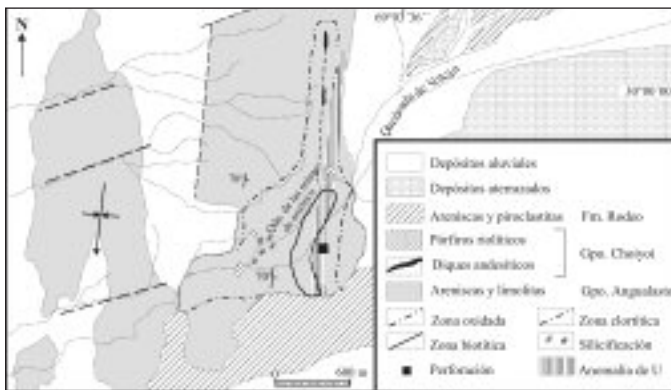


Fig. 2. Mapa geológico del área de Carrizal mostrando las zonas de alteración
 Fig. 2. Geologic map showing the alteration zones from Carrizal area

proporción feldespato potásico y biotita, inmersos en una pasta microgranosa formada por cuarzo, escasa biotita y cantidades variables de feldespato potásico y plagioclasa. La datación isotópica de una de dichas apófisis realizada por el método K/Ar en roca total, arrojó una edad de 261 ± 22 Ma (Rubinstein y Koukharsky, 1995).

La composición química de estas apófisis indica que se trata de rocas subalcalinas, con contenidos medios de K, metaluminosas a peraluminosas (índices de Shand de 1,07 a 1,77), con la peraluminosidad adquirida por alteración. El patrón de trazas es comparable al de los granitoides de arco magmático, con un contenido de Ce (<75 ppm) comprendido en el rango dado para los granitoides de ambiente orogénico, una elevada relación La/Sm (>8) que podría estar indicando la persistencia de granate en la fuente (condiciones de alta presión) y ausencia de anomalías de U y Th (Rubinstein, 1994 y 1995).

Métodos analíticos

Los trabajos realizados comprendieron el estudio de secciones delgadas y pulidas, análisis por difracción de rayos X (radiación de Cu, 25 mA, 40kV), fluorescencia de rayos X, análisis químico-mineralógicos realizados con microscopio electrónico de barrido con equipo de energía dispersiva EDX (15kV) y microsonda electrónica CAMEBAX (15kV, 20nA). Para los análisis con CAMEBAX se utilizaron los patrones de metales allhgetc (Sp1 TAP Au; Sp2 PET Bi, Pb; Sp3 PET Hg, S, Ag; Sp4 LIF Te); allpyr (Sp1 TAP As; Sp2 PET S; Sp3 PET Fe; Sp4 LIF Co, Ni); allsul (Sp1 TAP Zn, Au, As; Sp2 PET Bi, Pb, Sn, Cd; Sp3 PET Ag, S, Sb; Sp4 LIF Te, Mn, Fe, Cu). También se llevaron a cabo análisis químicos de elementos metálicos por espectrometría de absorción atómica.

Mineralización de CU-MO

Geología del depósito

La mineralización de Cu-Mo, clasificada como un depósito de tipo pórfiro cuprífero (Rubinstein 1995), se manifiesta como una zona de intensa decoloración cuya distribución está controlada por los lineamientos estructurales mayores del área, de rumbo N 10°E y N 75°E (Fig. 2). La mineralización primaria en superficie es escasa y se da principalmente en forma disseminada y en venillas con ganga de cuarzo y/o carbonatos. Está constituida por pirita, a la que acompañan calcopirita, pirrotina, arsenopirita, molibdenita, melnikovita, esfalerita, magnetita, tetradimita y Au nativo.

Son muy abundantes las venas de minerales secundarios, principalmente óxidos de Fe, que en algunos sectores llegan a formar un stockwork. Entre los minerales supergénicos predominan las limonitas, acompañadas de abundante yeso y escasos carbonatos de cobre. Venas de hasta 30 cm de potencia compuestas por escorodita ($Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$), cuarzo, yeso y muy escasas jarosita-natrojarosita siguen los lineamientos principales del área.

Mineralización primaria

La mineralización primaria es escasa y aparece disseminada y en venillas. En superficie la asociación está constituida principalmente por pirita, a la que acompañan calcopirita, arsenopirita, molibdenita y Au en la zona con alteración sericítica, y por pirrotina (parcialmente alterada a marcasita), calcopirita, escasa pirita, magnetita y Au en la zona con alteración biotítica.

