

## **Variaciones composicionales en baritinas y celestinas de depósitos de Ba-Sr emplazados en la secuencia jurásico-cretácica de la provincia del Neuquén**

de Barrio, Raúl E.<sup>1</sup>; Del Blanco, Miguel A.<sup>1</sup>; Colombo, Fernando<sup>2</sup>; Martín-Izard, Agustín<sup>3</sup>; Ramis, Andrea M.<sup>1</sup> y Curci, Marcela V.<sup>1</sup>

- 1 Cátedra de Mineralogía-Instituto de Recursos Minerales (FCNyM-UNLP), e-mail debarrio@inremi.unlp.edu.ar
- 2 Cátedra de Mineralogía, FCEFyN (UNC)-CONICET
- 3 Departamento de Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, España

### **Resumen**

Palabras clave: celesto-baritinas, barito-celestinas, variaciones composicionales, secuencia jurásico-cretácica, provincia del Neuquén

### **Abstract**

#### **Compositional variations in Sr-barites and Ba-celestites of Ba-Sr ore deposits in the Jurassic-Cretaceous sequence of Neuquén Province**

Keywords: Sr-barites, Ba-celestites, compositional variations, Jurassic-Cretaceous sequence, Neuquén Province

Intermediate compositions in the BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> solid solution series are relatively rare in nature. The Ba-Sr mineralization of the world seems to occur in diverse environments, ranging from sedimentary conditions to epigenetic and hydrothermal systems. However, sulfate compositions are near to both end members of the isomorphic series in the overwhelming majority of cases.

The Ba-Sr ore deposits of the Neuquén Province are mainly distributed between the Chos Malal and Zapala localities. They are hosted by the Jurassic-Cretaceous carbonate evaporitic sequence showing a strong stratabound character. The principal ore minerals are barite and celestite that contain variable amounts of Sr and Ba, respectively. In this paper, some crystallographic, mineralogical, and geochemical features of these minerals are studied.

## **Introducción**

Sulfatos intermedios de la serie isomorfa  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  son relativamente raros en la Naturaleza (Hanor, 1968). A pesar de que se generan en un amplio rango de condiciones, desde ambientes sedimentarios hasta sistemas hidrotermales de filiación magmática, los compuestos formados se acercan en general en su composición a los extremos puros, con sustituciones parciales de Ba por Sr y viceversa, donde las baritinas pueden contener  $\text{SrSO}_4$  hasta 7-8 % molar y las celestinas  $\text{BaSO}_4$  hasta 4-6 % molar. Como ejemplos de esta situación se pueden citar, entre otras, las publicaciones de Starke (1964, en Bolonin y Nikiforov, 2014) y de Hanor (1968) quienes presentaron numerosos datos químicos de baritinas y celestinas de diferentes yacencias y orígenes en depósitos de diversas localidades del mundo donde en su abrumadora mayoría son bastante homogéneos, concentrándose los datos en los extremos de la serie isomorfa. Sin embargo, en los últimos años se han dado a conocer composiciones químicas intermedias, incluso en grandes volúmenes económicos (Tekin et al, 2002; Bolonin y Nikiforov, 2014).

En la Cuenca Neuquina son escasos los trabajos que tratan sobre las variaciones composicionales de las menas sulfáticas de los diferentes depósitos de Ba y Sr. Hayase y Bengochea (1975) fueron los primeros que expusieron consideraciones acerca de las variaciones en las proporciones de Ba y Sr en baritinas neuquinas. Siguiendo esta línea de investigación, Más (1976), Bengochea et al (1978), Hayase et al. (1979) y Hayase et al. (1980) realizaron estudios experimentales y sintetizaron cristales de la serie baritina-celestina. Además, determinaron las

variaciones composicionales de los sulfatos de Ba y Sr del yacimiento Achalay, Mallín Quemado, Neuquén, mediante la utilización de rayos X midiendo el desplazamiento de los principales picos difractométricos entre diferentes especies con variables contenidos de Ba y Sr. En los últimos años, de Barrio et al. (2008) dieron a conocer estudios espectroscópicos y mineraloquímicos hechos mediante técnicas de EDAX en diferentes depósitos de Ba-Sr de la provincia del Neuquén mientras que corresponde a de Barrio et al. (2009) comunicar los primeros datos analíticos mediante microsonda electrónica de celesto-baritinas y barito-celestinas de diversos yacimientos de Ba-Sr de la mencionada provincia.

#### LAS BARITINAS Y CELESTINAS DE LOS DEPÓSITOS DE Ba-Sr DEL NEUQUÉN

Los depósitos barítico-celestínicos de la provincia del Neuquén se encuentran distribuidos a lo largo de una alargada y estrecha faja (Fig. 1) que se extiende fundamentalmente entre las latitudes correspondientes a las localidades de Chos Malal, por el norte y Zapala, por el sur (Brodtkorb et al., 1975). Están alojados en diferentes unidades jurásico-cretácicas pero observando siempre un marcado carácter estratoligado. Se presentan en yacencias estratiformes y vetiformes, en muchos casos denotando considerables procesos de removilización (Fig. 2 c), generándose el relleno de oquedades y cavidades kársticas (Fig. 2 d). En su gran mayoría son de carácter epigenético, alojados en litologías carbonáticas o niveles yesíferos donde los procesos de reemplazo y relleno han tenido dispar relevancia. En un solo caso, el yacimiento Arroyo Nuevo, alojado en pelitas del Jurásico medio (Fm Los Molles) la depositación barítica ha sido singenética, que según Zappettini, 1999 y de Barrio et al., 2014, corresponde a la tipología de depósitos sedimentario-exhalativos.

En la composición mineral de los depósitos estudiados prevalecen baritinas y/o celestinas acompañadas en algunos casos por minoritarios sulfuros de metales base (Pb, Zn y Cu) y de Fe (pirita, marcasita, melnikovita), calcita, dolomita y cuarzo. En unidades del Jurásico medio a superior (Formaciones Tábanos y Lotena) se encuentran alojados los depósitos baríticos de las minas La Rosita y La Florcita, entre otras, del área de Loncopué y la mina de celestina San Charbel en el cordón de Curymil (Fig. 2 a). En el Jurásico superior (Formaciones Auquilco y Tordillo) se sitúan los depósitos barítico-celestínicos de Llao Llao y Achalay (Fig. 2 b) y finalmente, emplazados en la secuencia eocretácica, fundamentalmente en las Formaciones Agrio y Huitrín, se ubican los yacimientos estratiformes y vetiformes de Colipilli, Bajada del Agrio (minas 3, 4 y 5 de noviembre, Santa Bárbara, Santa Ana, etc.), de cordón del Salado-cerro Pichi Mula (minas Dios Alado, Los Robertos, La Nicola, La Luisiata, entre otras), Naunauco-Taquimilán y del área del Grupo Continental-Santa Helena (Fig. 1).

