



SKARN SAN MIGUEL, SIERRAS SEPTENTRIONALES DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES: ZONACIÓN ISOTÓPICA $\delta^{18}\text{O}$ EN EL PROCESO METASOMÁTICO

María F. LAJOINIE^{1, 2}, Mabel E. LANFRANCHINI^{1, 3}, Ricardo O. ETCHEVERRY^{1, 2},
Clemente RECIO⁴, Manuela E. BENÍTEZ^{1, 3}

¹Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
Teléfono 54-221-4225648. Calle 64 y esq. 120, (1900) La Plata.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina. Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA.

³Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Calle 526 e/10 y 11, (1900) La Plata.

⁴Universidad de Salamanca, España. Departamento de Geología. Plaza de los Caídos s/n, 37008 Salamanca, España.
florencialajo@hotmail.com, lanfranchini@yahoo.com, retcheve@fcnym.unlp.edu.ar, crecio@usal.es,
manuelabenitez2@gmail.com

RESUMEN

El skarn San Miguel forma parte de las rocas del basamento de las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires, denominado Complejo Buenos Aires. Presenta una zonación mineral generada por la interacción de un fluido acuoso con un mármol calcítico. Determinaciones de $\delta^{18}\text{O}$ en minerales del mármol (calcita), del exoskarn (wollastonita, vesuvianita, clinopiroxeno y calcita) y del endoskarn (granate y clinopiroxeno) permitieron identificar variaciones en los valores de este isótopo que responden a la ubicación espacial de cada uno de los minerales estudiados. Los valores más empobrecidos en ^{18}O se registraron en los minerales del endoskarn y los más enriquecidos en este isótopo en el exoskarn lo que manifiesta el grado de interacción entre los fluidos acuosos y el mármol, con firmas isotópicas distintivas. Se determinó el valor de $\delta^{18}\text{O}$ (9,99‰) para el fluido en equilibrio con la calcita, ligeramente superior al esperado si tenemos en cuenta los valores cercanos a 8‰ de los granates, pero empobrecidos respecto a los valores determinados en el mármol. De esta forma, la composición isotópica de O de los calcosilicatos podría ser utilizada en la determinación de la dirección y sentido de avance del frente metasomático especialmente en ambientes geológicos en los que procesos de deformación modificaron las características iniciales del skarn

Palabras clave: Complejo Buenos Aires, Metasomatismo, Isótopos estables, Paleoproterozoico.

ABSTRACT

San Miguel Skarn, Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires: $\delta^{18}\text{O}$ isotope zonation of the metasomatic process. The San Miguel Skarn is part of the basement rocks of the Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires, named Buenos Aires Complex. It has a mineral zonation generated by the interaction of an aqueous fluid with a calcitic marble. Determinations of $\delta^{18}\text{O}$ in the marble (calcite), in the exoskarn minerals (wollastonite, vesuvianite, clinopyroxene and calcite) and in the endoskarn minerals (garnet and clinopyroxene) allowed identifying variations in the isotope values according to the location of the studied minerals. The more depleted ^{18}O values were recorded in the endoskarn minerals while the more enriched ones in the exoskarn minerals pointing out an isotopic exchange between the aqueous fluids and marble. $\delta^{18}\text{O}$ of fluids (9.99‰) could be determinate from the isotopic analyses of calcite, slightly higher than that expected considering the close to 8‰ value obtained for garnets, but depleted respect to those determined in the marble that generated the isotopic zonation recorded. In this sense, the O isotope composition of the calc-silicates minerals could be used to determine the direction of the metasomatic advancing front, especially in geological environments in which deformation processes modified the initial skarn characteristics.

Keywords: Buenos Aires Complex, Metasomatism, Stable Isotopes, Paleoproterozoic.

INTRODUCCIÓN

El estudio de isótopos estables de oxígeno se ha convertido en una importante herramienta para la caracterización de fluidos y de procesos metasomáticos. Esto se debe a que fluidos y rocas presentan características isotópicas significativamente diferentes, por lo tanto su interacción generará importantes modificaciones hasta alcanzar un equilibrio isotópico entre ellos. El metasomatismo entre rocas carbonáticas y fluidos silíceos que genera la formación de skarns es un claro ejemplo de dicha interacción. De esta forma, el estudio de las variaciones espaciales y temporales de las firmas isotópicas de minerales formados a través de un proceso metasomático posibilita la caracterización de los fluidos mineralizantes, del o de los protolitos carbonáticos involucrados y de los procesos físico-químicos acaecidos.

