

## CARACTERÍSTICAS MINERALOQUÍMICAS E IMPLICANCIAS GENÉTICAS DE LA VESUBIANITA DEL SKARN LOMA MARCELO, SIERRAS AUSTRALES DE BUENOS AIRES

BALLIVIÁN JUSTINIANO, C.A.<sup>1,2</sup>, LAJOINIE, M.F.<sup>1,2</sup>, LANFRANCHINI, M.E.<sup>1,3</sup>, de BARRIO, R.E.<sup>1</sup> y CANAFOGLIA, M.E.<sup>1,4</sup>

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

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

3 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA);

4 Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET-FCE-UNLP).

### ABSTRACT

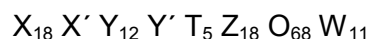
The vesuvianite from Loma Marcelo skarn, Sierras Australes of Buenos Aires province, was studied by petrography, X-ray diffractometry and energy-dispersive X-ray spectroscopy that allowed establishing P4/nnc crystal symmetry and the presence of fluorine. These findings point out a formation temperature around 500 °C and CO<sub>2</sub> mole fractions higher than those for the stability field of the association vesuvianite + wollastonite.

**Palabras clave:** Vesuvianita – skarn Loma Marcelo – Sierras Australes – Buenos Aires

**Keywords:** Vesuvianite – Loma Marcelo skarn – Sierras Australes – Buenos Aires province

### INTRODUCCIÓN

La vesuvianita o idocrasa (Ves) es una especie mineral perteneciente a un grupo integrado por nesosorosilicatos. Comúnmente presenta color verde a castaño, pero también puede ser incolora, violeta, azul, roja o prácticamente negra (Gnos y Armbruster, 2006); sus propiedades ópticas son igualmente cambiantes. Posee una composición química muy variable que puede expresarse mediante la siguiente fórmula general (Gnos y Armbruster, 2006):



donde **X** = Ca y también U, Th, elementos de las Tierras Raras (ETR), Bi y Sb; **X'** = Ca y Na (K, Ba, Sr, U, Th, ETR, Bi, Sb); **Y** = Al, Mg, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup> y Mn<sup>+3</sup> (Ti, Zn, Cr); **Y'** = Al, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y Mn<sup>+3</sup> (Mg, Fe<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Ti, Zn, Cr); **T** = B (Al, Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+3</sup>, Mg); **Z** = Si (Al) y **W** = OH, F, O (Cl). Debido a la capacidad de la Ves de acomodar cationes divalentes y trivalentes en su estructura cristalina, su campo de estabilidad abarca condiciones tanto reductoras como oxidantes (Olesch, 1978). La

estructura que la Ves pueda presentar está determinada por las condiciones físicas del medio imperantes durante su formación (Groat y Hawthorne, 1998).

En la presente contribución se caracteriza mineralógicamente la Ves del skarn Loma Marcelo con el objeto de establecer las condiciones físico-químicas que determinaron la formación de esta especie mineral, ampliando los estudios iniciados por Kilmurray (1966) mediante petrografía, difracción de rayos X (DRX) y microanálisis químicos por microscopio electrónico de barrido provisto de equipo de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

### ANTECEDENTES

La Ves está asociada a skarns y rocas carbonáticas afectadas por metamorfismo regional o de contacto, donde frecuentemente se encuentra junto a granate, dióxido y wollastonita, entre otros calcosilicatos. También ha sido hallada en rocas máficas, ultramáficas y serpentinitas (Deer *et al.*, 1992).

En Argentina, la Ves es citada en asociación a skarns, principalmente en el

ámbito de las Sierras Pampeanas (Franchini *et al.*, 1998) y en la Puna jujeña (Brodtkorb *et al.*, en el skarn Loma Marcelo (Sierras Australes de Buenos Aires) y, recientemente, Lajoine *et al.* (2012) publicaron un estudio de la Ves del skarn San Miguel (Sierras Septentrionales de Buenos Aires).