Las baritinas y celestobaritinas se presentan en cristales de hábito tabular grueso, estalactítico (Fig. 3), fibroso-bandeado (Fig. 4) y pulverulento (Fig. 2 c), con coloraciones blanquecinas, amarillentas y celestes. El tamaño de los individuos puede variar desde milimétrico a varios centímetros de longitud, controlado por el tipo de yacencia. Por su parte, las celestinas y baritoclestinas exhiben coloraciones variables entre tonos celestes, amarillentos, castaño-claros y blanquecinos. Su hábito puede variar desde tabular-prismático a granular, con tamaños milimétricos a centimétricos. Los cristales idiomorfos (Fig. 4) son el resultado de la combinación de prismas de 1ª posición {011}, 2ª posición {101} y 3ª posición {110}t con el franco desarrollo del 3er pinacoide {001}. Cuando los cristales son transparentes, presentan un intenso brillo vítreo-perlado.

## **Metodología**

Los análisis mineraloquímicos fueron ejecutados en una microsonda CAMECA Camebax modelo SX-100 (Servicios Técnicos Científicos de El Cristo, Universidad de Oviedo) dotada con cinco espectrómetros WDS y 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 de haz 1 a 2 micrones, utilizando patrones naturales certificados por MAC (Micro Analysis Consultants Ltd., Reino Unido).

Para el cálculo de los parámetros de celda unitaria, los análisis difractométricos fueron realizados con radiación Cu K $\alpha$  en un equipo PANalytical X'PERT Pro operado a 40 kV y 40 mA. Se usó un monocromador de grafito de haz difractado. La medición se tomó en modo continuo entre 17,00° y 75,98° (2 $\theta$ ), con un paso de 0,02° (2 $\theta$ ) y una velocidad de 0,7 s/paso (excepto por la muestra de *baritina M543* que fue medida en modo de tiempo fijo, con un tiempo por paso de 1 s). Como estándar interno se usó NaCl calidad analítica. Para el procesamiento de los datos a cada difractograma se le sustrajo la componente K $\alpha$ 2 mediante el algoritmo propuesto por Rachinger (1948) e implementado en el programa HighScore. Posteriormente se midieron las posiciones de los picos de difracción de acuerdo al mínimo de la segunda derivada. Los valores angulares obtenidos se usaron para el cálculo de celda con el programa UnitCell (Holland y Redfern 1997). La longitud de onda usada en los cálculos fue de 1,54055 Å.

## ANÁLISIS POR MICROSONDA ELECTRÓNICA

En la Tabla 1 se exponen los resultados de los análisis (% en peso, n = 275) por microsonda electrónica realizados en diferentes celestobaritinas y baritoceléstinas de distintos yacimientos de la provincia del Neuquén, tanto de carácter estratiforme como vetiforme. En general la rutina analítica contempló la medición de SO<sub>3</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO, SrO, PbO, Na<sub>2</sub>O, MgO, F, FeO y MnO. Yo eliminaría lo que esta en amarillo, no aparece en la tabla 1.

En la generalidad de los casos las variaciones son congruentes con las registradas en la mayoría de las diferentes localidades del mundo con depósitos de Ba-Sr de distintos orígenes. Las baritinas y celestobaritinas presentan contenidos oscilantes de SrO de **entre 0,10 a 15,2 por ciento en peso**, mientras que en las celestinas y baritoclestinas los porcentajes de variación del BaO se encuentra entre **0,03 y 8,31 % en peso**. Respecto de las similitudes y disparidades en la variación de Ba-Sr y las diferentes yacencias examinadas, se observa una tendencia dentro de cada depósito mineral a que en las morfologías mantiformes tengan un mayor grado de mezcla de Ba-Sr, **mientras que en las yacencias vetiformes las composiciones químicas se acercan más a un extremo de pureza..**

Son pocos los casos en que el Ba y el Sr se reparten en proporciones similares. Esos son los ejemplos de yacencias estratiformes del área del cordón del Salado, donde el BaO llega a **30,09 % en peso en las baritoclestinas y el SrO alcanza valores de hasta 13,38 % en las celestobaritinas.**

Son muy escasos los ejemplos de extrema pureza de los sulfatos de Ba y Sr. En muestras de celestinas de yacencias vetiformes del yacimiento La Tinaja, estado de Coahuila, México, los contenidos de BaO que no sobrepasan los **0,55 % de BaO**. Por su parte en las baritinas de Arroyo Nuevo, conocido por la alta pureza de la mena barítica explotada, el contenido de SrO no alcanza nunca a superar el **3% en peso**.

En resumen, en la amplia mayoría de las baritinas y celestinas analizadas de la provincia del Neuquén, existen mezclas isomorfas de ambos sulfatos, en porcentajes variables pero que están cercanos a los términos extremos de la serie.

## **PARÁMETROS DE CELDA UNITARIA Y SU RELACIÓN CON LAS VARIACIONES COMPOSICIONALES**

La dependencia de los parámetros a, b y c de la celda unitaria de las baritinas con la variación del contenido de Sr en las soluciones sólidas (Ba,Sr) SO<sub>4</sub> ha sido demostrada por diversos cristalógrafos. Así, se han efectuado distintas publicaciones donde se comparan valores de baritinas sintéticas y naturales (Boström et al., 1967, Burkhard, 1973, Slovenec et al 1997, entre otros). En la presente investigación se han calculado los parámetros de celda de dos baritinas (minas 4 de Noviembre y Achalay) y dos celestinas (minas Llao Llao y San Charbel). A su vez, se obtuvieron las composiciones químicas de esas muestras mediante microsonda electrónica. Los datos han sido comparados con los calculados por Hayase et al. (1979) mediante métodos roentgenográficos en productos sintéticos de la serie baritina-celestina, observándose una generalizada correspondencia entre la variación de los parámetros de celda y los contenidos de SrSO<sub>4</sub> % molar (Tabla 2). Por otra parte, se graficaron los resultados de las dos celestobaritinas neuquinas analizadas en los diagramas utilizados por Slovenec et al. (1967) que confrontan los contenidos de SrSO<sub>4</sub> % molar obtenidos por métodos roentgenográficos y por espectroscopía óptica de emisión con los parámetros de la celda unitaria, para baritinas sintéticas y de diferentes depósitos baríticos de Polonia, Bosnia y Herzegovina (Fig. 5). Los datos de las baritinas neuquinas alcanzan una marcada coincidencia con las rectas de regresión de las baritinas sintéticas estudiadas por Boström et al. (1967).