El skarn San Miguel aflora entre las localidades de Barker y Azucena a 25 kilómetros al SO de la ciudad de Tandil (Fig. 1) y es uno de los dos únicos skarns recono-

cidos en el basamento Paleoproterozoico de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. El análisis de las determinaciones de $\delta^{18}\text{O}$ realizadas en minerales del protolito carbonático (calcita), del exoskarn (wollastonita, vesuvianita, clinopiroxeno y calcita) y del endoskarn (granate y clinopiroxeno) permitió realizar un análisis de las condiciones físico-químicas del fluido y sólido involucrados, así como del proceso metasomático que generó la cristalización de nuevos minerales (calcosilicatos).

MARCO GEOLÓGICO

El Skarn San Miguel forma parte del basamento de las Sierras Septentrionales, denominado Complejo Buenos Aires por Marchese y Di Paola (1975). Este basamento (Fig. 1) se compone mayoritariamente de rocas ígneas y metamórficas de difícil diferenciación debido a su aspecto “granítico” general. Las rocas ígneas consisten en granitoides ácidos a intermedios con gran variabilidad en su mineralogía y textura; son de edad predomi-

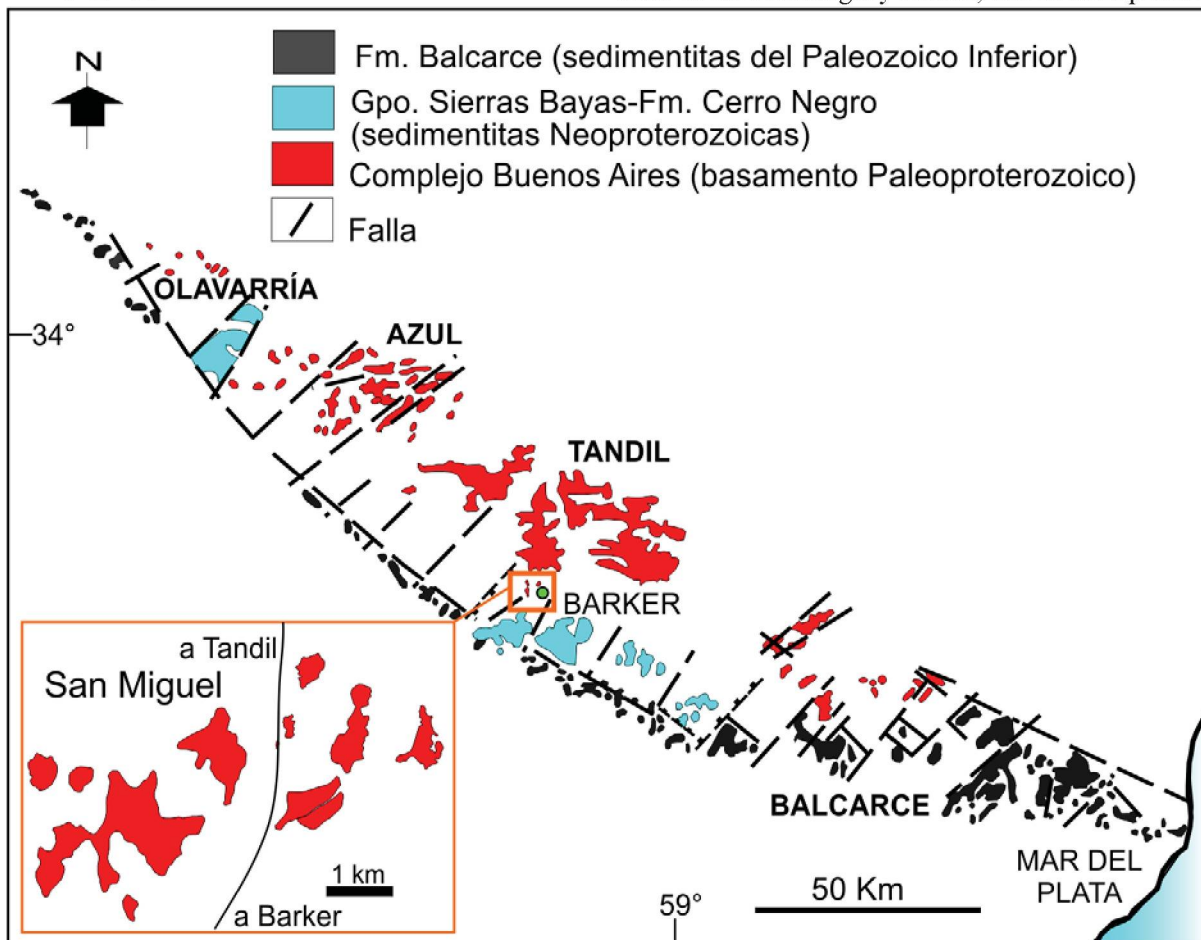


Figura 1. Mapa geológico de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires (modificado de Cingolani, 2010). En el mismo se incluye un detalle de la zona donde aflora el skarn San Miguel.