En los testigos de perforación con alteración sericitica la paragénesis está compuesta por pirita y subordinadamente calcopirita, arsenopirita, pirrotina, esfalerita, melnikovita, tetradimita y Au. La arsenopirita se encuentra aislada y ocasionalmente dentro de los cristales de pirita o como relictos en la pirrotina; ésta aparece en individuos discretos, por lo general rodeados por pirita. La esfalerita es escasa, suele presentar textura en "chalcopyrite disease" y se encuentra rodeada por orlas de calcopirita o bien intercrecida con pirita. La calcopirita es escasa y aparece en cristales aislados, encerrando a la pirita, o bien invadiéndola a través de fracturas. La melnikovita está en parte recristalizada a un fino agregado de pirita y marcasita; en todos los casos rodea a la pirita y a la calcopirita y a su vez está atravesada por finas venillas o rodeada por orlas de pirita. Aislados en ganga de cuarzo se encuentran Au y tetradimita, en ocasiones en contacto; también se observa tetradimita como inclusión en los cristales de pirita más tempranos.

Las relaciones texturales descritas permiten establecer la secuencia paragenética que se presenta en la figura 3. Por otra parte la utilización del diagrama f_{O_2} vs. f_{S_2} (Fig. 4) permite establecer en forma preliminar la evolución de las soluciones que producen la mena hipogénica. Para la zona de alteración biotítica la asociación es equivalente a la VII, en tanto que para la alteración sericitica la asociación es equivalente a la IV; sin embargo, la presencia de pirrotina indicaría que las condiciones se encuentran por encima del límite de estabilidad de la magnetita. De esta forma puede sugerirse que las soluciones habrían tenido una evolución marcada por un incremento en la fugacidad de O_2 y de S_2 , lo cual es apoyado por la presencia de relictos de pirrotina dentro de la pirita en muestras con alteración sericitica.

Alteración hidrotermal

La alteración hidrotermal del área presenta un patrón aproximadamente concéntrico (Fig. 2). Está constituida por un núcleo de alteración potásica intensa desarrollado en la caja sedimentaria, el cual se caracteriza por la presencia de biotita secundaria de distribución penetrante y muy ocasionalmente en venillas. El núcleo potásico se encuentra rodeado por una zona de alteración sericitica de intensidad irregular (Fig. 2), que se da en forma penetrante y muy subordinadamente en venillas. Esta afecta de forma suave a moderada a la caja sedimentaria y llega a ser intensa en los cuerpos ígneos. En el contacto con la zona potásica se reconocen escasas venillas milimétricas

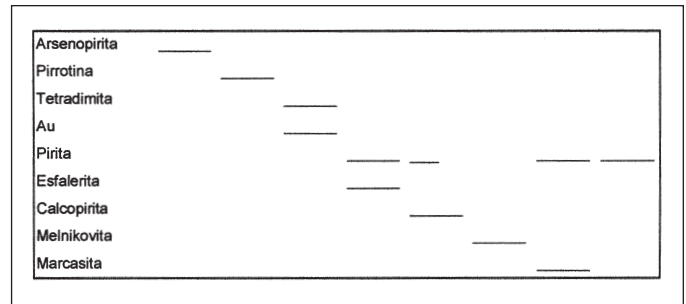


Fig. 3. Secuencia paragenética de la mineralización tipo pórfiro de la manifestación Carrizal
Fig. 3. Porphyry deposit ore paragenetic sequence

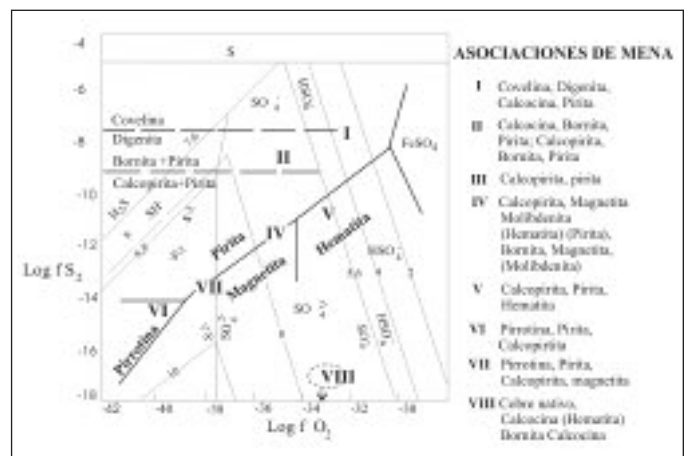


Fig. 4. Diagrama de fugacidad-pH mostrando la distribución aproximada de algunas asociaciones de minerales de mena características en el sistema Cu-Fe-S-O (Meyer y Hemley 1967). La T° es $250^\circ C$ y el total de sulfuro en solución es de 0,1 M. Las líneas gruesas marcan el equilibrio entre las fases de sulfuros y de óxidos; las líneas finas son contornos de iso-pH; los paréntesis indican que las fases están subordinadas o ausentes

Fig. 4. Fugacity-pH diagram showing distribution of some characteristic ore mineral assemblages in the Cu-Fe-S-O system (Meyer and Hemley 1967). Temperature is $250^\circ C$ and total aqueous sulfur is 0,1M. Heavy lines mark equilibria between solide sulfide and oxide phases. Light lines are iso-pH contours. Parentheses indicate phases which are subordinated or may be absent

de feldespato alcalino. La asociación comprende illita, subordinada moscovita, caolinita –cuya proporción aumenta hacia las zonas más distales, alcanzando a formar el 35% de la fracción arcilla– y muy escasa baritina en pequeños cristales diseminados. En el borde oriental del halo se desarrolla una zona con alteración clorítica intensa que afecta en forma generalizada a la caja y está caracterizada por la presencia de clinocloro IIb.

