

Características litoestratigráficas y geoquímicas de los depósitos Celesto-Baríticos del Grupo Continental, Provincia del Neuquén

R.I. ESCOBAR¹⁻², R.E. DE BARRIO¹, R.O. ETCHEVERRY,¹⁻² C. RECIO HERNANDEZ,³

(1) Instituto de Recursos Minerales (INREMI) - FCNyM (UNLP) - Calle 64 y 120, 1º Piso - La Plata, Buenos Aires, Argentina - e-mail: ignacioescobar84@gmail.com, debarrio@inremi.unlp.edu.ar, retcheve@fcnym.unlp.edu.ar

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

(3) Servicio General de Isótopos Estables - Universidad de Salamanca, España.

RESUMEN.

La Cuenca Neuquina presenta numerosos depósitos de Ba-Sr hospedados en el Miembro Troncoso superior de la Formación Huitrín (Barremiano-Albiano, Cretácico inferior). Las mineralizaciones están distribuidas a lo largo de una faja de orientación N-S, cercanas al meridiano 70°, entre las localidades de Zapala y Chos Malal. El distrito investigado, llamado Grupo Continental, está localizado en el lado oriental de la Cordillera del Salado. Los depósitos de celestina y baritina muestran un fuerte control litoestratigráfico y estructural, principalmente relacionado a calizas con laminación algal. Su origen está vinculado a procesos de reemplazo, posiblemente por la acción de salmueras cuencales, que provocaron la lixiviación de la secuencia sedimentaria. La edad de la mineralización se supone que pertenece al período Cretácico superior-Paleógeno.

Palabras clave: Depósitos de Ba-Sr, Control litoestratigráfico-estructural, procesos de reemplazo, Cuenca Neuquina.

ABSTRACT

The Neuquén basin presents numerous Ba-Sr deposits hosted in the Troncoso superior Member, Huitrín Formation (Barremian-Albian, Lower Cretaceous). The mineralizations are distributed along a N-S belt, nearly the 70° meridian, between Zapala and Chos Malal localities. The district investigated, named Continental Group, is located at the eastern slope of the Cordillera del Salado. The barite and celestite deposits show a strong lithostratigraphic and structural control mainly related to algal laminated limestones. Its origin is linked with replacement processes possibly by the action of basinal brines which provoked the lixiviation of the sedimentary sequence. The age of the mineralizations is assumed to belong to the Upper Cretaceous-Paleogen period.

Keywords: Ba-Sr deposits, lithostratigraphic-structural control, replacement processes, Neuquén basin.

"Cecilia", vista del horizonte estratificado de celestina y baritina. Nótese el nivel limo-arcilloso subyacente al banco mineralizado (indicado con flecha).

botroidales, estalactíticos y columnares de hasta varios centímetros de diámetro (Fig. 3d), observándose una zonación composicional que se manifiesta por láminas o bandas concéntricas de coloraciones blanquecinas y celestes. Están constituidas por cristales que se desarrollan radialmente y presentan tendencia al idiomorfismo. Además se evidencia la removilización del manto original, ya que se generó un enriquecimiento secundario en baritina con respecto a celestina, denotando de esta manera la solubilidad diferencial de los sulfatos de Ba y Sr en los procesos de migración de fluidos.

En el banco mineralizado es frecuente observar brechas gravitacionales, monomíticas, generadas por el colapso de cavidades de disolución produciéndose posteriormente alrededor de los clastos la precipitación de celesto-baritina en bandas concéntricas (Fig. 3e).

El manto celesto-barítico es de carácter estratificado, paralelo y concordante a la estratificación, con potencias variables entre los 0,40 y 2,00 metros. La presencia de boundstones algales sugiere condiciones restringidas en el área intermareal superior de la rampa carbonática interna. Hacia la parte cuspidal del banco mineralizado las características composicionales son similares, aunque con el desarrollo de un bandeado más grosero y con mayor predominio de la fracción carbonática respecto a los sulfatos, con potencias que no sobrepasan el metro. Inmediatamente por encima de las facies anteriores, se deposita el banco de yeso que cubre concordantemente el nivel mineralizado, presentando nódulos y hasta texturas de "chicken wire". La sección de interés culmina con las calizas fosilíferas del Miembro La Tosca, las cuales presentan una coloración gris parduzca en fractura fresca y castaña en afloramiento. Las mismas se presentan en bancos tabulares de pocos centímetros de espesor, intercalándose con niveles

pelíticos dispuestos también en paquetes tabulares.

6- GEOQUÍMICA DE LA MINERALIZACIÓN

Los radios iónicos del Ba²⁺ y del Sr²⁺ son 1,34 y 1,18 Å, respectivamente. Ambos elementos pueden sustituirse pero, si bien existe una serie tipo solución sólida (s.s.) de baritina-celestina, la misma no es completa y hay un intervalo de inmiscibilidad a bajas temperaturas (Prieto *et al.* 1997).

Cabe aclarar que la solubilidad extremadamente baja del BaSO₄ en comparación con la del SrSO₄ (Hanor, 2000), lleva a que la cristalización inicial debe consistir en la nucleación de una fase rica en Ba relacionada a la fase acuosa. Sin embargo, en condiciones de alta saturación, pueden nuclearse composiciones intermedias de la s.s. (Prieto *et al.* 2000). Malinin y Urusov (1983) utilizaron argumentos basados en la distribución del Ba y Sr durante la síntesis de la solución sólida y concluyeron que el sistema baritina-celestina tiende a exsolverse por debajo de ~100°C, siendo esta s.s. termodinámicamente inestable para ese rango de temperatura. Más recientemente, Becker *et al.* (2000) demostraron que para temperaturas inferiores a los ~500°K (227°C) existe un hueco de inmiscibilidad.

De acuerdo a lo expuesto precedentemente se analizaron a través de una Microsonda electrónica distintas muestras representativas de celestinas y baritinas con el fin de determinar la composición química puntual de los granos minerales, efectuando perfiles analíticos transversales al alargamiento de los cristales a los efectos de determinar posibles variaciones composicionales. Las muestras analizadas, con evidencias de removilización, presentan composiciones ricas en Ba (baritoceléstinas), variando entre (Ba_{0,82} Sr_{0,07} Ca_{0,01}) SO₄ y (Ba_{0,88} Ca_{0,01}) SO₄. En cambio, en aquellas muestras donde los procesos de

reemplazo han sido significativos, se observan composiciones que fluctúan entre $(\text{Sr}_{0,948} \text{Ba}_{0,002} \text{Ca}_{0,05})\text{SO}_4$ y $(\text{Sr}_{0,987} \text{Ba}_{0,002} \text{Ca}_{0,001})\text{SO}_4$, clasificándose como celestobaritinas.

Es de destacar que estudios de IF para celestinas de la mina "Cecilia" (Hayase y Bengochea, 1975), indican que los fluidos atrapados en las inclusiones se depositaron en un estrecho rango de temperatura entre 119° y 144°C.