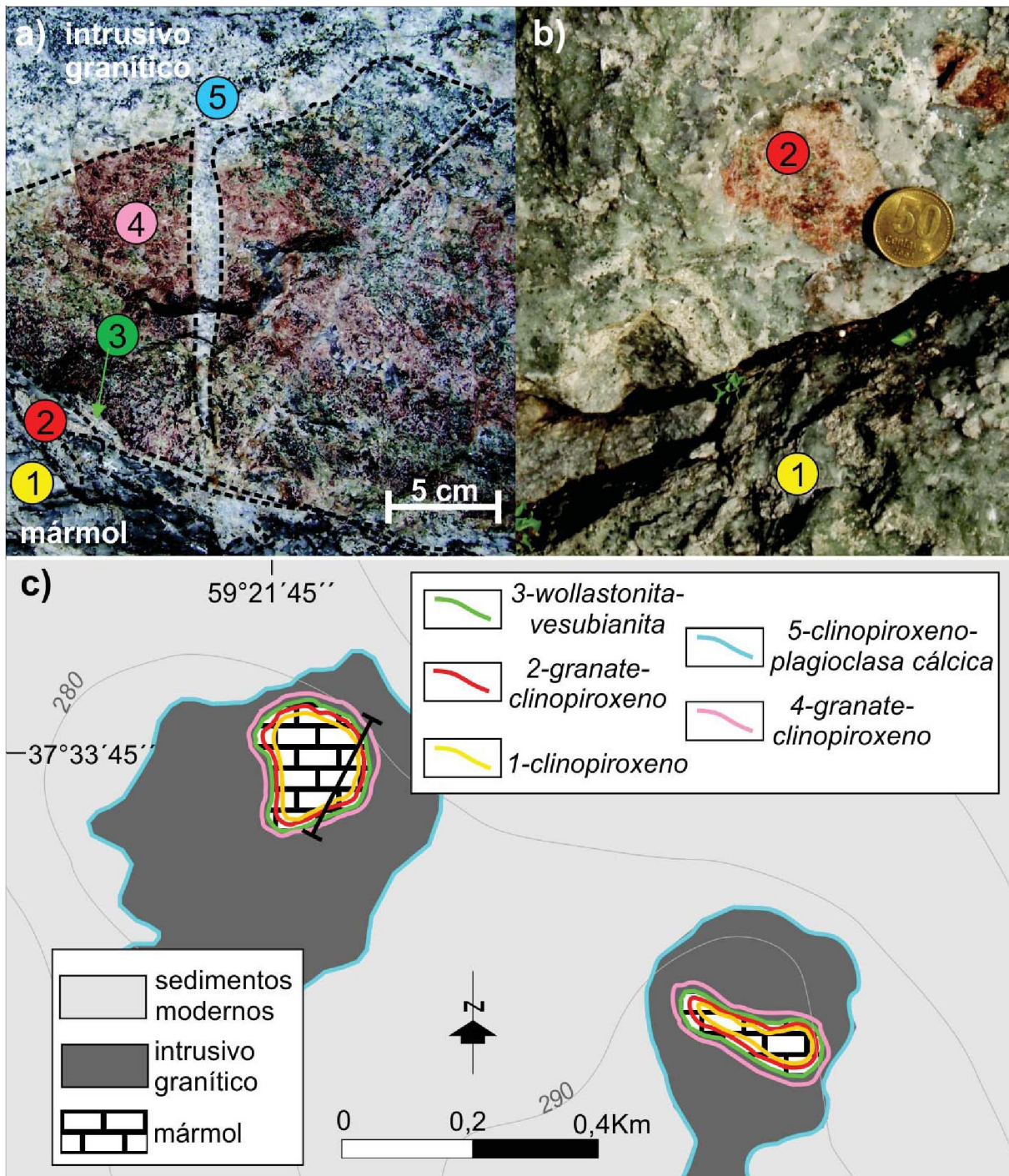


Figura 2. a) Zonación mineral del skarn vista en perfil. La línea negra indica una transecta ideal sobre la que se analizan los cambios de $\delta^{18}O_{SMOW}$ en los minerales del mármol, exoskarn y endoskarn. b) Detalle de las zonas 1 y 2. c) Principales afloramientos de la zonación completa del skarn San Miguel.

nantemente Paleoproterozoica (Cingolani *et al.* 2002, Pankhurst *et al.* 2003). Las rocas metamórficas corresponden mayoritariamente a gneisses graníticos a tonalíticos (de características variadas), migmatitas y en menor proporción: anfibolitas, esquistos y mármoles. Asociados

a estos últimos se describieron además los skarns: Punta Tota (Delpino y Dristas 2008) y San Miguel (Lajoinie *et al.* 2013). Sus principales rasgos estructurales se conformaron durante el Ciclo Orogénico Transamazoniano (2.200-1.700 Ma).