La silicificación está muy difundida en todo el halo de alteración y se da principalmente en venas y sólo localmente de forma penetrante. Su intensidad es por

lo general moderada aunque en la zona con alteración sericitica se observan sectores donde alcanza a ser intensa, llegando a constituir un stockwork (Fig. 2). Si bien las venillas de cuarzo tienen direcciones variables, se observa que las venas mayores presentan rumbos dominantes N 10° E y N 75° E, coincidentes con los lineamientos principales del área.

La carbonatación es la alteración más difundida en el área y se da a través de venas y motas principalmente en la zona de alteración sericitica. Los ensayos microquímicos permitieron reconocer dolomita (ankerita) y de forma subordinada calcita. Las relaciones texturales indican que la carbonatación es posterior a la silicificación.

Química mineral

La tabla 1 muestra los análisis de diferentes fases minerales que componen la asociación reconocida. Los análisis 1 a 4 tienen una fórmula estequiométrica

calculada $Te_{1.67-2.06}Bi_{1.69-2.03}S$ con pequeñas impurezas de Pb y Ag, correspondientes a la fórmula de la tetradimita Te_2Bi_2S , que es un miembro intermedio de la serie bismutinita (Bi_2S_3)-telurobismutita (Bi_2Te_3).

Los análisis de pirrotina (9, 10, 13, 14 y 15) responden a la fórmula estequiométrica promedio $FeS_{1.14}$, con pequeños contenidos de As, Co y Ni. Los análisis 11, 12 y 16 pertenecen a pirrotinas alteradas, con una relación S/Fe de 0.95 en promedio, muy superior a la de 0.65 que caracteriza a los individuos sin alteración. Este aumento de la relación S/Fe es consecuencia de la remoción del Fe durante la oxidación.

Los cristales de piritita son homogéneos (análisis 17 a 20, del centro al borde de un mismo cristal) y en todos los casos responden ajustadamente a la fórmula estequiométrica FeS_2 , con pequeñas cantidades de Co y Ni. Muestran zonación generada por trenes de inclusiones de carbonatos y de cuarzo, que indican pulsos de cristalización. Igual composición presentan las venillas de piritita (21), en tanto que en la melniko-

	Tetradimita				Esfalerita		Calcopirita		Pirrotina						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
S	4,13	4,32	4,75	5,17	33,4	33,1	34,6	34,9	38,7	40,8	48,2	47,3	39,7	39,7	40,27
As										0,09		0,05	0,04	0,03	
Fe					6,13	5,49	30,7	31,4	61	60,95	49,49	50,35	61,08	60,2	60,78
Cu					0,7	1,03	34,94	35,67							
Zn					62,45	63,62									
Te	33,31	35,43	35,27	34,15											
Bi	50,42	57,2	57,87	56,97											
Co									0,24	0,14	0,11	0,14	0,05	0,07	0,1
Ni									0,11	0,1	0,16	0,22		0,05	0,2
Au															
Ag															
Pb															
Total	87,86	96,95	97,89	96,29	102,68	103,24	100,24	101,97	100,05	102,08	97,96	98,06	100,87	100,05	101,35

	Piritita					Melnikovita		Arsenopirita			Au		Oxidados Bi		
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
S	47,99	54,22	54,22	54,58	53,89	54,02	51,33	51,54	24,55	22,15	22,5				
As		0,02		0,03	0,06	0,02	0,03		40,4	42,23	43,12			0,33	1,57
Fe	50,33	47,31	47,75	47,71	45,99	47,61	46,22	46,75	33,39	33,14	32,93				
Cu												3,19	2,65		
Zn															
Te															
Bi									1,21	1,82	0,72			98,9	95,8
Co	0,24	0,1	0,03	0,11	0,1		0,08	0,06							
Ni	0,12		0,12		0,06	0,05		0,03							
Au									0,46	0,63	0,72	96,49	88,96	0,08	0,99
Ag												0,31	8,4		
Pb														0,69	1,73
Total	98,68	101,65	102,12	102,43	100,1	101,7	97,66	98,38							

Tabla 1. Composición de las fases minerales. Análisis 1 a 24 realizados con CAMEBAX; análisis 25 a 29 realizados con EDX
 Table 1. Chemical composition of the ore minerals obtained with CAMEBAX ((analysis 1 to 24) and EDX (analysis 25 to 29))

vita (22 y 23) se mantiene la relación S/Fe pero con totales más bajos (probablemente por hidratación).