7- ISÓTOPOS ESTABLES Y RADIOGÉNICOS

Se realizaron análisis isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ en muestras de sulfatos de Ba y Sr de la mina Cecilia. Los valores obtenidos variaron entre $\delta^{34}\text{S} +16$ y $+31,5$ ‰ para las baritinas (n=6) mientras que en una muestra de celestina el $\delta^{34}\text{S}$ alcanzó a $+25$

‰. Por su parte, en una celestina perteneciente a la mina Santa Bárbara, distrito Bajada del Agrio, el valor de $\delta^{34}\text{S}$ fue de 14,4‰. Graficados en un diagrama comparativo de distribución (Fig. 4), los valores muestran una aceptable congruencia con los obtenidos en otros depósitos de Sr-Ba del mundo (Kesler y Jones, 1981, González Partida *et al.* 2003, Puente Solís, 2007). Todas las baritinas muestran una clara tendencia a ofrecer valores de $\delta^{34}\text{S}$ mucho más altos que los correspondientes a anhidritas del Cretácico inferior (Claypool *et al.* 1980) hecho que podría implicar, en parte, un cierto fraccionamiento isotópico del S de las muestras de baritina estudiadas, luego de un posible recorrido por la pila sedimentaria en salmueras cuencales. En este sentido y apoyando esta

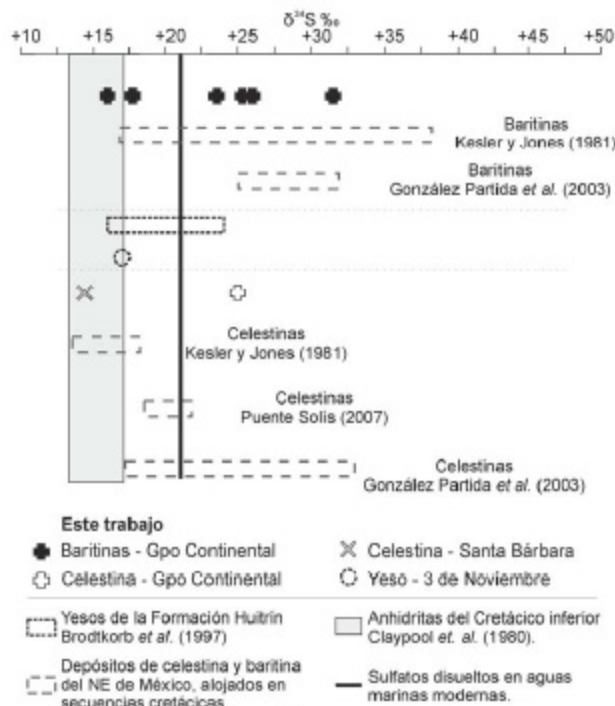


Figura. 4. Representación de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del Grupo Continental comparados con los valores obtenidos en yacimientos de la Provincia Metalogénica MVT del NE de México (modificado de Claypool *et al.* 1980; Kesler y Jones, 1981; González Partida *et al.* 2003; y Puente Solís, 2007).

deducción, Richardson *et al.* (1988) determinaron que valores $\delta^{34}\text{S}$ muy elevados responden a sistemas abiertos donde hay escape o pérdida de H_2S , ya que en este caso, el fraccionamiento isotópico del azufre es controlado por el fraccionamiento Rayleigh, y de esta manera, la composición isotópica del sulfato remanente cambia, enriqueciéndose en $\delta^{34}\text{S}$.

Asimismo, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en las celestinas son también concordantes pero quedan circunscriptos a un intervalo de cifras menores (Fig. 4), más próximos o coincidentes con los correspondientes a las anhidritas cretácicas. Por otra parte, en una muestra de yeso de la mina 3 de Noviembre se obtuvo un $\delta^{34}\text{S}$ de 17,5‰, congruente con los valores más bajos de yesos informados por Brodtkorb *et al.* (1997) para distintos depósitos de Ba y Sr de la Formación Huitrín y con los valores más altos de los sulfatos de Ca estudiados por Claypool *et al.* (1981).

Con respecto a los isótopos radiogénicos, se calculó la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en dos baritinas, una perteneciente a la mina Cecilia y la otra a la mina 4 de Noviembre. Los resultados obtenidos fueron de 0,707993 para la primera y 0,707956 para la segunda. También se analizó en el presente trabajo una muestra de celestina procedente de la mina La Tinaja, estado de Coahuila, noreste de México, de la cual se obtuvo un valor de 0,707587. Comparados todos estos resultados con los informados por Brodtkorb *et al.* (1997) en celestinas de las minas Santa Bárbara y Cecilia, 0,70724 y 0,70754 respectivamente, se aprecia claramente una generalizada concordancia y uniformidad, que responde a procedencias de niveles corticales evolucionados. Similares relaciones isotópicas reportan para el NE de México, Kesler y Jones (1981) con valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comprendidos entre 0,70755 y 0,70891. Estos autores estiman que la mayoría del Sr probablemente derive de las calizas del Cretácico y concluyen que todos los depósitos de celestina de esa región fueron formados con tan sólo un

10% del estroncio liberado de las rocas carbonatadas por procesos diagenéticos.

8- DISCUSIÓN

En cuanto a la génesis de los depósitos de Ba-Sr del Grupo Continental, se postula un esquema que contempla la existencia de ambientes litorales restringidos y evaporíticos, desarrollados en una plataforma carbonática durante el Cretácico inferior (Fig. 5a).

De acuerdo al análisis bibliográfico, se considera que las fuentes de los fluidos enriquecidos en estroncio y bario, pueden derivar de: (1) la transformación de aragonita a calcita durante la diagénesis (Nickless *et al.* 1975); (2) dolomitización de las calizas durante la diagénesis (Wood and Saw, 1976); (3) la liberación de fluidos durante la deshidratación del yeso (Orti *et al.* 1998); (4) de salmueras de la cuenca que lixivieron el Sr y Ba de los feldespatos de los estratos arcócos (Scholle *et al.* 1990) como también de micas y de rocas volcánicas y volcanoclásticas y (5) de la sucesión de estratos rojos suprayacentes al sistema carbonático-evaporítico, por la circulación de aguas meteóricas que lixivian el Sr (Taberner *et al.* 2002).

Teniendo en cuenta las distintas fuentes citadas anteriormente, se propone que la liberación de los fluidos enriquecidos en Ba y Sr podrían derivar de la deshidratación del yeso del Miembro Troncoso superior, como así también de las sedimentitas silicoclásticas del Grupo Rayoso, que se encuentra por encima de la Formación Huitrín. Además de considerar la transformación de la aragonita en calcita durante la diagénesis, alojada tanto de la Formación Huitrín como en Agrio.

Según Hanor (1987) la circulación de fluidos, a gran escala, es controlada por las diferencias de elevación, presión del fluido y densidad, pero existe otro factor de importancia como son las características geológico-estructurales que se presentan en un área.

De acuerdo a los relevamientos de campo, estudios y análisis realizados, se considera

que la introducción y circulación de salmueras cuencales en la pila sedimentaria pudo haber producido el lavado de variables cantidades de Sr-Ba (esencialmente de las rocas carbonáticas y

silicoclásticas) y sulfato (de las secuencias evaporíticas) con posterior reemplazo-precipitación de celestina y baritina, preferentemente en las rocas carbonáticas laminadas (Fig. 5b).