## **DISCUSIÓN SOBRE VARIACIONES COMPOSICIONALES EN LA SERIE BARITINA-CELESTINA**

Los depósitos de baritina y en menor medida de celestina se encuentran distribuidos a lo largo de todo el registro geológico (Hanor, 2000) generándose incluso en ambientes oceánicos actuales. La baritina es el sulfato menos soluble y es el mineral de bario más abundante en la corteza terrestre (Barbieri, 1989). Los mayores depósitos de baritina están asociados a ambientes

marinos donde el sulfato fue aportado por agua oceánica (Elswick y Maynard, 2014). Por su parte, Jewell (2000) considera que los depósitos de baritinas estratiformes se han formado esencialmente de tres maneras: como emanaciones exhalativas en sedimentos del fondo marino, como reemplazo diagenético de minerales preexistentes o como precipitados directos debido a fijación biológica de Ba en la columna de agua. Jewell (2000) indica además que los depósitos estratiformes de baritina más importantes se han formado durante el Paleozoico y se encuentran alojados mayormente en secuencias siliciclásticas pelíticas, ricas en materia orgánica, asociados con sulfuros macizos y diseminados, y en bancos silíceos, fosforitas y menos frecuentemente calizas y rocas volcánicas.

Por su parte, el Sr es el menos abundante metal alcalino-térreo en la corteza terrestre existiendo en mucha menor proporción que el Ba y el Ca (Hanor, 2000). La celestina, principal especie mineral, tiene una distribución geológica mucho más restringida que la baritina y sus mayores ocurrencias son el producto de la reacción de fluidos hipersalinos portadores de Sr con yeso o anhidrita. Por lo tanto la presencia de celestina refleja la existencia de ambientes geológicos especiales donde existió una concentración preferencial de Sr sobre la del Ba. Los compuestos que forma el Sr, especialmente hidróxidos, carbonatos y sulfatos son altamente solubles y por lo tanto es muy susceptible de removilizarse en medio acuoso. El estroncio no forma minerales independientes durante el ciclo magmático mientras que en la etapa hidrotermal siempre se encuentra asociado al Ba en cantidades muy subordinadas. Esto se explica por la superior solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  respecto del  $\text{BaSO}_4$  (Hanor, 2000) de modo tal que cuando precipita la baritina capta primeramente los pequeños volúmenes del estroncio presente en la solución. Cuando las condiciones favorables para la cristalización de celestina son alcanzadas, la mayoría del bario ya se ha depositado. Sin embargo si siguen disponibles en el medio cantidades importantes de Sr, excepcionalmente la celestina puede formarse. Sin embargo, la formación de estroncianita con menor solubilidad que el  $\text{SrSO}_4$  es más factible y frecuente en las vetas hidrotermales.

Un esquema genético que ha sido sostenido por diferentes autores en los últimos años invoca la acción de aguas cuencales que pueden atravesar potentes pilas sedimentarias, en general con sucesiones

carbonático-evaporíticas y silicoclásticas, lixiviando elementos metálicos tales como Pb, Zn, Cu, Ba y Sr, además de radicales aniónicos como sulfato. Hanor (2004) determinó que estas aguas de formación presentan altas relaciones Sr/Ba por lo que son más propensas a formar celestina en lugar de baritina. Además estableció que la concentración del estroncio en esos fluidos está en directa relación con el incremento de la salinidad.

La diferenciación entre baritina y celestina en base de sus propiedades ópticas es a menudo muy dificultosa y en algunos casos imposible. Más (1976) y Hayase et al. (1979) lograron sintetizar diversos productos de la serie Baritina-Celestina y establecieron una relación directa entre las proporciones de Ba-Sr y los índices de la celda unitaria. A su vez, Hayase et al (1980) estudiando el yacimiento barítico Achalay, Neuquén, recurrieron a la aplicación de los rayos X para distinguir los diferentes términos de la serie. Indicaron la variación en la posición de las reflexiones características de la celestina en función del contenido de Ba. Señalan que no encontraron baritinas puras variando entre 73,7 y 95,8 % el Ba y entre 4,2 y 26,3 % el Sr. Por su parte, las celestinas identificadas en la parte superior del yacimiento presentan hasta un 3 % de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  como máximo. Concluyen sosteniendo que el contenido de  $\text{SrSO}_4$  en las baritinas disminuía desde los términos inferiores a los superiores de la mineralización desde un 20 hasta un 8 %, y que las especies celestínicas puras solo se habían identificado en los sectores superiores.

En la generalidad de los depósitos neuquinos estudiados, se observa la coexistencia de celestinas y baritinas con porcentajes discretos de variación de BaO y SrO, respectivamente, distribuidos y controlados por los distintos niveles estratigráficos de la secuencia. Las celestinas y baritoclestinas se sitúan en los niveles basales de la secuencia carbonático-evaporítica, donde los procesos de reemplazo han sido dominantes. Estas baritoclestinas han sido afectadas por dos procesos de removilización: a) por acción de fluidos hidrotermales provenientes de cuerpos magmáticos o de aguas de formación ascendentes y b) por procesos kársticos, que a través de aguas meteóricas han generado, ante un levantamiento regional, gran cantidades de cavidades y

orificios de disolución en niveles carbonáticos, que posteriormente han sido rellenados por materiales baríticos, muy buscados y explotados por los antiguos mineros por su elevado peso específico. Llamativamente, en muchos casos estos materiales baríticos de alta pureza presentan coloraciones celestes intensas, ya sea en los rellenos epigenéticos como en las estalactitas generadas en las cavidades.

- Hayase y Bengochea (1975) exponen consideraciones acerca de las variaciones en las proporciones de Ba y Sr en la baritina y lo explican a partir de la cristalización desde la solución hidrotermal. Estos autores consideran que si la concentración de Sr en la solución hidrotermal es alta, al igual que las temperatura del fluido, se precipitan baritina rica en Sr (hasta 25% molar). Al descender la temperatura, se forman baritina y celestina por separado.

Se graficaron los resultados analíticos obtenidos por microsonda electrónica en diagramas ternarios composicionales  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4\text{-CaSO}_4$  seccionados en la línea correspondiente a  $\text{CaSO}_4$  10 % molar (Fig. 6 A, B y C). En el primer diagrama ternario (Fig. 6 A) se observa la distribución discreta de los sulfatos de Ba-Sr analizados, con contenidos muy bajos en  $\text{CaSO}_4$ , menos del 2,2 % molar, definiéndose tres agrupamientos: alrededor de ambos extremos en forma mayoritaria y uno tercero, muy minoritario, entre 50 y 65 % molar de  $\text{SrSO}_4$ . En el diagrama ternario de la Fig. 6 B, los valores analíticos fueron discriminados por sus diferentes yacencias: vetiformes, estratiformes y estalactíticas. En este caso se observa claramente que hacia el extremo barítico se sitúan valores correspondientes a las tres tipologías señaladas mientras que los estratiformes se sitúan discretamente a lo largo del intervalo baritina-celestina. En el caso de la distribución según la edad de las unidades estratigráficas alojantes (Jurásico medio, Jurásico superior y Cretácico inferior, Fig. 6 C) se visualiza que las composiciones baríticas se sitúan tanto en las unidades del Jurásico medio (minas Arroyo Nuevo), del Jurásico medio a superior (área de Loncopué), del Jurásico superior (minas Llao Llao y Achalay) como en las eocretácicas (minas 4 de Noviembre, Grupo Continental, Taquimilán), mientras que las composiciones celestínicas se ubican en las unidades del Jurásico medio (mina San Charbel), Jurásico superior (mina Llao Llao) y Cretácico inferior (minas Santa Bárbara, Don Candelario, Grupo Continental, Colipilli y otras). Por su parte, las

composiciones intermedias corresponden a mineralizaciones estratiformes emplazadas en el Eocretácico (minas Dios Alado y otras, cordón del Salado)