La esfalerita presenta pequeñas proporciones de Cu (análisis 5 y 6). La arsenopirita (24, 25 y 26) muestra contenidos bajos de arsénico e impurezas de Au y Bi. Los análisis de Au (27, muestra de perforación; 28, muestra de veta de escorodita de superficie) indican la presencia de pequeñas cantidades de Ag la cual disminuye en la zona de oxidación. Los análisis de EDX permitieron detectar abundantes gránulos de oxidados de Bi (análisis 29 y 30) en las vetas de escorodita.

Geoquímica de elementos metálicos

Debido a que hasta el momento no se dispone de geoquímica de superficie del área de alteración, se llevó a cabo un muestreo ilustrativo con el fin de detectar anomalías en elementos metálicos (tabla 2). Las muestras 34, 39, 87, 106, 110 y 136 corresponden a las diferentes apófisis con alteración sericítica; las muestras 12, 14, 15, 16, 19, 139 y 143 pertenecen a la caja sedimentaria con alteración sericítica y limonitización intensa; las muestras 85 y 88 son de la caja biotitizada; la muestra 108 es de la caja con cloritización; la muestra 90 pertenece a una vena de cuarzo y la 141 a una guía de cuarzo, yeso y escoro-

ditada. Análisis por fluorescencia de rayos X determinaron 550 ppm de Bi y 160 ppm de Sb en la veta de escorodita.

Los análisis muestran pequeñas anomalías en metales base y plata (con pequeñas variaciones que no guardan relación con el tipo de alteración) y un valor significativo de Au en la veta de escorodita que le otorga, preliminarmente, un carácter prospectivo favorable a este tipo de vetas.

Edad de la mineralización

La edad de 261 ± 22 Ma (K/Ar en roca total) obtenida para una apófisis riolítica genéticamente vinculada al episodio de mineralización (Rubinstein y Koukharsky, 1995) puede considerarse contemporánea o inmediatamente posterior al enfriamiento del cuerpo (Sillitoe, 1988). Por lo tanto puede asumirse que dicha edad corresponde *sensu lato* al evento mineralizante.

Mineralización de As-Ni-Co-U-Bi

La mineralización de uranio es de tipo filoniano, constituyendo vetas no aflorantes de dirección N-S, y subordinadamente de tipo sedimentario, como impregnaciones en forma de lentes, con leyes que oscilan entre los 0,02 y 0,7% de U_3O_8 ; la exploración por sondeos indica una continuidad de la mineralización hasta 30 m de profundidad (Moreno Peral, 1986). La mineralización primaria es pechblenda en tanto que la secundaria está compuesta por amarillos de uranio, entre los cuales se identificaron autunita-metaautunita, trögerita, sklodowskita y uranospinita (Toubes *et al.*, 1973; Diez *et al.*, 1984), a los que acompañan calcita, limonitas y yeso. Por otra parte, los análisis químicos realizados en muestras mineralizadas indican anomalías de As, Ni y Co (Antonietti 1966 y 1969, Belluco *et al.*, 1972; Moreno Peral, 1986). La figura 1 muestra la distribución aproximada de las anomalías de U en superficie (Diez *et al.*, 1984).

Mineralización primaria

El estudio de muestras de testigos de veta revela la presencia de una paragénesis primaria compuesta principalmente por rammelsbergita, gersdorffita y pechblenda (Fig. 5 a y b), y en menor proporción por pirita, niquelina y bismutinita (Morello y Rubinstein, 1997). La mineralización se distribuye en una brecha lítica desarrollada en la caja sedimentaria, a la que se asocia alteración carbonática (dolomita) profusa

Muestra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ag (ppm)	Au (ppm)	Mo (ppm)
90	17,54	6,35	27,36	ND	ND	
19	99,95	86,1	30,28	1,33	0,09	
16	53,01	50,11	20,84	3,54	ND	< 5
106	148,56	113,71	16,46	0,44	0,2	
88	112,12	34,45	52,99	0,89	ND	
141	120,98	50,63	58,42	6,43	3,91	
110	17,41	20,49	16,81	0,44	ND	
85	46,14	71,25	16,86	0,89	0,18	< 5
34	35,56	52,93	11,63	1,33	ND	
87	102,16	18,93	12,48	1,11	0,05	125
13	94,62	58,58	170	1,33	0,13	
139	219,84	22,91	180	1,11	ND	
136	106,03	28,14	226,67	0,88	ND	
14	160,49	57,42	121,22	0,44	0,05	
37	92,87	57,52	85	ND	ND	
12	131,4	96,32	91,62	0,66	ND	
143	149,75	70,6	140	0,44	ND	
15	170,67	149,62	84,34	0,44	ND	
11	105,85	70,1	163,37	ND	ND	
108	105,35	98,68	57,07	ND	ND	

Tabla 2. Análisis químicos de elementos metálicos realizados por espectrometría de absorción atómica, excepto el Mo que fue determinado por fluorescencia de rayos X

Table 2. Chalcophile elements whole rock analysis (AAS except Mo that was analyzed by XRF)