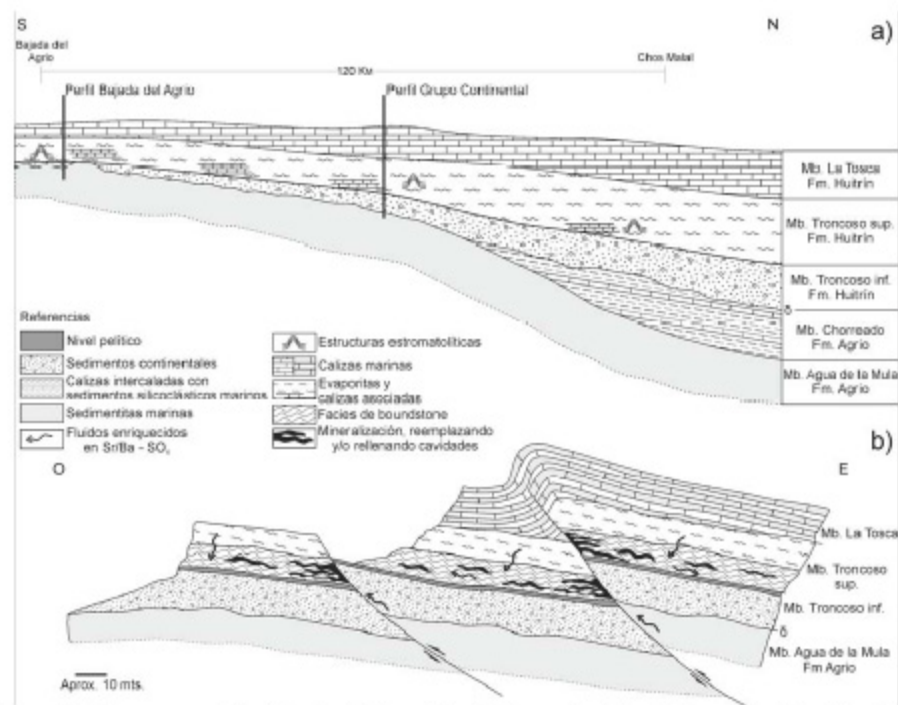


Figura 5a- Esquema estratigráfico de la Formación Huitrín y ubicación de los perfiles (Modificado de Gutiérrez Pleimling, 1991). 5b- Sección transversal de la mina Santa Elena.

La trampa para los fluidos mineralizantes estaría representada por las estructuras estromatolíticas que desempeñarían un papel preponderante en la génesis de los depósitos. Estas estructuras constituyen un horizonte de alta porosidad, por el cual los fluidos han podido circular con mayor facilidad y cuando las condiciones físico-químicas fueron favorables se produjo el reemplazo selectivo en los niveles laminados y el relleno de la porosidad primaria o diagenética (de Barrio *et al.* 2009). Además se postula que los horizontes pelíticos infrayacentes de los bancos

mineralizados (Figs. 3 f, g) son niveles de baja permeabilidad, que favorecen la circulación de los fluidos lateralmente y la depositación de los sulfatos en las facies de boundstone. Esto se corrobora con una manifiesta asociación de la mineralización

con la presencia o ausencia de estas pelitas poco permeables. Similares factores metalotéticos fueron propuestos por Garrido *et al.* (2000) y Gómez *et al.* (2008) quienes describieron en Puesto Gregor, ubicado a 50 km al sur de Zapala, una mineralización de Pb-Zn alojada en dolomías de la Formación Lajas. En este

sector se estableció la presencia de niveles pelítico-caoliniticos, por debajo del banco mineralizado, que habrían actuado como límite impermeable para restringir la deposición de la mineralización.

Los procesos de removilización y recristalización de los niveles mineralizados, con relleno de oquedades y fracturas, se manifiestan como cuerpos irregulares y vetiformes. Estos presentan características mineralógicas y geoquímicas algo diferentes a la de los depósitos originales, siendo de composición más barítica que celestínica. De acuerdo a los datos estratigráficos, mineralógicos, petrográficos y geoquímicos obtenidos se puede postular un origen epigenético para los depósitos, donde los procesos diagenéticos y de reemplazo habrían desempeñado un rol importante.

9- CONSIDERACIONES FINALES

Los depósitos de celestina y baritina estudiados presentan una tendencia a asociarse con calizas, calizas dolomíticas y niveles yesosos pertenecientes a la Formación Huitrín, presentando una mineralogía prácticamente monomineral, con celestina y baritina como minerales dominantes.

Los rasgos mineralógicos y texturales muestran claras evidencias de disolución de la roca alojante, a través de procesos kársticos, posiblemente por la circulación descendente de aguas meteóricas o por la circulación de fluidos termales, generando oquedades y brechas de colapso, espacios donde la depositación epigenética de las mineralizaciones es notable, dominando las texturas de relleno de espacios vacíos. Las características texturales observadas en diversos depósitos, como *bandeamiento* y *laminación*, compuestos por celestina o baritina con evidencias relictuales de las rocas carbonáticas originales, indican indudablemente procesos de reemplazo.

Los parámetros geológicos relevados nos permiten plantear una tipología de yacimiento con una paragénesis de Sr-Ba, de carácter estratoligado y epigenético, asociada a una secuencia carbonática-evaporítica de edad Cretácica inferior.

Si bien aún no se tiene precisión de la edad de la mineralización, se estima que debería haberse producido entre fines del Cretácico y fines del Paleógeno, asociada a la dinámica tectonomagnética de la Cuenca, evidenciada por las rocas andesíticas del Grupo Molle.

10- AGRADECIMIENTOS

El trabajo fue financiado por el PIP-CONICET N° 0285. Se agradece al Dr. Agustín Martín Izard (Universidad de Oviedo, España) por la supervisión en los análisis por microsonda electrónica y al Dr. Fernando Tornos Arroyo (Instituto Geológico y Minero de España) por los análisis de isótopos radiogénicos de estroncio.

11- TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Becker, U., Fernández-González, A., Prieto, M., Harrison, R. y Putnis, A., (2000). Direct calculation of the thermodynamic properties of the barite/celestite solid solution from molecular principles. *Physical Chemical Mineralogy*, 27: 291-300.
- Brodtkorb, M.K., Ramos, V.A. y Ametrano, S., (1975). Los yacimientos estratoligados de celestina-baritina de la Formación Huitrín y su origen evaporítico. Provincia del Neuquén. Argentina. II Congreso Iberoamericano Geología Económica, 2:143-168, Bs As.
- Brodtkorb, M.K.de; Barbieri, M., Zák, K.; Hladíková, J., Tassinari, C.; Ametrano, S., Etcheverry, R.; de Barrio, R.E.; Del Blanco, M. y Danielli, J.C., (1997). Isotope Data on barite and celestite deposits related to three Mesozoic evaic events of the Neuquén Basin, Argentina. *Intern. Geology Review* (W.Ernst y B.Skinner eds.), 39: 307-316.
- Carlson, E.H., (1987). Celestine replacements of evaporites. *Sedimentary Geology*, 54: 93-112.
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zák I., (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfates and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28:199-260.