Los primeros estudios correspondientes al skarn Loma Marcelo fueron realizados por Kilmurray (1966). Posteriormente, de Barrio *et al.* (2008) aportaron datos mineraloquímicos de la paragénesis calcosilicática, mientras que Lanfranchini *et al.* (2011) coinciden con Kilmurray (1966) al observar una morfología de dique de las rocas carbonáticas de la Loma Marcelo, indicando, adicionalmente, que conservan rasgos de posible origen ígneo. A este respecto, Ballivián Justiniano *et al.* (2012) reportaron los rangos de determinaciones de isótopos estables realizadas sobre concentrados de calcita del cuerpo carbonático que arrojaron valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  (entre -2,68 y -3,18‰) y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  (entre -18,23 y -21,65‰) propios de rocas carbonatíticas.

## MARCO GEOLÓGICO

Los afloramientos de rocas ígneo-metamórficas que integran el basamento cristalino de las Sierras Australes, de edad Neoproterozoico-Cámbrico medio (Rapela *et al.*, 2003), constituyen una faja delgada y discontinua que acompaña la concavidad del arco serrano. En el pie occidental de la Sierra de Curamalal, en el área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (Fig. 1), afloran las rocas que constituyen el basamento neoproterozoico de las Sierras Australes (Rapela *et al.*, 2003; Gregori *et al.*, 2004). Dicho sector está caracterizado por la presencia de una estructura anticlinal (Kilmurray, 1966 y 1968) en cuyo núcleo afloran granitoides e ignimbritas deformados, metadiabasas y el skarn Loma Marcelo. Los afloramientos de estas rocas son de reducida extensión y están aislados de la cubierta sedimentaria paleozoica, salvo en el cerro Pan de Azúcar, donde el Conglomerado La Lola cubre en discordancia a las rocas del basamento neoproterozoico (Fig. 1).

La Loma Marcelo es una suave lomada de 600 metros de longitud en sentido N-S y 300 metros en sentido E-O (Ballivián Justiniano *et al.*, 2012). Litológicamente está constituida por afloramientos discontinuos y aislados de

1978). En la Provincia de Buenos Aires, Kilmurray (1966) consigna la presencia de Ves granitoides cataclásticos a protomiloníticos grises entre los que se intercalan fajas de filonitas esquistosas rojizas. Los afloramientos de skarn corresponden a cuerpos de reducida extensión, espaciados entre sí y siempre rodeados por el granitoide cataclástico-protomilonítico gris; su contacto no es observable debido a la cobertura cuaternaria.