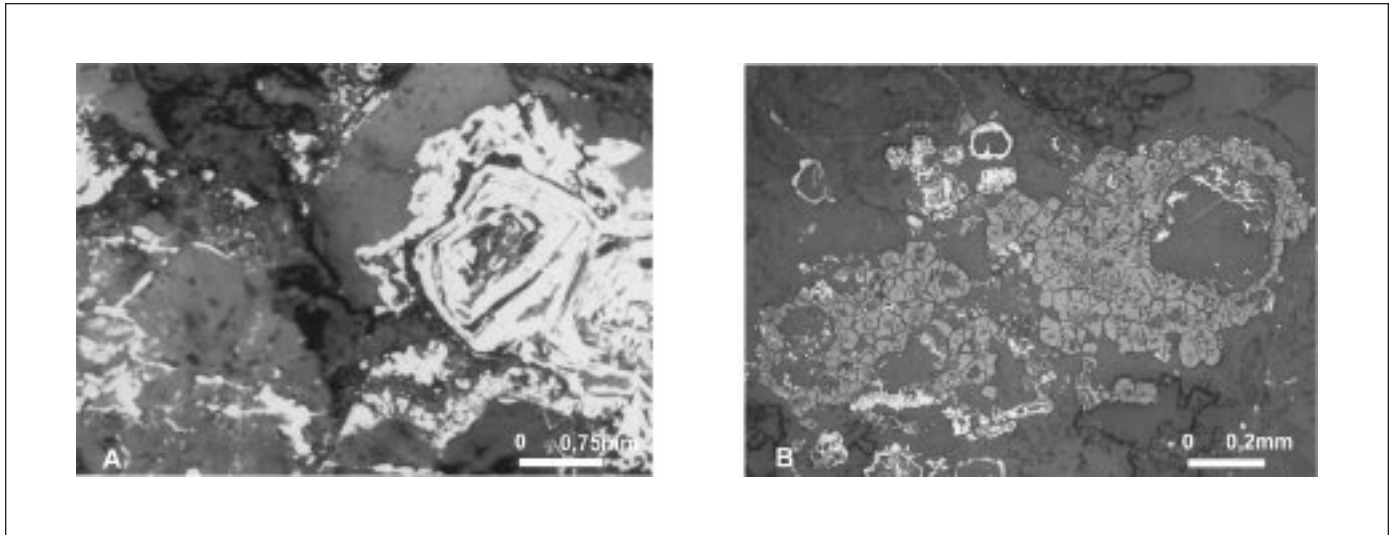


Fig. 5. a) Zonación de rammelsbergita-gersdorffita, b) Agregados botroidales de pechblenda
 Fig. 5. a) Rammelsbergite-gersdorffite zonation, b) Pitchblende botryoidal aggregates

tanto penetrativa como en venas. Diseminada en la matriz de la roca de caja se encuentra escasa jarosita. Se reconoce además annabergita, $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, ya sea formando zonas dentro de los minerales de mena o como constituyente de venas. En función de la paragénesis presente, este depósito puede clasificarse como de tipo vetas de cinco elementos Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) (*Five elements veins*, Lefebure, 1996).

La pirita es escasa y se presenta en cristales eudrícos, en algunos casos rodeados de orlas de arseniuros. Los minerales de níquel y cobalto constituyen una compleja zonación de arseniuros-arseniatos que se inicia con la cristalización de niquelina, seguida de una depositación rítmica de rammelsbergita ($NiAs_2$), gersdorffita ($NiAsS$) y annabergita. La pechblenda se presenta con su característica textura botroidal y grietas de retracción, y por lo general aparece espacialmente vinculada a los arseniuros, con los que forma

un particular diseño en cocarda, a veces incluida y otras rodeando a los minerales de Ni. La bismutinita se presenta en pequeños cristales prismáticos formando agregados radiales, dentro del arseniato o aislados en la ganga.

Química mineral

Los análisis 1, 2 y 3 (tabla 3) corresponden a la composición ideal de la gersdorffita para la cual, de acuerdo al diagrama ternario CoAsS-FeAsS-NiAsS (Klemm, 1965), la temperatura de cristalización debió estar comprendida entre los 200° y 300°C. Por otra parte, los análisis 4, 5 y 6 muestran una relación atómica As/S de aproximadamente 1,5 a 2, apartándose de la relación estequiométrica teórica pero dentro de los límites de la solución sólida de la gersdorffita sin-

Elemento	Gersdorffita			Gersdorffita arsenical			Rammelsbergita					Pirita	Bismutinita	Niquelina	Anabergita	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
As	45,83	46,56	46,81	52,18	53,83	57,44	58,80	64,46	63,28	67,04	65,80	4,23	-	-	59,14	57,64
S	18,48	18,30	17,89	14,97	12,25	13,45	6,35	5,81	5,82	3,31	4,74	50,44	22,15	16,62	3,21	1,98
Fe	1,37	1,35	1,09	3,97	0,35	2,69	0,07	0,03	0,15	0,25	0,21	42,39	-	-	0,93	1,20
Co	3,84	3,46	2,62	2,15	15,82	1,36	2,70	2,20	4,34	2,70	2,41	1,23	-	-	3,63	6,34
Ni	30,17	30,55	32,34	28,83	17,72	30,14	29,80	29,06	26,77	27,28	28,93	2,37	-	-	33,09	32,85
Bi													74,99	83,38	-	-
Ag													1,80	-	-	-
Sb													1,06	-	-	-
Total	99,69	100,22	100,75	102,10	99,97	105,08	97,72	101,56	100,36	100,58	102,09	100,66				