## CONSIDERACIONES FINALES

El autor plantea la existencia teórica de una solución sólida continua entre  $\text{SO}_4\text{Ba}$  y  $\text{SO}_4\text{Sr}$ , en la práctica los sulfatos de Ba-Sr naturales se presentan siempre cercanos a los extremos teóricos relativamente puros.

Los análisis mineraloquímicos realizados en las baritinas y celestinas de los diferentes depósitos de Ba-Sr neuquinos, ya sea en las yacencias vetiformes, estratiformes como de relleno de cavidades, reflejan una fuerte distribución bimodal (Fig. 6 D) cuyas poblaciones se encuentran mayoritariamente cercanas a los extremos de la serie baritina-celestina.

Vale decir que Las poblaciones identificadas se reparten en 4 grupos baritinas, celestobaritinas, baritoceléstinas y celestinas. La excepción está representada por las baritoceléstinas del cordón del Salado (minas Dios Alado, Los Robertos y otras) donde las composiciones son intermedias.

En aquellas mineralizaciones alojadas en unidades estratigráficas del Jurásico medio-superior, se observa una tendencia a presentar mineralizaciones esencialmente baríticas, como por ejemplo los depósitos de Cura Mallín (mina Arroyo Nuevo, sedex Ba), Loncopué (minas La Florcita, La Rosita, y otras), Mallín Quemado (minas Achalay, La Porfía, Río Agrio), en la mayoría de los casos con minoritarios sulfuros de Fe, Pb, Zn y Cu. La excepción la constituye los depósitos celestínicos del cordón Curymil (mina San Charbel y otras) mientras que en la mina Llao Llao coexisten mineralizaciones celestínicas y baríticas del tipo estratiforme. Por su parte, en los depósitos alojados en unidades eocretácicas (Formaciones Mulichinco, Agrio y Huitrín), la tendencia generalizada es a mostrar mineralizaciones celestínicas estratiformes con sectores baríticos removilizados como por ejemplo en el distrito Bajada del Agrio (minas 3, 4 y 5 de noviembre, Santa Bárbara, Santa Ana, Taquimilán, Naunauco y Grupo Continental). Por su parte

las yacencias vetiformes de Sierra de Chorriaca, cordón del Salado y Colipilli, la mineralización es francamente barítica, acompañadas en estas dos últimas localidades por paragénesis sulfuradas de metales base (Pb, Cu, Zn) especialmente galena.

Asimismo, las variaciones composicionales registradas en un mismo yacimiento y/o distrito minero han condicionado a lo largo del tiempo las antiguas explotaciones dada la diversidad de peso específico registradas en los mismos.

A modo de ejemplo, cabe citar los distritos de La Continental y Barda Klein, se han explotado preferencialmente aquellos sectores correspondientes a cavidades kársticas, donde el sulfato remobilizado y depositado en estos sitios exhibe una mayor pureza, y por ende mayor peso específico, siendo de tal manera explotados en forma rudimentaria.

## **Agradecimientos**

La presente contribución fue financiada por los proyectos de investigación 11N540 y 11N692 de la Universidad Nacional de La Plata y por el PIP-CONICET 0285. Se agradece al Dr. Raúl Carbonio por el acceso al difractor de rayos X del INFICQ, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Este agradecimiento es extensivo al Dr. Leduar Ramayo Cortés por la gentil cesión de una muestra de celestina del yacimiento La Tinaja, estado de Coahuila, México.

## **Bibliografía**

Barbieri, M. 1989. Geochemistry of Barium. En M.K. de Brodtkorb (editor) Nonmetalliferous Stratabound Ore Fields 2: 9-16. Van Nostrand Reinhold, New York.

Bengochea, A.L., Más, G.R., Maiza, P. y Peral, H. 1979. Estudio del yacimiento mina "Santa Bárbara", provincia de Neuquén, República Argentina. 7° Congreso Geológico Argentino. Actas 1: 89-97. Buenos Aires.

**Bernstein, L.R. 1979. Coloring mechanisms in celestite. American Mineralogist 64: 160-168.**

Bolonin, A.V. y Nikiforov, A.V. 2014. Intermediate Sulfates in Barite–Celestite Isomorphic Series: Composition and Mode of Occurrence. *Geology of Ore Deposits* 56 (4): 302-314.

Boström, K., Frazer, J. y Blankenburg, J. 1967: Subsolidus phase relations and lattice constants in the system  $BaSO_4$ - $SrSO_4$ - $PbSO_4$ . *Arkivum Mineralogische Geologische*, 4: 477-485.

Brodtkorb, M.K. de, Ramos, V.A., Barbieri, M. y Ametrano, S. 1982. The evaporitic celestite-barite deposits of Neuquén, Argentina. *Mineralium Deposita* 17: 423-436.

Burkhard, A. 1973. Optische und röntgenographische Untersuchungen am System  $BaSO_4$ - $SrSO_4$  (Baryt-Coelestin). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.*, 53: 185-197.

de Barrio, R.E., Botto, I.L., Del Blanco, M.A., García, M.L., Ramis, A. y Ametrano, S. 2008. Características mineralógicas y espectroscópicas (FTIR) de sulfatos de Ba y Sr de depósitos emplazados en la secuencia jurásico-cretácica de la Cuenca Neuquina. IX Congreso de Mineralogía y Metalogenia: 9-16. S.S. de Jujuy.

de Barrio, R.E., Del Blanco, M.A., García, M.L. y Martín Izard, A. 2009. Estructuras estromatolíticas y su relación con las mineralizaciones de Ba-Sr emplazadas en la Formación Huitrín, Cuenca Neuquina. IX Congreso Geología Económica. Actas: 45-51. Catamarca.

de Barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Del Blanco, M.A., Domínguez, E.A., Recio Hernández, C., Escobar, R.I. y Salvioli, M.A., 2014. Nuevos datos y esquemas genéticos de los depósitos barítico-celestínicos vinculados a la secuencia jurásico-cretácica de la Cuenca Neuquina en

la provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 71 (2): 184-200. Buenos Aires.