- Coleman, M. L. y Moore, M. P., (1978). Direct reduction of sulfates to sulfur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 50 (11): 1594-1595.
- Corbella, M., Cardellach, E., Ayora, C., (2007). Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59 (1), 83-99.
- de Barrio, R.E., (1999). Los depósitos de celestina (baritina) relacionados a la Formación Huitrín, provincia del Neuquén. En *Recursos minerales de la República Argentina* (Edit. Zappettini, E.). Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 35, II: 1095-1102.
- de Barrio, R.E., Etcheverry, R.O. y Risi, D., (1992). Guías de prospección de depósitos celestínico-baríticos cretácicos del noroeste de la provincia de Neuquén. Argentina. 4° Congreso Nacional de Geología Económica: 357-363.
- Fontboté, L., (1993). Self-organization fabrics in carbonate-hosted ore deposits: the example of diagenetic crystallization rhythmites (DCRs). En: Fenoll Hach-Alí, P., Torres-Ruiz, F., Gervilla, F. (eds.): *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Universidad de Granada, p. 11-14.
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J.O.W., Pironon, J., Mutterer, J., Levesse, G., (2003). Fluorite - deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geology Review* 23:107-124.
- Garrido, M., Domínguez, E., Gómez, M.C., Cesaretti, N. y Aliotta, G., (2000). Una mineralización de Zn-Pb de tipo MVT en la Cuenca Neuquina. 5° Congreso de Mineralogía y Metalogénesis, 1:164-170. La Plata.
- Gómez, M. C., Garrido, M., E; Cesaretti, N., y Domínguez, E., (2008). Petrografía y Geoquímica de la dolomía hospedante de una mineralización de Zn y Pb. Puesto Gregor, Neuquén, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and basin analysis*. 15 (1): 27-36.
- Gutiérrez Pleimling, A. R., (1991). Estratigrafía de la Formación Huitrín: un estudio puntual sobre la ruta nacional n° 40, provincia del Neuquén. *Boletín de Informaciones Petroleras*. Volumen Septiembre: 85 -100. Buenos Aires.
- Hanor, J.S. (1987). Origin and migration of subsurface sedimentary brines. Lecture notes for short course N° 21. Sponsored by Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. 247p.
- Hanor, J.S. (2000). Barite-celestine geochemistry and environment of formation. *Sulfate minerals-Crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 193-275.
- Hanor, J.S. (2004). A model for the origin of large carbonate-and evaporite-hosted celestite (SrSO₄) deposits. *Journal of Sedimentary Research*. 74 (2): 168-175.
- Hayase, K. y Bengochea, A.L., (1975). Consideraciones sobre la génesis de algunos yacimientos de baritina-celestina; provincia de Neuquén; República Argentina. 2° Congreso Iberoamericano de Geología Económica, 2: 295-314. Buenos Aires.
- Kesler, S.E. y Jones, C.M. (1981). Sulfur- and strontium-isotopic geochemistry of celestite, barite, and gypsum from the Mesozoic basins of north-eastern Mexico. *Chemical Geology*, 31: 211-224.
- Lazo, D.G. y Damborenea, S.E. (2011). Barremian bivalves from the Huitrín Formation westcentral Argentina: Taxonomy and paleoecology of a restricted marine association. *Journal of Paleontology*, 85(4): 719-743.
- Leanza, H.A. (2003). Las sedimentitas huitrinianas y rayosianas (Cretácico inferior) en el ámbito central y meridional de la Cuenca Neuquina, Argentina. SEGEMAR, Serie Contribuciones Técnicas Geología 2: 1-31. Buenos Aires.
- Leanza, H.A. (2009). Las principales discordancias del Mesozoico de la cuenca Neuquina según observaciones de superficie. *Revista del Museo*

- Argentino de Ciencias Naturales, nueva serie 11 (2): 145-184. Buenos Aires.
- Legarreta, L. y Gulisano, C.A. (1989). Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior, Argentina). En: Chebli, G. & Spalletti, L. (eds.) Cuencas Sedimentarias Argentinas. Serie Correlación Geológica, Universidad Nacional de Tucumán, 6, 221-243.
- Legarreta, L. y Uliana, M.A. (1991). Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of back arc basin fill, Central Argentine Andes. In: MacDonald, D. I. M. (ed.) Sedimentation, Tectonics and Eustasy - Sea-level Changes at Active Margins. International Association of Sedimentologists, Special Publications, 12, 429-450.
- Malinin, S.D. y Urusov, V.S., (1983). The experimental and theoretical data on isomorphism in the (Ba, Sr) SO₄ system in relation to barite formation. *Geokhimiya* 9, 1324-1334 (in Russian).
- Müller, G. (1962). Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Celestin-Lagerstätten von Hemmelte-West. (Süd-oldenburg): Geologie, Supplement 35.
- Nickless, E. F. P., Booth, S. J. y Mosley, P. N. (1975). Celestite deposits of the Bristol area. *Institute of Mining and Metallurgy, Transactions. Sect. B.*, 84: 62-63.
- Orti, F., Helvacı, C., Rosell, L., y Gundogan, I. (2002). Sodium sulphate deposits of Neogene age: the Kimir Formation, Bey pazari Basin, Turkey: *Sedimentary Geology*, 146: 305-355.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Putnis, A., y Fernández Díaz, L., (1997). Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr) SO₄, and (Cd,Ca) CO₃ solid-solutions from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (16): 3383-3397.
- Prieto, M., Fernandez-Gonzalez, A., Becker, U., Putnis, A. (2000). Computing Lippman diagrams from direct calculation of mixing properties of solid solutions. *Aquatic Geochemistry*, 6, 133-146.
- Puente-Solís, I., R. (2007). Distribución de los depósitos estratoligados de barita, celestina, fluorita y plomo-zinc en el noroeste de México y ejemplo de los mantos de celestina de la Sierra del Venado, Coahuila. Tesis de maestría, Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Juriquilla, Querétaro, México.
- Ramos, V.A. (1981). Descripción geológica de la Hoja 33c, Los Chihuidos Norte. *Boletín del Servicio Geológico Nacional* 182 (escala 1:200.000), 103 p., Buenos Aires.
- Ramos, V.A. y Folguera, A. (2005). Tectonic evolution of the Andes of Neuquén: Constraints derived from the magmatic arc and foreland deformation. En Veiga, G., Spalletti, L., Schwarz, E. y Howell, J. (eds.) The Neuquén Basin: A case study in sequence stratigraphy and basin dynamics. *Geological Society, Special Publications* 252: 15-35, London.
- Rapela, C. y Liambías, E. (1985). La secuencia andesítica terciaria de Andacollo, Neuquén, Argentina. 4º Congreso Geológico Chileno, 4: 458-488, Antofagasta.
- Richardson, C., K., Rye, R., y Wasserman M., D. (1988). The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-rock fluorspar district, Illinois: stable isotope systematics at the Deardorff mine. *Economic Geology* 83, 765-783.
- Scholle, P.A., Stemmerik, L., y Harpoth, O. (1990). Origin of major karst-associated celestite mineralization in Karstrynggen, Central East Greenland. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60, 3: 397-410.
- Taberner, C., Marshall, J.D., Hendry, J.P., Pierre, C. y Thirwall, M.F., (2002). Celestite formation, bacterial sulphate reduction and carbonate cementation of Eocene reefs and basinal sediments (Igalada, NE Spain). *Sedimentology* 49, 171-190.
- Wood, M.W. y Shaw, H.F. (1976). The geochemistry of celestites from the Yate area near Bristol (U.K.). *Chemical Geology*, 17, 179-193.