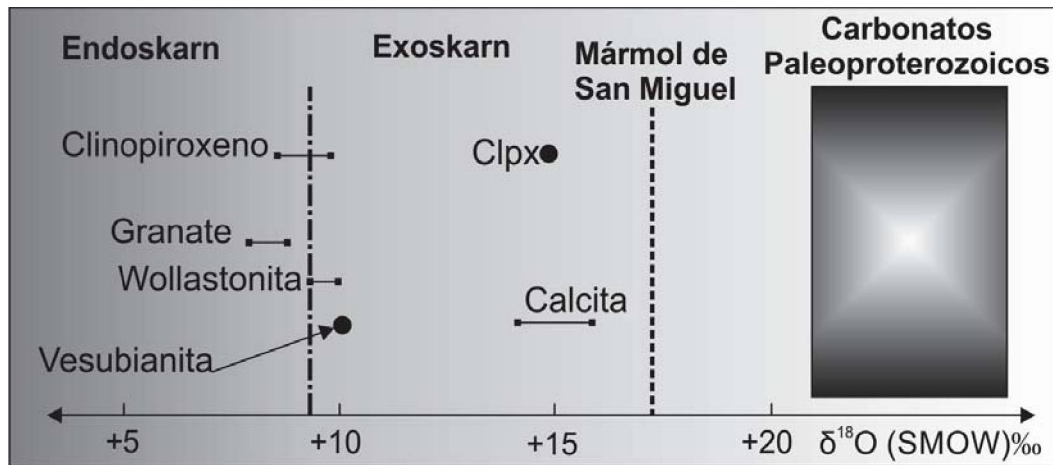


Figura 3. Valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de los minerales de skarn en equilibrio con el fluido acuoso generador del metasomatismo.

Sobreyace a este basamento una cobertura sedimentaria compuesta por una sucesión calcárea y silicoclástica, contemporánea con el Ciclo Brasiliano, que comprende el Grupo Sierras Bayas y la Formación Cerro Negro (Fig. 1), ambas de edad Neoproterozoica (Poiré 1987, Gómez Peral 2008). Sobre la sucesión anterior se encuentra depositada la Formación Balcarce que corresponde a una secuencia silicoclástica de edad Cámbrico – Silúrico Inferior, (Teruggi *et al.* 1958, Poiré *et al.* 2003, Zimmermann y Spalletti 2009). Ambas sucesiones corresponden a un ambiente de plataforma (Poiré *et al.* 1987 y 2003).