Elswick, E.R. y Mainard, J.B., 2014. Bedded barite deposits: environments of deposition, styles of mineralization, and tectonic settings. *Treatise on Geochemistry*, Cap. 9: 629-660. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00720-8>.

Escobar, R.I. 2016. Geología y génesis de las mineralizaciones barítico-celestínicas asociadas a la secuencia cretácica entre las localidades de Bajada del Agrio y Chos Malal, provincia de Neuquén. Tesis doctoral, FCNyM, Universidad Nacional de La Plata.

Goldish, E. 1989. X-ray diffraction analysis of barium-strontium sulfate (barite-celestite) solid solutions. *Power Diffraction* 4: 214-216. International Centre for Powder Diffraction Data (ICDD). Cambridge.

Hanor, J.S. 1968. Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. *The American Mineralogist* 53: 1215-1222.

Hanor, J.S. 2000. Barite-Celestine Geochemistry and Environments of Formation. Barite-celestine Geochemistry and environments of formation, in C.N.Alpers, J.L.Jambor, and D.K.Nordstrom, eds., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, Mineralogical Society of America 40: 193-275.

Hanor, J.S. 2004. A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted Celestine (SrSO<sub>4</sub>) deposits. *Journal of Sedimentary Research* 74: 168-175.

Hayase, K. y Bengochea, A.L. 1975. Consideraciones sobre la génesis de algunos yacimientos de baritina-celestina; prov. de Neuquén; República Argentina. II Congreso Ibero-americano de Geología Económica. *Actas* 2: 295-314. Buenos Aires.

- Hayase, K., Más, G.R. y Bengochea, A.L. 1979. Síntesis de la Serie Baritina-Celestina. VI Congreso Geológico Argentino. Actas 2: 97-104. Buenos Aires
- Hayase, K., Bengochea, A.L., Dristas, J. y Labudía, C. 1980. Estudio del yacimiento de baritina-celestina mina Achalay, Mallín Quemado, provincia del Neuquén. VI Congreso Geológico Argentino. Actas 3: 61-68.
- Holland, T.J.B. y Redfern, S.A.T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine* 61: 65-77.
- Jewell, P.W. 2000. Bedded barite in the Geologic Record. *Society for Sedimentary Geology, Special Publications* 66: 147-164.
- Kretz, R. 1983. Symbols of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68: 277-279.
- Más, G.R. 1976. Síntesis de la Serie Baritina-Celestina, y su aplicación en el estudio mineralógico de los yacimientos de estos minerales. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Inédito.
- Rachinger, W.A. 1948. A correction for the  $\alpha_1 \alpha_2$  doublet in the measurement of widths of X-ray diffraction lines. *Journal of Scientific Instruments* 25: 254-259.
- Salvioli, M.A. 2016. Análisis por microsonda electrónica de baritinas del área de Colipilli, provincia del Neuquén. Instituto de Recursos Minerales (FCNyM, UNLP). Informe inédito.
- Slovenec, D., Šiftar, D., Jakšić, M. y Jurković, I. 1997. Strontium dependence of the lattice constants of barites from the Kresevo Area in Central Bosnia (Bosnia and Herzegovina). *Geologia Croatica* 50 (1): 27-32. Zagreb.
- Tekin, E., Varol, B. y Sayili, I.S. 2002. Indications of intermediate compositions in the BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> solid-solution series from the Bahçeciktepe celestine deposit, Sivas, East-Central Anatolia, Turkey. *The Canadian Mineralogist* 40: 895-908.

Wieser, T. 1982: Barites and celestobarites in the flysch of the Polish Carpathians. *Archiwum Mineralogiczne*, 38: 13-25. Polonia.

Zappettini, E., 1999. Clasificación de depósitos minerales de Argentina. En *Recursos Minerales de la República Argentina* (Ed. E.Zappettini). Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR. *Anales* 34: 75-103. Buenos Aires.

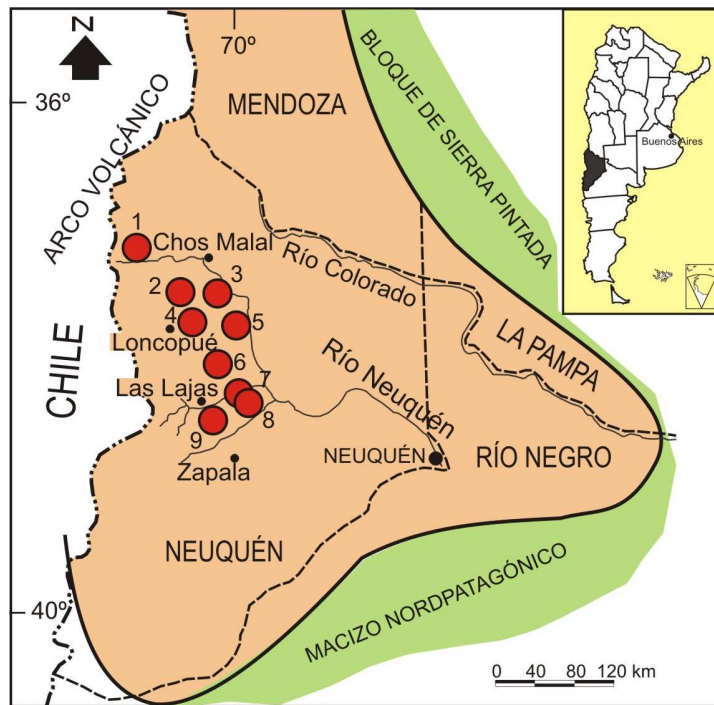


Figura 1. Mapa de la cuenca Neuquina con la distribución de los principales depósitos de Ba-Sr investigados. 1: Mina Arroyo Nuevo; 2: Distrito Colipilli. 3: Distrito Naunauco-Taquimilán (minas Don Candelario, Clementina, Taquimilán 1, 2 y 3; 4: ); 4: Distrito Loncopué (minas La Rosita, La Florcita y otras); 5: Grupo Continental- Distrito Cordón del Salado; 6: Distrito Bajada del Agrio (minas 3, 4 y 5 de noviembre, Santa Bárbara, Santa Ana y otras); 7: Mina Llao Llao; 8: minas Achalay, La porfía y Río Agrio; 9: Distrito Cordón Curymil (minas San Charbel y otras).