- Yrigoyen, M.R. (1991). Hydrocarbon resources from Argentina. In: World Petroleum Congress, Buenos Aires. Petrotecnia, 13, Special Issue, 38-54.
- Zamora Valcarce, G., Zapata, T., del Pino, D. y Ansa, A. 2006. Structural evolution and magmatic characteristics of the Agrio fold-and-thrust belt. En Kay, S.M. y Ramos, V.A. (eds.) Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat), Geological Society of America, Special Paper 407: 125-145.
- Zamora Valcarce, G., Zapata, T., Víctor A. Ramos, V. A., Rodríguez, F. y Bernardo, L. M. (2009). Evolución tectónica del Frente Andino en Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 65 (1): 192-203. Buenos Aires.
- Zapata, T. R., Córscico, S., Dzelalija, F., y Zamora Valcarce, G. (2002). La faja plegada y corrida del Agrio: Análisis estructural y su relación con los estratos terciarios de la cuenca neuquina, Argentina. 5º Congreso de exploración y desarrollo de Hidrocarburos. Actas electrónicas, Mar del Plata.

1 INTRODUCCIÓN

La Cuenca Neuquina presenta numerosos depósitos de Ba y Sr asociados a la Formación Huitrín (Barremiano-Albiano, Cretácico inferior). Estas concentraciones minerales se distribuyen en una faja de rumbo norte-sur, coincidiendo aproximadamente con el meridiano 70°, entre las localidades de Zapala y Chos Malal, provincia del Neuquén. Las mineralizaciones presentan un marcado y definido control litoestratigráfico y estructural, pudiéndose reconocer su continuidad a lo largo de varios kilómetros de longitud, aunque con cierta intermitencia. Entre los distritos y depósitos más importantes se destacan Bajada del Agrio, Cordillera del Salado, Grupo Continental, Sierra de Chorriaca y Balsa Huitrín, entre otros (Brodtkorb *et al.* 1975; Hayase y Bengochea, 1975; de Barrio *et al.* 1992 y de Barrio, 1999). El área de estudio (Fig. 1a) se ubica entre los 37°30' y 38° de latitud sur, en la parte central de la Cuenca. En esta contribución se aborda el estudio de las características litoestratigráficas y geoquímicas de los depósitos pertenecientes al Grupo Continental (minas Cecilia, Graciela, Alondra, Santa Elena) esbozándose además un modelo geológico-metalogénico y los metalotectos que actuaron en los procesos genéticos, transporte y deposición de la mena.

2 GEOLOGÍA REGIONAL

La Cuenca Neuquina se encuentra localizada en el sector oriental de la Cordillera de los Andes, cubriendo un área de más de 120.000 km² (Yrigoyen, 1991). Se caracteriza por una compleja evolución tectono-estratigráfica. Esta Cuenca ha estado limitada durante gran parte de su historia geológica por dos importantes unidades morfoestructurales tectónicamente estables, como son el Bloque de la Sierra Pintada al noreste y el Macizo Nordpatagónico al sureste, y al oeste por el arco magmático andino. La cuenca se desarrolló sobre un basamento pre-Triásico medio, constituido por rocas

ígneas, metamórficas y sedimentarias que fueron cubiertas por sedimentitas marino-continuales de carácter silicoclástico, carbonático y evaporítico que se desarrollaron a partir del Triásico superior hasta el Terciario inferior (Legarreta y Gulisano, 1989).

En el sector investigado afloran principalmente las Formaciones Agrio, Huitrín y Rayoso (Fig.1b). Durante el Aptiano temprano ocurrió una retracción del nivel del mar y la deposición, por encima de los niveles marinos de la Formación Agrio, de sedimentitas continentales del Miembro Troncoso inferior de la Formación Huitrín. Posteriormente, durante el Aptiano tardío, se generó un ambiente restringido, hipersalino, que resultó en la deposición de las facies carbonáticas y evaporíticas (Miembro Troncoso superior), que llevó a la desecación casi completa de la cuenca (Legarreta y Uliana, 1991).

Luego de este evento de características regionales, se produjo la deposición de las calizas del Miembro La Tosca, culminando el Grupo con las evaporitas y arcillitas del Miembro Salina.

Cabe aclarar que, en otros lugares de la Cuenca, especialmente hacia los sectores septentrionales de la provincia del Neuquén, la Formación Huitrín se inicia con el Miembro Chorreado, constituido por calizas y pelitas alternantes. Gutiérrez Pleimling, (1991) y Leanza (2003, 2009) interpretan, entre otros rasgos, una superficie de discordancia en el techo de este miembro, por lo que lo asimila a la parte cuspidal de la Formación Agrio, por encima del Miembro Agua de la Mula.

El Miembro Troncoso inferior está conformado por rocas silicoclásticas pertenecientes a sistemas fluvio-eólicos. Como resultado de la inundación sucedida durante el Aptiano tardío y posterior conformación de ambientes restringidos, comienzan a depositarse las sedimentitas del Miembro Troncoso superior. Dicha unidad está compuesta por calizas algales, yeso/anhidrita y halita con intercalaciones de sales de potasio. Los espesores de estas acumulaciones, indican que las

condiciones evaporíticas se mantuvieron un
constantes por

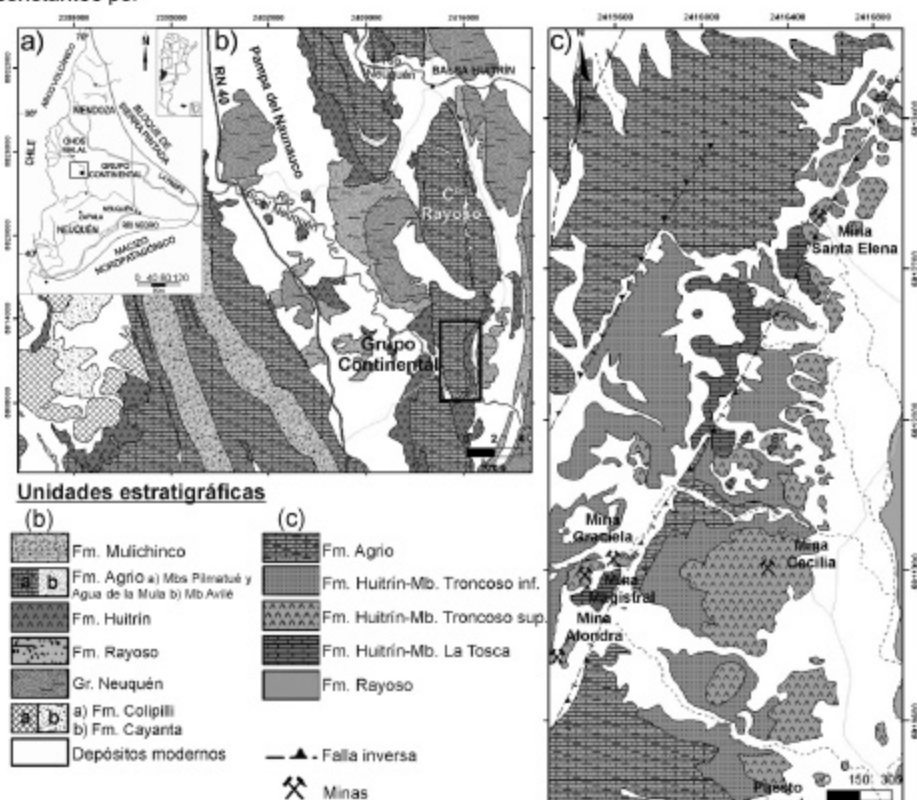


Figura. 1 a. Ubicación de la Cuenca Neuquina y del área investigada. b. Mapa geológico regional de la zona de estudio. Compilado a partir de Ramos, 1981 y Zamora Valcarce *et al.* 2009. c. Mapa geológico de detalle de la zona de interés.