Skarn San Miguel

Este skarn fue inicialmente estudiado por Quartino y Villar Fabre (1967) y posteriormente por Lajoinie *et al.* (2013) quienes definieron nuevos afloramientos a partir de los cuales realizaron estudios de mayor detalle. Dicho skarn se encuentra en contacto con un gneiss biotítico de edad Paleoproterozoica, migmatitas granatíferas, que son las rocas predominantes en el área, y cuerpos graníticos dispuestos a modo de lentes que se emplazan en las anteriores rocas y en un mármol calcítico con piroxeno (Fig. 1). La mineralogía del skarn San Miguel presenta un patrón de distribución zonal definido por las siguientes paragénesis: clinopiroxeno, granate-clinopiroxeno y wollastonita-vesubianita (zona de contacto cuerpo granítico-mármol), en facies de exoskarn, y las zonas de granate-clinopiroxeno, clinopiroxeno-plagioclasa cálcica, en facies de endoskarn (Fig. 2a y b). Esta zonación es completa en dos de los afloramientos, donde además presenta mayor exposición (Fig 2c), y se encuentra parcialmente desarrollada en los restantes. En todas las zonas, el granate es mayoritariamente grosularia y el clinopiroxeno es de tipo diópsido. De acuerdo a interpretaciones genéticas realizadas en trabajos anteriores esta zonación

se generó como consecuencia del enriquecimiento de CO_2 en una fase inicialmente acuosa a partir de su interacción con el mármol calcítico (Lajoinie *et al.* 2013).

El grado metamórfico estimado para el skarn y el área en que se encuentra emplazado, sobre la base de su mineralogía, corresponde a facies Anfibolitas con escasa retrogradación a facies esquistos verdes (Lajoinie 2015). Esta última está evidenciada por el desarrollo de coronas de clinzoicita en granate, intercrecimientos pseudomórficos de tremolita-actinolita en diópsido y la presencia de cristales neoformados de ilmenita y titanita (Lajoinie 2015).

MÉTODOS ANALÍTICOS

Se concentraron cristales de calcita, wollastonita, vesubianita, granate y clinopiroxeno en forma manual bajo lupa binocular para su posterior análisis. Las determinaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ se llevaron a cabo en el Servicio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca (España) mediante la utilización de un espectrómetro de masas de fuente gaseosa, modelo SIRA-II, fabricado por VG-Isotech, equipado con cold finger, para análisis de muestras pequeñas y sistema múltiple de admisión. Para el tratamiento de los minerales mencionados se emplearon metodologías convencionales de acuerdo a Clayton y Mayeda (1963). Las relaciones isotópicas se expresan a través de la notación normal como valores delta por mil (δ ‰), con un error analítico de $\pm 0,2$ por mil para $\delta^{18}\text{O}$. Los resultados están dados con relación al Standard Mean Ocean Water, para el $\delta^{18}\text{O}$.

RESULTADOS $\delta^{18}\text{O}$

Los cristales de calcita analizados provenientes del exoskarn presentan valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ comprendidos

entre +13 y +17‰, los de vesubianita poseen tenores del orden de +10,2‰, los cristales de wollastonita de 9‰ y el diópsido presenta dos modas una de aproximadamente +9‰ y otra cercana a +15‰. Por otra parte, en el endoskarn la grosularia exhibe valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ del orden de +8‰ y el clinopiroxeno de +9‰. Los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de calcitas del mármol fueron tomados de Lajoinie *et al.* (2014).

Estimación del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido

Dado que no fue posible determinar el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido, éste se estimó siguiendo el método empírico propuesto por Brown *et al.* (1985):

$$\frac{W}{R} = \frac{n_c \cdot X_{\text{CC}} \cdot \Delta C_{\text{cc-}\Sigma\text{C}} + \sum_{i=1}^n X_{\text{CC}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^i}}{\sum_{j=1}^n X_{\text{CC}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^j}} \quad (1)$$