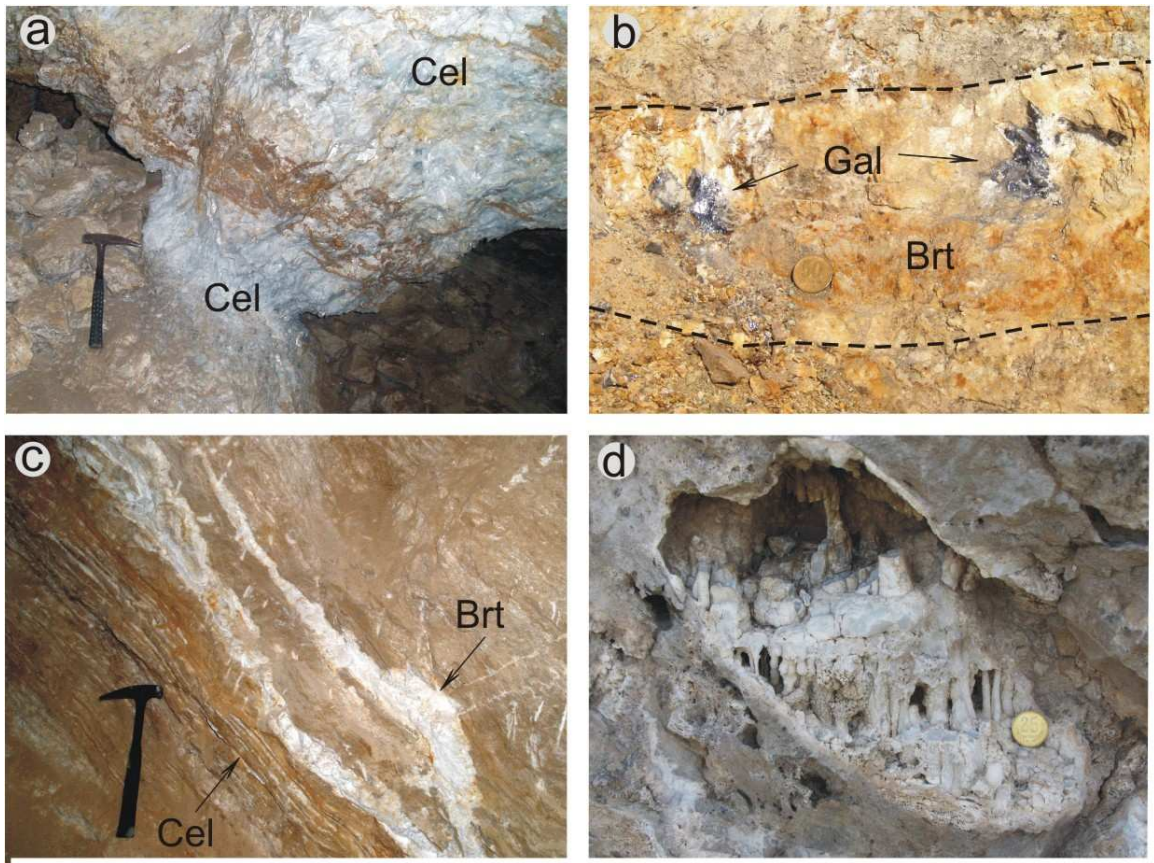


Fig. 2. a: manto de celestina (Cel) en mina San Charbel; b: banco de baritina en mina Achalay con “ojos” de galena (Gal); c: manto de celestina cebrada (Cel) con baritina removilizada (Brt) en mina Santa Bárbara; d: cavidad kárstica rellena con baritina estalactítica. Diámetro de la moneda: 24 mm. Abreviaturas de minerales según Kretz (1983).

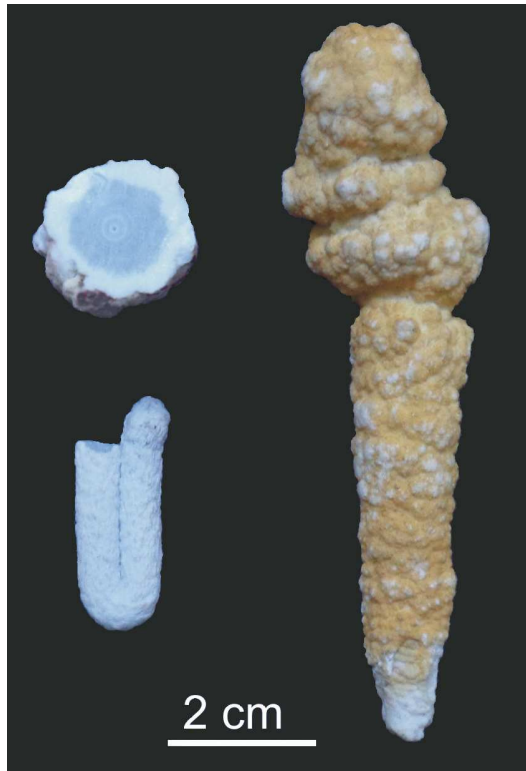


Fig. 3. Morfologías estalactíticas de baritina de mina Cecilia (Grupo Continental). En la sección transversal, tanto el sector central (celeste) como el periférico (blanco) corresponden a baritina con muy bajo contenido de SrO.



Fig. 4. Hábito fibroso-bandeado de baritina en cavidad kárstica de mina Santa Elena. Banda color castaño corresponde a precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . Diámetro de moneda: 24 mm. En las diferentes capas de baritina los contenidos de  $\text{SrSO}_4$  son muy bajos y prácticamente no hay variaciones composicionales.

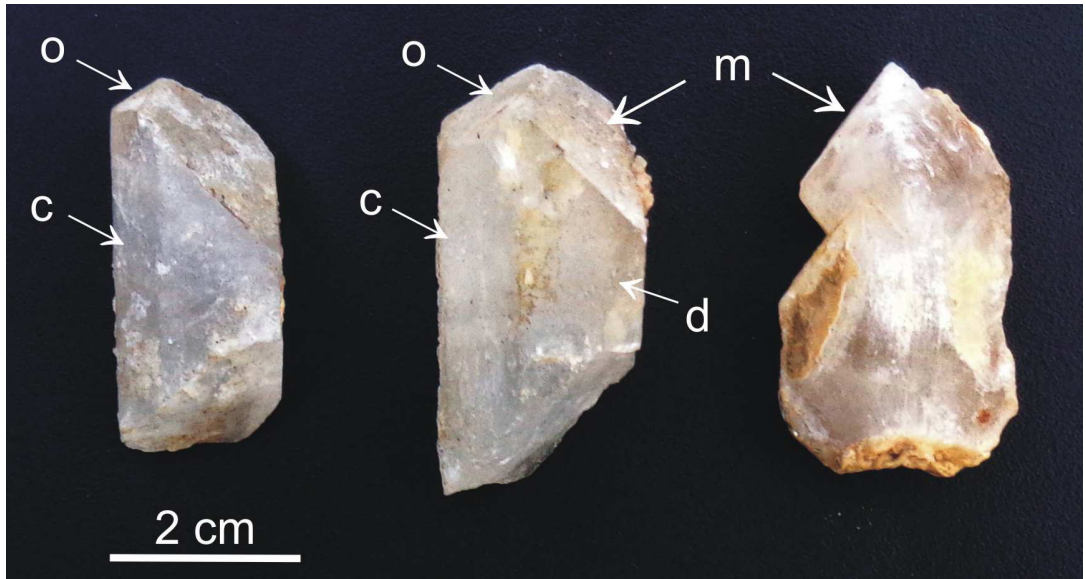


Figura 5. Cristales idiomorfos de celestina de mina Don Candelario. c:  $\{001\}$  tercer pinacoide; d:  $\{011\}$  prisma de 1ª posición; o  $\{101\}$  prisma de 2da posición; m:  $\{210\}$  prisma de 3ª posición. Hacia la derecha cristales en crecimiento paralelo.