período prolongado de tiempo y que la cuenca fue continuamente abastecida con agua marina (Legarreta y Gulisano, 1989). Representan una planicie supralitoral con cuerpos de agua salina, en una etapa en donde la evaporación superó al suministro de agua, posiblemente como consecuencia de un umbral que circunscribió áreas con mínima comunicación con el mar abierto. El Miembro La Tosca, en la zona de estudio, apoya sobre los depósitos del Miembro Troncoso superior y su límite suprayacente es concordante con las arcillitas yesíferas del Miembro Salina. Está compuesto principalmente por calizas dolomíticas de tipo wackestone-packstone

esqueléticos y grainstone oolíticos. Este último miembro fue depositado en un ambiente de rampa carbonática (Legarreta, 1985 y 1986; Lazo y Damborenea, 2011). Las rocas magmáticas del área son predominantemente de edad cretácica tardía-paleógena y se encuentran restringidas a la parte interna de la Faja Plegada del Agrío. Están representadas por las rocas andesíticas del Grupo Molle y han sido agrupadas en facies extrusivas de la Formación Cayanta y en otras facies subvolcánicas de la Formación Colipilli (Rapela y Llambías, 1985). Las dataciones realizadas por Zamora Valcarce *et al.* (2006) y Zamora Valcarce (2007) arrojan

edades que oscilan entre los $65,5 \pm 0,46$ Ma y $72,83 \pm 0,83$ Ma, época a partir de la cual se instauró el arco volcánico en el área. Desde el punto de vista tectónico, este episodio se correlacionaría con una suave somerización de la Placa de Nazca (Ramos y Folguera, 2005), que hizo migrar el arco volcánico hasta la región de Colipilli.

La conformación de la Faja Plegada del Agrio está caracterizada por una combinación de estructuras de *piel fina* y *gruesa*, subdividida en dos sectores: uno interno, que corresponde a la parte occidental de la faja, con predominio de las estructuras del basamento que controlan el estilo estructural, y que dan lugar a grandes braquianticlinales, y otro externo con predominio de pliegues de menor longitud de onda, despegados en la Formación Auquico, que confeccionan una estructuración de *piel fina* (Ramos, 1978; Zapata *et al.* 2002 y Zamora Valcarce *et al.* 2006). Esta estructuración evoluciona a pliegues de propagación y de flexión con un despegue superior en las evaporitas del Miembro Troncoso superior constituyéndose hacia los 100 Ma aproximadamente (Zapata *et al.* 2002). Posteriormente la Faja fue deformada durante el Mioceno medio-superior, debido a la reactivación de fallas previas que controlaron y contrajeron las estructuras, conduciendo al levantamiento de nuevos bloques del basamento (Zamora Valcarce *et al.* 2009).

3 METODOLOGÍA

El presente estudio integra la información proveniente tanto del reconocimiento y relevamiento de campo de las estructuras mineralizadas como del análisis bibliográfico de depósitos de Sr y Ba con características análogas en diferentes sectores del mundo. Para ello se realizó una compilación cartográfica en base de mapas e imágenes satelitales, con el fin de identificar unidades en el extremo sur del Cerro Rayoso. Posteriormente, se llevó a cabo el relevamiento y chequeo de campo que tuvo como objetivo confeccionar un mapa geológico, orientado principalmente a la obtención de

información detallada acerca de las litologías, estructuras, texturas y geometría de los cuerpos mineralizados. Los perfiles estratigráficos relevados fueron descriptos banco a banco, con el propósito de efectuar el análisis detallado de las distintas facies sedimentarias ligadas a la mena.

En los sectores mineralizados, se recolectaron muestras para su posterior investigación y análisis mineralógico y geoquímico. Sobre muestras específicas se realizaron determinaciones microanalíticas en el Centro Científico Tecnológico de "El Cristo" de la Universidad de Oviedo, España, por medio de una Microsonda Electrónica (EPMA), modelo CAMECA SX-100 dotada con cinco espectrómetros WDS y un microscopio electrónico de barrido (SEM) con detectores SE, BSE y ABS. Las condiciones analíticas fueron 15 a 20 KeV de voltaje de aceleración, corriente 15-20 nA, diámetro del haz 1 a 2 micrones, utilizando patrones naturales certificados por MAC (Micro Analysis Consultants Ltd., Reino Unido).

Por otra parte se efectuaron estudios isotópicos, con determinación de las relaciones isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ mediante un espectrómetro de masas Micromass SIRA-II, cuyos resultados están referidos al patrón CDT standard ("Canyon Diablo Troilite"). La determinación de las relaciones isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ se llevó a cabo por métodos espectroscópicos sobre SO_2 obtenido en una línea de alto vacío por combustión en horno tubular a 1150°C (con SiO_2 como catalizador), reduciéndose con Cu el SO_3 eventualmente producido a 750°C . El objetivo fue obtener un producto gaseoso de SO_2 para análisis isotópico, suficiente y representativo del S presente en la muestra, absolutamente puro y sin fraccionamiento isotópico que pudiera incidir en los resultados. Así, la medida obtenida correspondió a las relaciones isotópicas originales del material de partida, evitando cualquier posibilidad de interferencias o contaminación en el espectrómetro de masas. Los procedimientos ejecutados para la combustión de las muestras fueron los

descriptos por Coleman y Moore (1978). Las muestras analizadas, monominerales, fueron reducidas a polvo finamente granulado en mortero de ágata. En la línea de alto vacío se retuvo el posible contenido de agua que tuviera la muestra, a temperatura menor a los $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un dispositivo denominado "dedo frío" (cold finger), en el que se produjo la destilación fraccionada y separación de CO_2 y SO_2 . A su vez en un segundo "dedo frío" se calculó, empleando un transductor de presión, la cantidad de SO_2 obtenida, para luego analizar la muestra en un espectrómetro de masas VG Isotech Micromass SIRA-II.

En lo referente a la metodología utilizada para el análisis de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sobre muestras de baritinas y celestinas, los ensayos fueron realizados en el Centro de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad Complutense de Madrid. Las muestras fueron disueltas con 5ml de HCl 2,5N, seguido por un proceso de centrifugación para eliminar posibles residuos no disueltos que pueden perturbar los procesos cromatográficos. La preconcentración y separación de la fracción del Sr se realizó en columnas de intercambio catiónico, con resina DOVEX AG-50x12 (200-400 mesh), utilizando HCl 2.5N destilado y valorado como eluyente. La fracción en la que se concentra el Sr es recogida y se lleva a sequedad. Las muestras de Sr se cargan sobre filamentos de Ta junto con 1 μl de ácido fosfórico 1M para su posterior medición en un espectrómetro de masas VG-Micromass Sector 54 (TIMS), con 5 cajas de Faraday mediante el método de medida de multicolección dinámica. Durante el análisis de las muestras se han medido los estándares isotópicos NBS-987 para la corrección de los valores medidos. Los errores analíticos están referidos a dos desvíos estándar (0,01%).