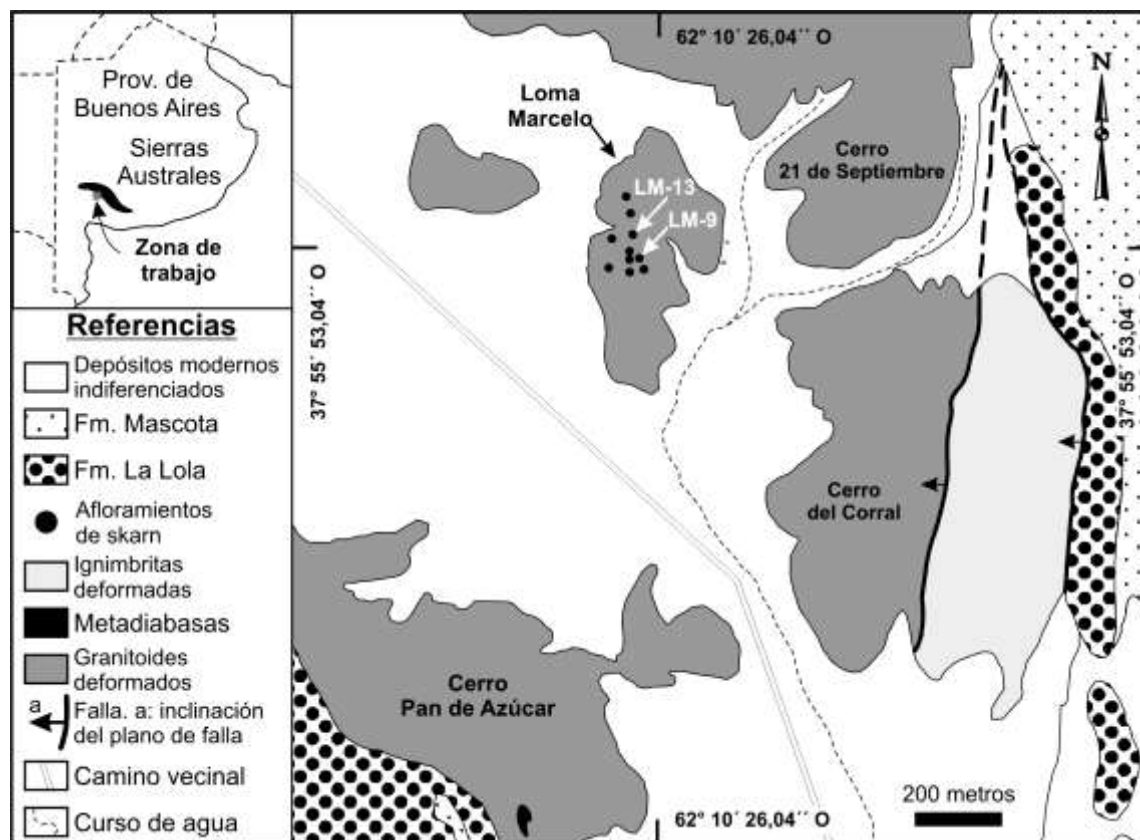
## MÉTODOS

Los individuos de Ves analizados para la presente contribución fueron seleccionados de un concentrado efectuado bajo lupa binocular. 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), mientras que los microanálisis químicos por SEM-EDS se realizaron a bajo vacío utilizando un detector EDAX Apollo 40 acoplado a un microscopio electrónico de barrido ESEM (FEI Quanta 200) con filamento de tungsteno (LIMF-UNLP).

## RESULTADOS

El afloramiento denominado LM-13 es un cuerpo subaflorante de pequeñas dimensiones ubicado en el sector centro-oeste de la Loma Marcelo (Fig. 1). Consiste en una roca compuesta por una base de cristales de granate (Grt) intensamente fracturados, de color rosado rojizo y tamaño milimétrico, junto con cristales de calcita (Cal) de dimensiones semejantes (Fig. 2a). En esta base de Grt + Cal se hallan inmersos agregados radiales de cristales verde-castaño de Ves de llamativo aspecto, constituyendo “soles” y “abanicos” de este mineral, con hábito prismático largo y aproximadamente 10,0 mm de longitud máxima (Fig. 2a).

Algunos de los cristales de Grt son completamente isótropos, mientras que otros presentan anisotropía anómala y se encuentran intensamente alterados a clinzoicita (Czo). Es frecuente observar fragmentos de cristales euhédricos rombododecaédricos en secciones de seis lados con zonación oscilatoria en bandas alternantes claras y oscuras. Las fracturas y oquedades en la base granatífera, de aspecto craquelado, están rellenas por Cal (Fig. 2b).