Tabla 3. Composición de las fases minerales. Análisis 1 a 12 realizados con CAMEBAX; análisis 13 a 16 realizados con EDX
 Table 3. Chemical composition of the ore minerals obtained with CAMEBAX (analysis 1 to 12) and EDX (analysis 13 to 16)

tética (Yund, 1962); el alto contenido de As permite designar a esta especie como gersdorffita arsenical. Los análisis 7 a 11 indican la presencia de una variedad de rammelsbergita rica en S, ya que en las variedades conocidas el S alcanza a constituir hasta el 2,45% en peso del mineral (Anthony *et al.*, 1990).

La composición de la pirita (análisis 12) corresponde a la de la fórmula estequiométrica ideal aunque con pequeñas proporciones de Co, Ni y As. Los análisis 13 y 14, pertenecientes a la bismutinita, se ajustan aproximadamente a la fórmula estequiométrica teórica aunque con pequeñas proporciones de Ag y Sb, las cuales ya han sido reportadas para este mineral (Anthony *et al.*, 1990). El análisis 15 da una relación As/Ni que corresponde a la fórmula estequiométrica teórica de la niquelina. Los análisis 16 y 17 muestran la composición química semicuantitativa de la annabergita, la cual presenta pequeñas proporciones de Fe, característica que ya ha sido mencionada previamente en esta especie mineral (Anthony *et al.*, 1990).

La distribución y relaciones texturales de los minerales de mena que constituyen la asociación estudiada permiten establecer una secuencia paragenética que se simplifica en la figura 6. De acuerdo a las observaciones realizadas, los sulfuros (pirita y bismutinita) serían los primeros en depositarse. En un estadio posterior habrían cristalizado los minerales de Ni comenzando por la niquelina, seguida de una zonación rítmica constituida por gersdorffita, rammelsbergita y annabergita. El pasaje de la fórmula básica NiAs a la Ni(As,S)₂ (siempre con As/S >1) indicaría un incremento tanto de la actividad $a_{(S_2)}$ como de la $a_{(As_3)}$. Por otra parte, la precipitación de annabergita estaría indicando aumentos cíclicos de la fugacidad f_{O_2} de las soluciones mineralizantes. Si bien la annabergita aparece comúnmente como un producto supergénico de los arseniuros y sulfoarseniuros de Ni (Palache *et al.*, 1951; Boyle y Dass, 1971), en

este caso la compleja zonación que forma con la gersdorffita y la rammelsbergita permite sugerir para este arseniato, en forma preliminar, un origen hipogénico como resultado del aumento cíclico de la f_{O_2} .

La relación textural existente entre la pechblenda y los cristales de rammelsbergita-gersdorffita-annabergita indica una depositación simultánea de aquélla con los minerales de As. Teniendo en cuenta que la pechblenda posee un rango de estabilidad muy grande (Kašpar y Hejl, 1970), su depositación podría haber trascendido temporalmente a la de los arseniuros. La precipitación conjunta de la pechblenda y los sulfoarseniuros habría sido favorecida por la presencia de un ambiente reductor (Ruzicka, 1993).

Edad de la mineralización

Cathelineau *et al.* (1979) establecieron, en base al análisis de 48 de pechblendas (o uraninitas) provenientes de diferentes yacimientos, la existencia de una relación directa entre el parámetro a_0 de las celdas cúbicas y la edad de la mineralización.

Por otra parte, se estimó la edad de la mineralización de uranio a partir de un diagrama binario donde $x = a_0$ y $y =$ edades radimétricas conocidas (en millones de años), el cual fue construido con datos provenientes de yacimientos uraníferos argentinos (Linares y Toubes, 1961; Linares y Brodtkorb, 1962; Linares y González, 1990). El análisis por difracción de rayos X de la pechblenda de Carrizal permitió calcular el parámetro de la celda que es $\approx 5,419 \text{ \AA}$. Introduciendo este valor en el diagrama se obtuvo una edad aproximada de 205 Ma, que ubicaría esta mineralización en el Triásico Superior, correspondiente al ciclo metalogenético Paleozoico Superior-Triásico Superior y comparable con el ciclo magmático gondwánico que dio origen al Grupo Choiyoi.