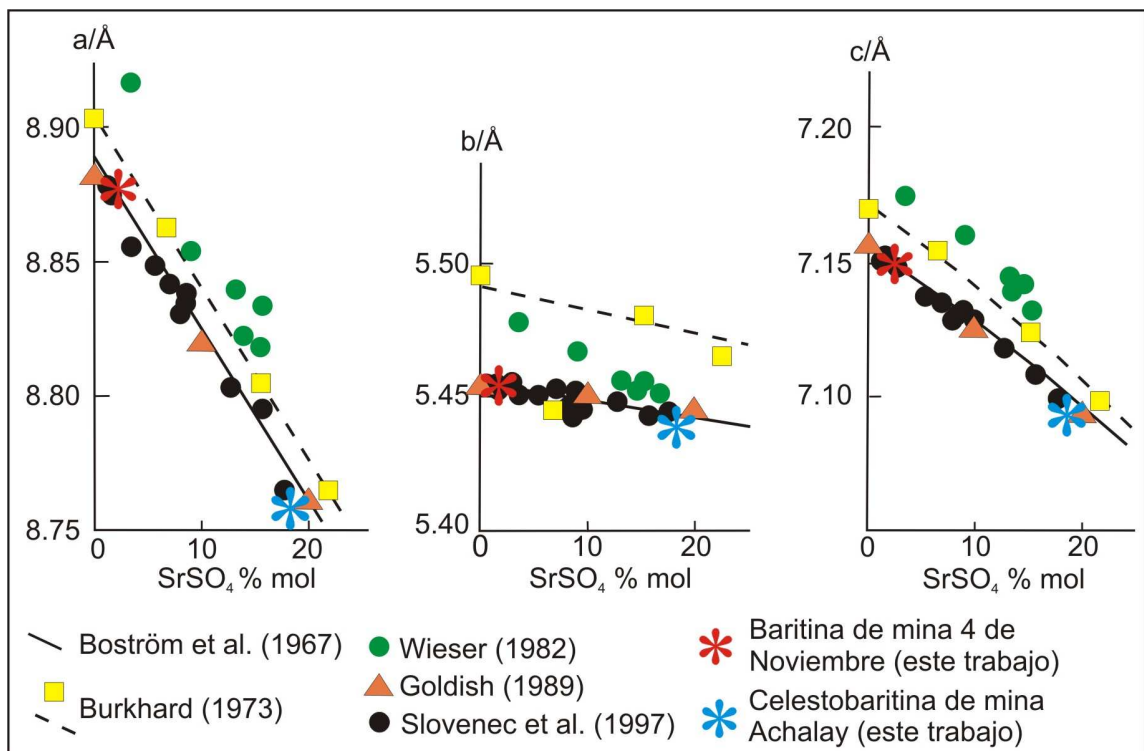


Figura 6. Diagramas de contenido de SrSO<sub>4</sub> % mol versus parámetros de celda de baritinas sintéticas y naturales de diversos lugares del mundo comparados con baritinas neuquinas.