Donde $\frac{W}{R}$ es la relación agua/roca, n_c es el número de moles de carbono por mol de calcita, $\Delta X_{\Sigma\text{C}}$ número de moles de carbono en solución por mol de fluido, $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}^i}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}^j}$ corresponden a la composición isotópica de la calcita antes (i) y después (f) del intercambio isotópico (fueron tomadas de determinaciones realizadas por Lajoinie *et al.* 2014) y $\Delta C_{\text{cc-}\Sigma\text{C}}$ es el fraccionamiento isotópico entre calcita y la especie de carbono en solución. En este caso se consideró que el número de moles de carbono en solución es menor a 0,1 teniendo en cuenta la presencia de vesubianita que es un mineral estable a bajos valores de X_{CO_2} (Hochella *et al.* 1982 y Valley *et al.* 1985), más aún en asociación con wollastonita, estable hasta $X_{\text{CO}_2} < 0,01$. Además, si bien la ocurrencia del diópsido no está restringida a fluidos acuosos, su cristalización a temperaturas de 450°C o más bajas, indica valores X_{CO_2} menores a 0,11 de acuerdo a la reacción: $\text{Tr} + 3\text{Cc} + \text{Qtz} = 5\text{Di} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Bowman 1998). De esta forma se tomó 0,1 como $\Delta X_{\Sigma\text{C}}$ máximo, n_c igual a 1, $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}^i} = 5,42\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}^j} = 4,26\text{‰}$, según Lajoinie *et al.* (2014) y de acuerdo a la temperatura estimada también por estos autores de 451°C la especie de carbono presente en el fluido es CO_2 por lo que $\Delta C_{\text{cc-}\Sigma\text{C}}$ corresponde al fraccionamiento calcita- CO_2 que es igual a -2,4‰ a esta temperatura (Bottinga 1968). De esta forma

la relación agua-roca ($\frac{W}{R}$) obtenida es igual a 9,35. Finalmente la composición isotópica del fluido se obtuvo mediante la ecuación (2) de Brown *et al.* (1985).

$$\frac{W}{R} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^i} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^j}}{\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^i} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^j} + \Delta C_{\text{cc-H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Donde $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^i}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}^j}$ corresponden a las composiciones isotópicas de la roca (mármol) antes (Ri) y después (Rf) de la interacción con el fluido acuoso, que son de 17,12‰ y 13,84‰ respectivamente y $\Delta C_{\text{cc-H}_2\text{O}}$ fraccionamiento calcita-agua, es igual a 3,5‰ también a 451°C (Brown *et al.* 1985). De este modo, se estimó que la composición isotópica inicial del fluido ($\delta^{18}\text{O}_{\text{wi}}$) tiene un valor de +9,99‰.

DISCUSIÓN Y CONSIDERACIONES FINALES

Las determinaciones de $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) obtenidas a partir de diferentes minerales como clinopiroxeno y granate del endoskarn y vesubianita, wollastonita, clinopiroxeno y calcita del exoskarn, muestran una gama de variación generada por la interacción del fluido acuoso y el mármol calcítico. Dicha variación está fuertemente asociada, en parte, a la posición que ocupan estos minerales respecto a las dos fuentes de oxígeno antes mencionadas (fluido y mármol). En este sentido, los valores más empobrecidos en el isótopo pesado se han registrado en granates y en algunos clinopiroxenos formados en el endoskarn (más alejados del mármol) y en wollastonita y vesubianita desarrollados en la zona intermedia entre el mármol y el intrusivo. Los valores más enriquecidos en ^{18}O se registraron, fundamentalmente en calcita, donde claramente la fuente que controla la signatura isotópica es el mármol. Si bien los valores más elevados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de calcita han sido interpretados como correspondientes al mármol (casi sin modificaciones por metasomatismo) y el diópsido con $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de +15‰ como un mineral cristalizado durante el proceso de metamorfismo regional, previo al metasomatismo (Lajoinie *et al.* 2014, Lajoinie 2015), la incorporación de los mismos en el diagrama de la Figura 3 permite ver el descenso registrado. Las signaturas $\delta^{18}\text{O}$ de los minerales de exoskarn y del endoskarn fueron generadas por metasomatismo. De esta manera, la estimación del valor de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido realizada por métodos empíricos en +9,35‰ si bien es ligeramente mayor al valor esperado (teniendo en cuenta que el $\delta^{18}\text{O}$ de los granates es del orden de 8‰), manifiesta un mayor empobrecimiento en ^{18}O que las calcitas del mármol. Vale decir, que la composición isotópica del O en los calcosilicatos podría constituir una herramienta efectiva en la determinación de la dirección y sentido de avance del frente metasomático especialmente en ambientes geológicos en los que la deformación pudo haber enmascarado las evidencias de los pro-