Conclusiones

En el área de Carrizal se reconocen dos paragénesis de mena diferentes. Por una parte se encuentra una paragénesis de Cu-Mo, vinculada a un depósito de tipo pórfiro, que desarrolla una conspicua área de alteración. La relación de la mineralización con las fases más apicales del cuerpo intrusivo, la distribución general de la alteración, los elevados contenidos de As característicos de la zona superior de los pórfiros cupríferos (Norton y Knight, 1977 *en* Gilbert y Park, 1985) y la presencia de fases minerales de baja temperatura, permiten sugerir que el nivel de erosión se encuentra en la parte superior del sistema. Esta

Minerales	I Estadio	II Estadio	III Estadio
Pirita	_____		
Bismutinita	_____		
Niquelina		_____	
Gersdorffita			_____
Rammelsbergita			_____
Annabergita			_____
Pechblenda			-----

Fig. 6. Secuencia paragenética de la mineralización de As-Ni-Co-U-Bi

Fig. 6. As-Ni-Co-U-Bi paragenetic sequence

mineralización tendría una edad comprendida en un rango entre 283 y 239 Ma, la cual es comparable a la de otros pórfiros mineralizados pertenecientes al ciclo de mineralización cuprífera gondwánica reconocidos en la región (Sillitoe 1988).

Por otra parte, la paragénesis As-Ni-Co-U-Bi, clasificada como un depósito de tipo "Ag-Ni-Co-As ± (Bi,U) five elements veins", tendría una edad estimada de 205 Ma, por lo que puede considerarse posterior a la del pórfiro cuprífero, con el cual no guardaría una relación genética, hipótesis que se ve sustentada por la ausencia de anomalías de U y Th en el Pórfiro Riolítico de la Quebrada de Volcán. De acuerdo a la edad de la mineralización, ésta se habría emplazado durante el régimen tectónico extensional que imperó en el Triásico. Diversos autores (Lefebure, 1996 y Mc Millan, 1996, entre otros) vinculan este tipo de depósitos con sistemas hidrotermales desarrollados en ambientes extensionales. En este escenario, el ambiente reductor que habría favorecido la precipitación de la pechblenda y los sulfoarseniuros, estaría dado por la presencia de niveles carbonosos intercalados en la secuencia sedimentaria o bien por la mineralización de sulfuros asociada al sistema del pórfiro. La asociación espacial entre ambas mineralizaciones favorece esta segunda hipótesis.

Referencias

- Anthony, J.W, Bideaux, R.A., Bladh, K.W. y Nichols, M.C. 1990. *Handbook of mineralogy. Vol. 1: Elements, sulfides, sulfosalts*. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 471 pp.
- Antonietti, C. 1966. Manifestaciones uraníferas del Grupo Carrizal. Jáchal-San Juan. Plan de sondeos del afloramiento N° 1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 934. Inédito.
- Antonietti, C. 1969. Yacimiento Nuclear Carrizal. Rodeo-San Juan. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 958. Inédito.
- Beane, R. y Titley, S. 1980. Porphyry copper deposits, Part II. *Economic Geology 75th Anniversary Volume (1905-1980)*.
- Beer, J., Jordan, T. y Johnson, N. 1987. Velocidad de sedimentación y ambientes sedimentarios asociados con el desarrollo mioceno de la Precordillera, Huaco, provincia de San Juan. *10° Congreso Geológico Argentino*, Tucumán, 2, 83-86.
- Belluco, A., Diez, J. y Antonietti, C. 1972. Los depósitos uraníferos de las provincias de La Rioja y San Juan. *5° Congreso Geológico Argentino*, Córdoba, 2, 9-33.
- Boyle, R.W. y Dass, A.S. 1971. The geochemistry of the supergene processes in the native silver veins of the Cobalt-South Lorrain Area, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 11 (1), 358-390.
- Cathelineau, M., Cuney, M., Leroy, J., Lhote, F., Nguyen Trung, C., Pagel, M. y Poty, B. 1979. Caractères minéralogiques des pechblendes de la province hercynienne d'Europe. Comparaison avec les oxydes d'uranium du Protérozoïque de différents gisements d'Amérique du Nord, d'Afrique et d'Australie. *Proceedings of International Atomic Energy Agency*.
- Diez, J., Charadía, V., Navarra, P. y Apesteguía, J. 1984. Geología y metalogénesis de los depósitos uraníferos de Argentina. Parte 2: Depósitos vetiformes y similares. *En: International Atomic Agency (Ed.), Geología y metalogénesis de los depósitos y manifestaciones uraníferos de Sudamérica*, 87-109.
- Furque, G. 1979. *Descripción geológica de la Hoja 18c, Jáchal, provincia de San Juan*. Boletín 150. Servicio Geológico Nacional, Buenos Aires, 104 pp.
- Gilbert, J. y Park Jr., Ch. F. 1985. *The geology of ore deposits*. W. H. Freeman & Co. (Ed.), New York, 985 pp.
- Heredia, N., Rodríguez Fernández, L.R., Galastegui, G., Busquets, P. y Colombo, F. 2002. Geological setting of the Argentinian frontal Precordillera in the flat slab segment (30°00' to 31°30' latitude). *En: V. Ramos y B. Mc. Nulty (Eds.), Flat subduction in the Andes*. Journal of South American Earth Science, 15 (1), 71-99.
- Kašpar, J. y Hejl, V. 1970. Thermodynamic condition of the origin of uraninites. Uranium exploration geology. *Proceedings of International Atomic Energy Agency*, Vienne, PL 391/6: 301-314.
- Klemm, D.D. 1965. Synthesen und analysen in den Dreieckdiagrammen. *Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, 103, 205-255.
- Lefebure, D.V. 1996. Five-element Veins Ag-Ni-Co-As+/- (Bi,U), *En: Lefebure, D.V. and Høy, T., (Eds.) Selected British Columbia Mineral Deposit. Profiles, Volume 2-Metallic Deposits*, British Columbia Ministry of Employment and Investment, Open File 1996-13, 89-92.
- Limarino, C., Césari, S. y Page, R. 1988. Nuevas precisiones acerca de la edad de algunas fases diastóricas del Paleozoico Superior argentino. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 43 (4), 562-566.
- Limarino, C. y Césari, S. 1992. Reubicación estratigráfica de la Formación Cortaderas y definición del Grupo Angualasto (Carbonífero inferior, Precordillera de San Juan). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 47 (1), 61-72.
- Linares, E. y Toubes, R.O. 1961. Sobre algunas uraninitas argentinas: sus celdas elementales y ubicación geológica. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*, 42, 2-4.
- Linares, E. y Brodtkorb, M.K. de, 1962. Sobre las formas de presentarse algunas uraninitas de la República Argentina. *Primeras Jornadas Geológicas Argentinas*, San Juan, 3, 177-189.
- Linares, E. y González, R.R. 1990. *Catálogo de edades radiométricas de la República Argentina. Parte I: años 1957-1987*. Asociación Geológica Argentina. Serie "F" (Publicaciones en CD N°1).
- Llambías, E.J. 1999. Las rocas ígneas gondwánicas. *En: Instituto de Geología y Recursos Minerales (Ed.), Geología Argentina*. Servicio Geológico Minero Argentino. Anales 29 (14), 349-376.
- Llambías, E.J. y Sato, A.M. 1995. El batolito de Colangüil: transición entre orogénesis y anorogénesis. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 50 (1-4), 111-131.