4 MARCO TEÓRICO

De acuerdo a la bibliografía existente, la formación de depósitos barítico-celestínicos de la provincia del Neuquén ha sido interpretada bajo distintos esquemas genéticos, postulándose por un

lado procesos singenéticos, evaporítico-sindiagenéticos, depositación química (Brodtkorb *et al.* 1975) y por el otro epigenéticos de filiación magmático-hidrotermal (Hayase y Bengochea, 1975). Indudablemente esto es debido a la complejidad y diversidad de algunas evidencias mineralógico-geoquímicas y texturales resultantes de los estudios efectuados.

Así la hipótesis singenética plantea la precipitación de celestina a partir de agua de mar, con posterioridad a la depositación química de calizas y previa a la precipitación de yeso y halita (Müller, 1962, Brodtkorb *et al.*, 1975). Al respecto, los estudios experimentales realizados por Zherebtsova y Volkova (1966), en Hanor (2004), no concuerdan con esas hipótesis y sugieren que el Sr puede precipitarse fundamentalmente durante la etapa de cristalización de la halita; y que sólo el 10% se precipita durante la formación del yeso.

Otros autores, como Carlson (1987) y Scholle *et al.* (1990), sostienen para los depósitos del noreste de Estados Unidos y Centro-Este de Groenlandia, respectivamente, un reemplazo epigenético en carbonatos y sulfatos de calcio por celestina. Lo sustentan en la existencia de fluidos que lixivian el Sr de la pila sedimentaria, los cuales tienen una alta relación Sr:Ba; estos fluidos se infiltrarían en los sedimentos y migrarían por ellos hasta encontrar horizontes adecuados para el reemplazo, como son los que contienen carbonatos y/o sulfatos de calcio, favoreciéndose así la precipitación de celestina.

Mineralizaciones de Ba y Sr de similares características a las observadas en la Cuenca Neuquina han sido consideradas por diversos autores; entre otras se puede citar la contribución de Kesler y Jones (1981) quienes indican un proceso de reemplazo sobre carbonatos estromatolíticos para la generación de los depósitos de celestina y baritina del noreste de México. Asimismo, Scholle *et al.* (1990) sugieren que las mineralizaciones estratoligadas pérmicas de celestina del sector centro oriental de Groenlandia, se generaron por procesos

de reemplazo y relleno de cavidades, con desarrollo previo de un ambiente kárstico. Hanor (2004) postula para la génesis de depósitos mantiformes de celestina, el desarrollo de procesos de reemplazo epigenéticos y relleno de cavidades en calizas y/o yeso-anhidrita de un ambiente marino somero con secuencias evaporíticas asociadas. Más recientemente, Torres Ruiz (2008) cita para los yacimientos de Montevivo y Escúzar, localizados en la depresión de Granada (España), fundamentalmente el proceso de reemplazo en la facies carbonático-estromatolíticas y relleno de espacios abiertos.

5- GEOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS

El Grupo Continental (Fig. 1c) se encuentra ubicado en el flanco oriental de la Cordillera del Salado y está constituido por las minas Cecilia, Alondra, Graciela y Santa Elena, entre otras. Si bien esta contribución aborda el estudio de los depósitos del Grupo Continental, es de destacar el distrito Bajada del Agrio, ubicado 50 km al sur, constituido por las minas Santa Ana, Santa Bárbara, 4 y 3 de Noviembre, entre otras, las cuales presentan similares características estratigráficas y paragenéticas.

Varios de estos depósitos han sido explotados intermitentemente; en general, por laboreos a cielo abierto y subterráneos, mediante el método de cámaras y pilares, cuando la actitud de los bancos era favorable. Si bien en la actualidad la

mayoría de las minas se encuentran inactivas, en los últimos años se puede apreciar un lento resurgimiento de la actividad.

La mineralización celesto-barítica, en el área del Grupo Continental, se aloja en la Formación Huitrín, y se presenta básicamente en tres formas: (1) como mantos o lentes reemplazando a la facies carbonática, estratoligada y concordante con la estratificación; (2) como relleno de cavidades kársticas y/o fracturas, que frecuentemente se encuentran asociadas a texturas de relleno de espacios vacíos (drusas o geodas); y (3) cementando brechas, ya sean de colapso kárstico o tectónicas.

Dentro de los bancos mineralizados es común encontrar relictos de la roca original, a veces con incipientes rasgos de reemplazo (Fig. 3c). La mena presenta una mineralogía simple, y normalmente es casi monomineral de celestobaritina y baritocelestina.

Es de destacar que la mineralización presenta, por un lado un fuerte control litoestratigráfico asociado a las facies carbonáticas (*"algal mats-boundstone"*) y evaporíticas y, por otro estructural. En lo que respecta a esto último, si bien la actitud principal de las capas es N-S a NE-SW, con inclinaciones entre 15° y 25° al E, se presentan flexiones producidas por pequeñas fallas inversas que cortan a la secuencia clástica-carbonática-evaporítica produciendo cambios locales en la inclinación de los bancos mineralizados. En el caso del

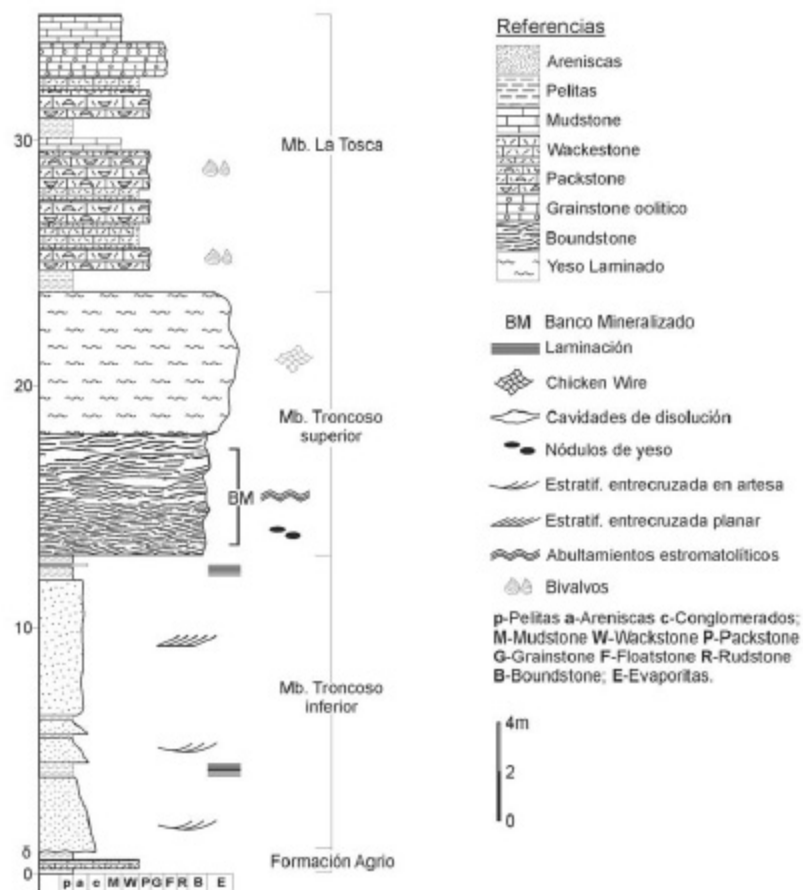


Figura 2. Perfil litoestratigráfico integrado de las minas Cecilia, Graciela y Santa Elena (Grupo Continental).