cesos geológicos que actuaron.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Bottinga, Y. 1968. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *Journal of Physical Chemistry* 72: 800-808.
- 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.
- Brown, P.E., Bowman, J.R. y Kelly, W. 1985. Petrologic and Stable Isotope Constraints on the Source and Evolution of Skarn-Forming Fluids at Pine Creek, California. *Economic Geology* 80: 72-95.
- Cingolani, C.A. 2010. The Tandilia System of Argentina as a southern extension of the Río de la Plata Craton: An overview. *International Journal of Earth Science* 100: 221-242.
- Cingolani, C.A., Hartmann, L.A., Santos, J.O.S. y McNaughton, N.J. 2002. U-Pb SHRIMP dating of zircons from the Buenos Aires Complex of the Tandilia Belt, Río de la Plata Craton, Argentina. *15° Congreso Geológico Argentino* 1: 149-154.
- Clayton, R.N. y Mayeda, T.K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27: 43-52.
- Delpino, S.H. y Dristas, J.A. 2008. Dolomitic marbles and associated calc-silicates, Tandilia belt, Argentina: Geothermobarometry, metamorphic evolution, and P-T path. *Journal of South American Earth Sciences* 23: 147-175.
- Gómez Peral, L.E. 2008. Petrología y diagénesis de las unidades sedimentarias precámbricas de Olavarría, Provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata (inédita), 619 p., La Plata.
- Hochella, M.F., Liou, J.G., Keskinen, M.J. y Kim, H.S. 1982. Synthesis and stability relations of magnesium idocrase. *Economic Geology* 77: 798-808.
- Lajoinie, M.F. 2015. Geología y Geoquímica del skarn San Miguel, Sistema de Tandilia, Provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata (inédita), 300 p., La Plata.
- Lajoinie, M.F., Lanfranchini, M.E., Etcheverry, R.O. y Recio, C. 2013. Zonación mineral vinculada a procesos geoquímicos en el skarn San Miguel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 70: 402-412.
- Lajoinie, M.F., Lanfranchini, M.E., Etcheverry, R.O. Recio, C. 2014. Primeros registros del "evento Lomagundi-Jatuli" en mármoles del basamento de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires, Cratón del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71: 585-597.
- Marchese, H.G. y Di Paola, E. 1975. Miogeosinclinal Tandil. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 30: 161-179.
- Pankhurst, R.B., Ramos, A. y Linares, E. 2003. Antiquity of the Río de la Plata Craton in Tandilia, southern Buenos Aires province, Argentina. *Journal of South American Earth Science* 16: 5-13.
- Poiré, D.G. 1987. Mineralogía y sedimentología de la Formación Sierras Bayas en el núcleo Septentrional de las sierras homónimas, partido de Olavarría, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (inédita), 271 p., La Plata.
- Poiré, D.G., Spalletti, L.A. y del Valle, A. 2003. The Cambrian-Ordovician siliciclastic platform of the Balcarce Formation (Tandilia System, Argentina): facies, trace fossils, palaeoenvironments and sequence stratigraphy. *Geologica Acta* 1: 41-60.
- Quartino, B. y Villar Fabre, J. 1967. Geología y petrología del basamento de Tandil y Barker, provincia de Buenos Aires, a la luz del estudio de localidades críticas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 22: 223-251.
- Teruggi, M.E., Mauriño, V.E., Limousin, T.A. y Schauer, O. 1958. Geología de las Sierras de Tandil. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 13: 185-204.
- Valley, J.W., Peacor, D.R., Bowman, J.R., Essene, E.J. y Allard, M.J. 1985. Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Metamorphic Geology* 3: 132-153.
- Zimmermann, U. y Spalletti, L.A. 2009. Provenance of the Lower Palaeozoic Balcarce Formation (Tandilia System, Buenos Aires Province, Argentina): Implications for palaeogeographic reconstructions of SW Gondwana. *Sedimentary Geology* 219: 7-23.