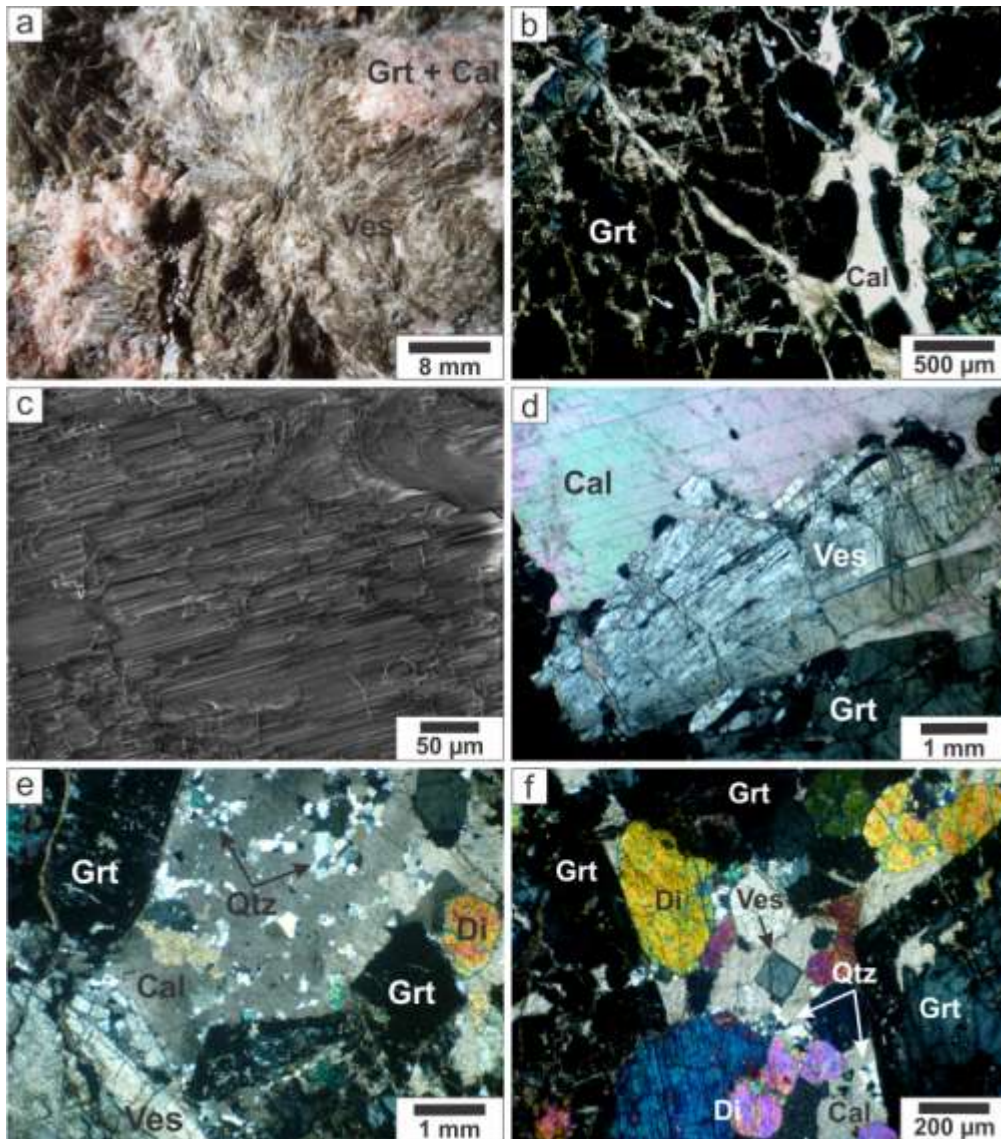
**Figura 1.** Mapa geológico simplificado del área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral (modificado de González *et al.*, 2004).

Los cristales individuales de Ves de LM-13 son incoloros y carentes de pleocroísmo. Exhiben estrías de crecimiento y no presentan clivaje apreciable (Fig. 2c). El relieve es típicamente alto (+). Los colores de interferencia oscilan entre el gris y el amarillo pálido de primer orden (Fig. 2d); no se observaron los colores de interferencia anómalos frecuentes en este mineral. Los agregados radiales exhiben extinción en abanico, mientras que en los cristales individuales la extinción es recta y en ocasiones ondulosa. La elongación es negativa. Mediante observación conoscópica se determinó el carácter uniáxico negativo de los cristales analizados. A lo largo de las estrías de crecimiento y bordes de los cristales de Ves se observó escaso epidoto.