área de los depósitos de Bajada del Agrio, el grado de disturbación tectónica es mucho mayor. En ese sector se observa un estilo estructural en líneas generales homoclinal, con inclinaciones de 45° al este tanto en el tercio cuspidal de la Formación Agrio como en los estratos de la Formación Huitrín. Así, los niveles de yeso del Miembro Troncoso superior han favorecido la deformación plástica de los estratos más incompetentes, en especial de las calizas del Miembro La Tosca, que presentan fuertes replegamientos.

En un perfil estratigráfico representativo del área (Fig. 2) se puede observar, de

base a techo, la existencia de los niveles superiores del Miembro Agua de La Mula de la Formación Agrio, constituido por facies lutíticas y carbonáticas que pasan, mediante un contacto erosivo, a los depósitos silicoclásticos del Miembro Troncoso inferior, representados por areniscas gruesas a finas, cuarzo-líticas, subangulosas, de coloración grisácea a rojiza, expuestas en bancos tabulares y lenticulares, que internamente muestran estratificación entrecruzada en artesa y planar. Hacia el tope de este miembro se desarrollan niveles pelíticos gris verdosos, macizos a finamente laminados, de

geometría tabular. Dentro de este conjunto pelítico se intercalan delgados bancos de areniscas finas y vaques, constituyendo un excelente nivel guía para el reconocimiento de las mineralizaciones (Figs.3 f, g).

Por encima se desarrolla el Miembro Troncoso superior, que se inicia con un nivel estromatolítico de gran extensión areal, el cual presenta una laminación plana a crenulada debida a la actividad de cianobacterias y con frecuentes discontinuidades debidas a la presencia de fenestras paralelas a la estratificación. Por sectores estos niveles se encuentran mineralizados y están caracterizados por la alternancia de capas milimétricas de sulfatos de Sr y carbonatos de Ca, que constituyen una típica textura bandeada. Este arreglo también es conocido como textura cebrada, rítmica ("*diagenetic crystallization rhythmites*") o laminada (Figs. 3 a, b), conformadas por bandas o láminas alternadas de colores claros y oscuros, correspondientes a diferentes generaciones de carbonatos (Fontboté, 1993). Estas variaciones en colores son asignables al reemplazo de la

fábrica sedimentaria original en forma total (bandas claras) o parcial (bandas oscuras). Las últimas están compuestas por agregados de calcita y calcita dolomítica de grano fino a medio, mientras que las bandas claras corresponden a cristales de celestina. La celestina en estos laminados se presenta de color blanquecino hasta celeste, con brillo vítreo y crecimiento bipolar en listones plumosos.

La mineralización también se presenta con texturas de relleno de espacios vacíos (drusas o geodas) en la roca encajonante, que varían en tamaño desde centímetros a metros. Estos espacios corresponden tanto a porosidad primaria como a cavidades kársticas o bien otras generadas por fluidos mineralizantes que desarrollan un karst hidrotermal (Corbella *et al.* 2007). Este proceso disminuye notablemente hacia el sur, afectando con menor intensidad a las minas Santa Ana, Santa Bárbara, 4 y 3 de Noviembre. Por sectores estos espacios de disolución se encuentran rellenos de baritocelstina, la cual se manifiesta en hábitos

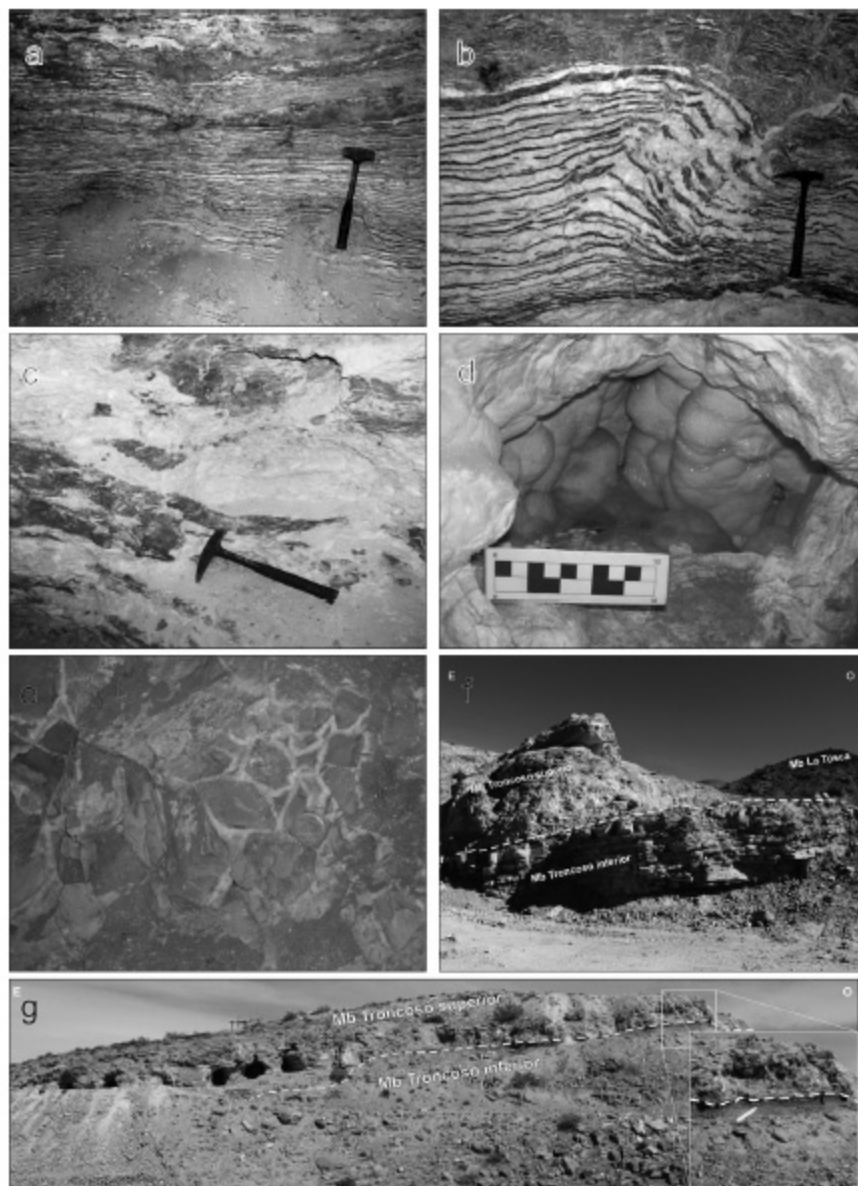


Figura 3. a- Laminación DCR en el banco mineralizado, constituida por la alternancia de bandas claras y oscuras b- Detalle de la laminación DCR en el banco mineralizado, observándose texturas con crecimiento desplazativo c- Relictos de la roca de caja rodeados de celestina, paralelo a la estratificación d- Caverna kárstica rellena de baritina con hábito botroidal, reflejando típico proceso epigenético e- Brecha gravitacional, con la precipitación de bandas concéntricas de celestobaritina rodeando a los clastos de caliza f- Frente de explotación de la mina "Santa Elena", ubicado por encima de los niveles pelíticos/arenosos finos de la parte cuspidal del Miembro Troncoso Inferior g- Mina