- McMillan, R.H. 1996. "Classical" U Veins. En: Lefebure, D.V. and Hōy, T., (Ed). *Selected British Columbia Mineral Deposit. Profiles*, Volume 2-Metallic Deposits, British Columbia Ministry of Employment and Investment, Open File 1996-13, 93-96.
- Meyer, Ch. y Hemley, J.J. 1967. Wall rock alteration. En: Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of hidrothermal ore deposits*. University of Pensilvania, 167-235.
- Morello, O. y Rubinstein, N. 1997. Mineralización de As-Ni-Co-U-Bi de la manifestación nuclear Carrizal, Provincia de San Juan, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 52 (1), 41-46.
- Moreno Peral, C. 1986. *Resultado de la exploración por sondeos. Yacimiento Carrizal, Prov. San Juan. Comisión Nacional de Energía Atómica*. Informe N° 2612. Inédito.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. y Tindle, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25 (4), 956-983.
- Rubinstein, N. 1994. Caracterización petrológica de los cuerpos subvolcánicos vinculados a la manifestación Carrizal, Argentina. *7° Congreso Geológico Chileno*, Concepción, 1, 1184-1188.
- Rubinstein, N. 1995. *Petrología y metalogenia del magmatismo Paleozoico superior-Triásico del sector centro y sur de la sierra de Volcán, provincia de San Juan, Argentina*. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 201 p. Inédito.
- Rubinstein, N. 1997. Petrología del Complejo Volcánico Cerro Colorado, provincia de San Juan, Argentina. *8° Congreso Geológico Chileno*, Antofagasta, 2, 1502-1506.
- Rubinstein, N. y Koukharsky, M. 1995. Edades K/Ar del volcanismo Neopaleozoico en la Precordillera Noroccidental Sanjuanina (Lat. 30°00'S; Long. 69°03'O). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 50, 270-272.
- Ruzicka, V. 1993. Vein Uranium Deposits. *Ore Geology Reviews*, 8, 247-276.
- Scalabrini Ortiz, E. 1970. *Litología, variaciones faciales, proveniencia y paleocorrientes del Carbónico de la Hoja 17b, Guandacol, norte de la Precordillera sanjuanina*. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires. Inédito.
- Sillitoe, R.H. 1988. Epochs of intrusions-related copper mineralization in the Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, 1 (1), 89-108.
- Toubes, R.O., Chaar, E. y Spikermann, J.P. 1973. Minerales radiactivos de la República Argentina. *5° Congreso Geológico Argentino*, Córdoba, 1, 249-260.
- Yund, R.A. 1962. The system Ni-As-S: Phase relations and mineralogical significance. *American Journal of Science*, 260, 761-782.

Recibido: noviembre 2005

Aceptado: marzo 2006