La presencia de Ves también fue constatada en LM-9, otro afloramiento carbonático de aproximadamente 50 m<sup>2</sup> ubicado unos 60 metros al sur-sureste de LM-13 (Fig. 1). En la porción central del afloramiento se observó un sector en el que el Grt constituye masas con aspecto craquelado. Asimismo, se observaron cristales anhedrales

de clinopiroxeno de hasta 2,5 mm de longitud máxima, correspondientes a diópsido (Di), a veces reemplazando parcialmente a Grt, inmersos en una base de cristales de Cal; también se reconocieron cristales subhedrales de titanita de alrededor de 400 μm de longitud, cristales de apatita en secciones basales hexagonales de entre 125 y 250 μm de longitud máxima, cristales prismáticos de circón de hasta 65 μm de longitud con zonación oscilatoria y mosaicos de cuarzo (Qtz) con textura granoblástica (Figs. 2e y 2f). La Ves aparece en la base calcítica, asociada a los minerales antes citados, como abanicos de cristales prismáticos largos de hasta 8,0 mm de longitud máxima y propiedades ópticas semejantes a las observadas en la Ves de LM-13. No fue reconocida la presencia de wollastonita (Wo) en asociación con Ves, tanto en LM-9 como en LM-13; su ausencia tiene relevancia genética.

Un análisis de DRX fue realizado sobre un concentrado de Ves de LM-13. El espectro de difracción concuerda con la ficha PDF 38-473 (MPDF, 1994). Las principales líneas de difracción, expresadas en angstroms (Å), y sus



**Figura 2.** **a)** “Soles” de vesuvianita (Ves) en muestra de mano (LM-13). **b)** Base granatífera craquelada con calcita (Cal) relleno microfracturas [LM-13; con analizador (LPA)]. **c)** Estrías en la superficie de un cristal de Ves visto con microscopio electrónico de barrido. **d)** Agregado radial de cristales de Ves (LM-13; LPA). **e)** Grt, Ves y diópsido (Di) en matriz de Cal y presencia de mosaicos de cuarzo (Qtz) (LM-9; LPA). **f)** Ves (sección basal) en asociación con Grt y Di en matriz de Cal (LM-9; LPA). Abreviaturas de los minerales según Kretz (1983).

respectivas intensidades entre paréntesis, son: 2,75 (100); 2,60 (40); 2,46 (40); 2,95 (35); 3,05 (12) y 5,92 (6).

El análisis SEM-EDS de la Ves de LM-13 se realizó sobre granos minerales seleccionados al azar de un concentrado de Ves efectuado bajo lupa binocular. En la Tabla 1 figuran los resultados del análisis semicuantitativo de cinco cristales de Ves. Los valores obtenidos se encuentran, preliminarmente, dentro del rango composicional de los análisis por microsonda electrónica de veinte vesuvianitas

consignados por Groat *et al.* (1992), aunque con valores algo elevados de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## CONSIDERACIONES FINALES

La variabilidad composicional de la Ves suele reflejarse en algunas de sus propiedades físicas y ópticas. Es así que el Fe presente en la Ves del skarn Loma Marcelo sería el responsable de la coloración verde-castaña que presentan los cristales de este mineral a ojo desnudo.

Tabla 1. Resultados analíticos en cristales de vesubianita (% en peso)						
Analito	Loma Marcelo (LM-13)					Groat et al., 1992
	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	38,50	37,81	38,89	38,54	38,02	32,66 – 37,47
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,43	0,37	0,57	0,49	0,00 – 6,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,30	20,23	20,41	20,45	19,70	5,54 – 18,34
FeO <sub>Total</sub>	3,94	3,36	3,79	3,67	3,79	0,27 – 7,43
MnO	0,15	0,10	0,05	0,11	0,11	0,00 – 3,80
MgO	1,79	1,62	1,74	1,73	1,68	0,91 – 6,59
CaO	33,96	35,71	33,40	33,38	35,17	27,36 – 36,70
F	1,03	0,73	1,28	1,45	0,90	0,00 – 3,15
Cl	0,20	0,02	0,05	0,10	0,14	0,00 – 0,22
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

El signo óptico negativo de la Ves de Loma Marcelo revela su carencia de boro, ya que las vesubianitas con boro son ópticamente positivas (Groat *et al.*, 1992). Asimismo, se observa la existencia de correlación entre contenidos bajos de Mg y altos de Al que permiten ubicar a la Ves de Loma Marcelo en el campo de las “vesubianitas normales” (sin boro) en el diagrama Al vs. Mg de Groat *et al.* (1992).

Las condiciones físicas imperantes durante la formación de la Ves controlan el tipo de estructura que este mineral pueda adquirir (Groat y Hawthorne, 1998). Los datos obtenidos por DRX para la Ves de Loma Marcelo permiten afirmar su pertenencia al grupo espacial P4/nnc, simetría común en vesubianitas de alto grado metamórfico con temperaturas de formación mayores a 500 °C (Gnos y Armbruster, 2006).

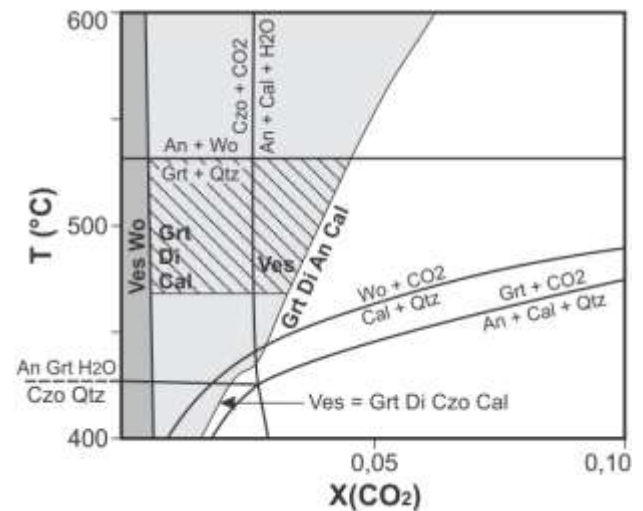
Trommsdorff (1968), entre otros, considera que para la formación de Ves y Wo en rocas calcosilicatadas se requiere de fluidos ricos en agua. Los estudios de equilibrios de fases indican que la Ves, al igual que la Wo, sería únicamente estable a muy bajas fracciones molares de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO2</sub>) (Bowman, 1998); es por ello que las asociaciones que contienen Ves + Wo son comúnmente utilizadas como indicadores de fluidos mayormente acuosos.

La ausencia de Wo en asociación con la Ves de Loma Marcelo, la vinculación de esta última con Di en LM-9 y la presencia de Cal en equilibrio con Qtz (Figs. 2e y 2f), indicarían que la formación de Ves se produjo a fracciones molares de CO<sub>2</sub> más elevadas que las correspondientes al campo de estabilidad de la asociación Ves + Wo (Fig. 3; Bowman, 1998). Esta expansión del campo de estabilidad de la Ves, en metacarbonatos, podría deberse a la presencia de cationes en

las posiciones T de la estructura de la Ves (véase la fórmula general en la introducción del presente trabajo), junto con el reemplazo de OH por F en los sitios W (Gnos y Armbruster, 2006).

La presencia de F, detectada por SEM-EDS, de la Ves y otros minerales del skarn Loma Marcelo, por ejemplo condrodita (Ballivián Justiniano *et al.*, 2013; este volumen), sugerirían que este elemento desempeñó un rol importante en la formación de los mismos, ya sea que el F haya estado originalmente presente en el protolito carbonático en proporciones significativas o que haya sido introducido metasomáticamente en el sistema.

El grupo espacial de la Ves del skarn Loma Marcelo, las asociaciones minerales reconocidas y lo observado en el diagrama T-X<sub>CO2</sub> de la figura 3, permiten estimar una temperatura de formación en torno a los 500 °C y fracciones molares de CO<sub>2</sub> mayores a las correspondientes al campo de estabilidad de la asociación Ves + Wo.



**Figura 3.** Diagrama T-X<sub>CO2</sub> en el que se esquematizan los campos de estabilidad de las asociaciones Ves + Wo (gris oscuro) y Ves + Grt (gris claro) (modificado de Bowman, 1998). Las líneas diagonales indican el campo de estabilidad estimado de las asociaciones con Ves observadas en LM-9 y LM-13. An = anortita; las demás abreviaturas figuran en el texto.

## 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., Canafoglia, M.E., Lanfranchini, M.E. y de Barrio, R.E., 2013. Condroidita del skarn Loma Marcelo, área de los cerros Pan de Azúcar y del Corral, Sierras Australes de Buenos Aires. 11° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: este volumen, San Juan.
- Bowman, J.R., 1998. Basic aspects and applications of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns. En Lentz, D.R. (Ed.), Mineralized intrusion-related skarn systems, Mineralogical Association of Canada: 1-49, Québec.
- Brodtkorb, M.K., Lanfranco, J. y Sureda, R., 1978. Asociaciones minerales y litologías del yacimiento Aguilar, prov. de Jujuy. Revista de la Asociación Geológica Argentina 33 (4): 277-298.
- 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.
- Franchini, M., Lira, R. y Sfragulla, J., 1998. Zonación mineralógica y evolución de los fluidos en el skarn de Copina, provincia de Córdoba (64°39'LO, 31°30'LS). Revista de la Asociación Geológica Argentina 53 (2): 197-211.
- Gnos, E. y Armbruster, T., 2006. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite rod polytypism and vesuvianite composition. American Mineralogist 91: 862-870.
- González, P.D., Páez, G.N., Cervera, F.M. e Iribarne, M., 2004. Texturas relicticas en las metaignimbritas neoproterozoicas del basamento del cerro del Corral, Sierras Australes de Buenos Aires. Revista de la Asociación Geológica Argentina 59 (1): 103-112.
- Gregori, D.A., López, V.L. y Grecco, L.E., 2004. A Late Proterozoic-Early Paleozoic Magmatic Cycle in Sierra de la Ventana, Argentina. Journal of South American Earth Sciences 16: 579-593.
- Groat, L.A., Hawthorne, F.C. y Ercit, T.S., 1992. The chemistry of vesuvianite. Canadian Mineralogist 30: 19-48.
- Kilmurray, J.O., 1966. 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.
- Kilmurray, J.O., 1968. Petrología de las rocas ígneas de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. Revista del Museo de La Plata 6 (45): 155-188.
- Kretz, R., 1983. Symbols of rock-forming minerals. American Mineralogist 68: 277-279.
- Lajoinie, F., Canafoglia, M., Lanfranchini, M., Etcheverry, R. y Salvioli, M., 2012. Estudio de la especie mineral vesuvianita mediante diferentes técnicas físico-químicas. Anales de la Asociación Química Argentina 99 (1-2).
- 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.
- Mineral Powder Diffraction File (MPDF), 1994. International Centre for Diffraction Data, USA.
- Olesch, M., 1978. Obere thermische Stabilität von Vesuvian (Idocrase) bis 2 kbar und Vesuvian + Quarz bis 5 kbar im System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Fortschritte in Mineralogie 56, Beiheft 1, 99.
- 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 the southern margin of Gondwana. Journal of the Geological Society of London 160: 613-628.
- Trommsdorff, V., 1968. Mineralreaktionen mit Wollastonit und Vesuvian in einem Kalksilikatfels der alpinen Disthenzone (Claro, Tessin). Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 48: 655-666.

*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 como a las Dras. Nora Rubinstein y Juana Norma Rossi por las correcciones efectuadas en el manuscrito.