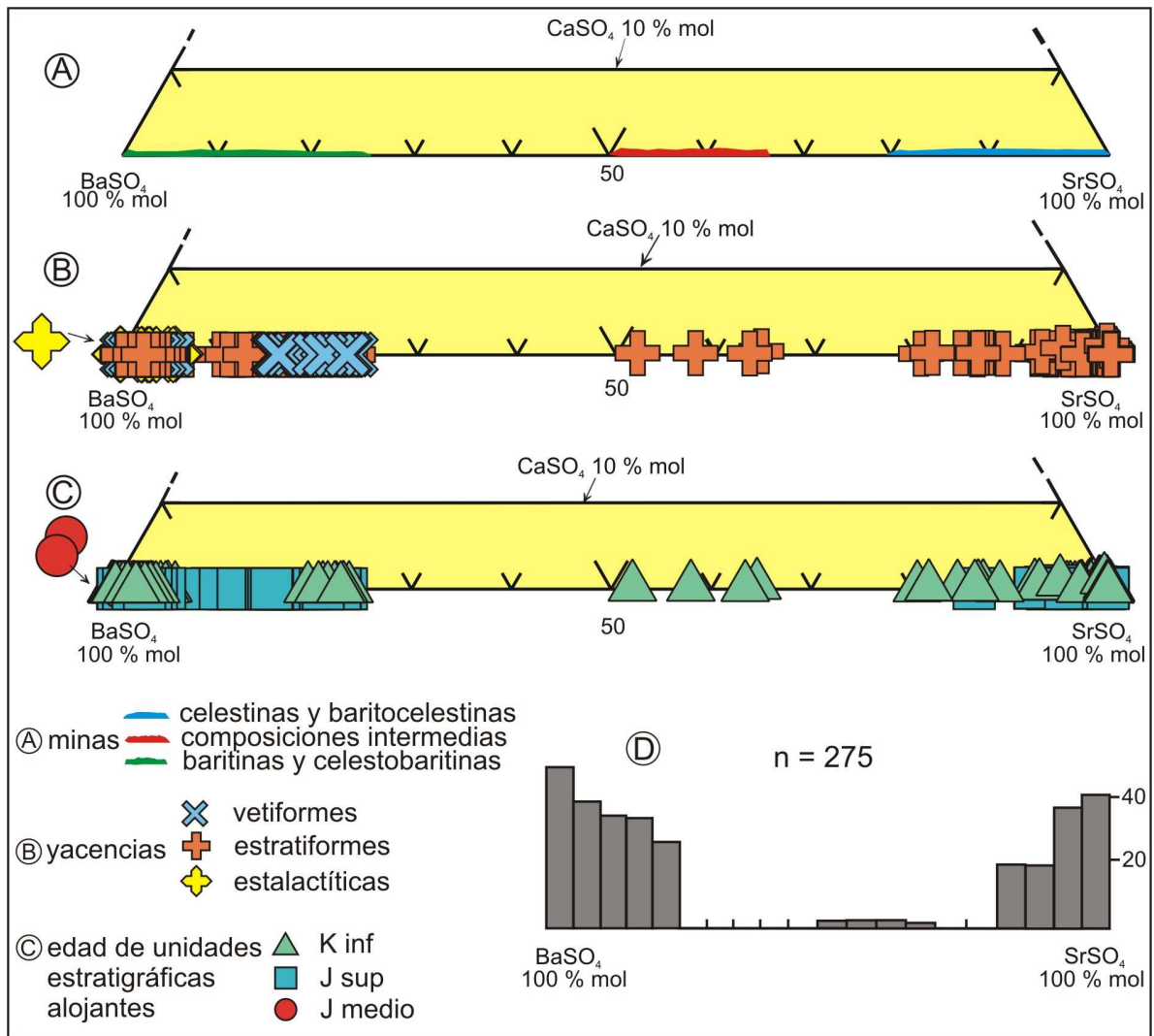


Figura 7. Diagramas ternarios BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> (cortados a 10% CaSO<sub>4</sub> % molar) de las baritinas y celestinas investigadas. A: distribución según depósitos minerales; B: distribución según yacencias; C: distribución según unidades estratigráficas alojantes; D: histograma de distribución de frecuencias (n= 275).

		CELESTOBARITINAS-BARITOCCELESTINAS (% en peso)							
MINA/DEPÓSITO MINERAL	YACENCIA	SO <sub>3</sub>	CaO	PbO	BaO	SrO	TOTAL	Ref.	
Arroyo Nuevo	estratiforme	32,31-35,09	0,00-0,05	0,00-0,12	62,45-65,69	0,5-2,74	99,24-100,89	5	
		33,53-34,74	0,00-0,06	0,00-0,16	61,80-64,27	1,40-2,96	98,18-100,12	5	
	vetiforme	33,05-33,97	0,00-0,02	0,06-0,26	65,03-65,93	0,35-0,88	98,88-100,57	5	
San Charbel	estratiforme	41,2-44,5	-	-	0,5-2,4	51,2-57,6	-	1	
		45,77-48,32	0,02-0,31	0,00-0,21	0,53-8,31	48,95-52,68	99,19-101,19	5	
		43,51-46,07	0,01-0,23	0,00-0,41	0,10-2,89	52,85-55,46	98,14-100,81	5	
La Rosita	vetiforme	33,80-34,10	0,04-0,05	0,00-0,01	63,70-65,18	0,30-0,80	99,28-100,14	5	
Llao Llao	estratiforme	32,4-42,6	0,25	14,8-18,9	39,0-52,8	6,4-9,9	-	1	
		43,1-45,4	-	-	0,00-5,27	51,6-56,6	-	1	
		43,80-46,80	0,11-0,51	0,00-0,47	0,78-4,74	50,36-55,10	99,03-100,83	5	
		33,61-36,00	0,02-0,07	0,00-0,35	55,88-61,28	3,79-7,68	99,13-100,88	5	
Achalay	estratiforme	33,4-39,4	-	-	48,7-58,6	6,78-10,9	-	1	
		43,4-44,8	-	-	39,9-43	13,6-15,2	-	1	
		34,12-36,37	0,01-0,05	0,00	51,73-57,13	8,14-13,74	98,64-101,88	5	
	brecha	40,4-44,4	0,08-0,44	-	41,9-50,6	7,9-13,4	-	1	
		33,58-36,36	0,00-0,06	-	50,59-65,56	0,35-12,97	98,7-100,72	5	
		33,43-35,47	0,00-0,03	-	52,28-55,58	8,90-12,05	99,08-100,1	5	
vetiforme	34,29-35,78	0,01-0,04	0,01-0,09	51,09-55,00	9,32-12,97	99,56-99,98	5		
Don Candelario	estratiforme	43,00-43,50	0,08-0,38	-	0,03-1,94	53,88-55,71	-	2	
		42,97-43,55	0,11-0,19	-	0,01-0,28	54,53-56,30	-	2	
Taquimilán	estratiforme	33,28-34,97	0,01-0,03	0,00-0,11	63,85-65,60	0,16-1,89	99,15-101,15	5	
Distrito Bajada del Agrio	4 de Noviembre	relleno de cavidad	38,9-48,1	-	-	47,8-57,4	2,8-4,1	-	1
		32,41-33,79	0,01-0,17	-	64,16-65,60	0,59-2,37	-	2	
	Santa Bárbara	estratiforme	44,5-47,8	-	-	4,1-8,4	45,6-50,7	-	1
		41,88-43,55	0,03-1,55	-	0,00-3,90	54,11-56,35	-	2	
relleno de cavidad	30,10-33,50	0,13-2,23	-	61,52-65,44	0,00-0,12	-	2		
Cordón del Salado	vetiforme	35,47-36,67	0,00-0,05	0,05-0,37	49,72-55,02	7,57-13,38	98,20-100,12	3	
		39,63-43,59	0,16-0,51	0,00-0,33	0,43-30,09	28,15-54,29	98,02-100,60	3	
	estratiforme	43,39-44,93	0,06-0,26	0,00	0,13-1,21	52,76-56,65	98,53-100,35	3	
		42,73-44,29	0,07-0,18	0,00-0,25	0,08-1,97	52,64-55,55	98,39-100,01	3	
Grupo Continental	estratiforme	40,70-42,20	-	-	32,2-55,8	3,4-25,6	-	1	
	estalactítica	33,90-34,30	0,05-0,12	-	62,44-63,75	0,03-0,08	-	2	
		33,73-35,53	0,03-0,13	-	62,37-63,35	0,58-3,17	-	2	
Colipilli	estratiforme	33,30-34,15	0,01-0,07	-	63,22-65,55	0,54-1,95	-	2	
		33,63-34,25	0,01-0,05	-	61,74-65,45	0,58-3,60	-	2	
		32,39-35,41	0,00-0,05	0,00-0,23	62,71-65,55	0,19-2,23	98,48-101,75	4	
		33,44-34,79	0,00-0,95	0,00	63,81-65,27	0,17-1,99	99,20-100,59	4	
La Tinaja, Coahuila, México	estratiforme	42,67-46,07	0,03-0,17	0,00-0,13	0,04-0,55	53,06-56,56	99,08-100,92	5	

Tabla 1. Análisis químicos de baritinas y celestinas de diferentes depósitos de Ba y Sr de la provincia del Neuquén.(mediante EDAX: 1: de Barrio et al., 2008; con microsonda electrónica, 2: de Barrio et al., 2009; 3: Escobar, 2013; 4: Salvioli, 2014; 5: este trabajo).

	SO <sub>4</sub> Sr % molar											
	Baritina 0	<b>M 543 2,52</b>	10	<b>M 542 18,52</b>	20,09	35,12	50,13	65	80	<b>M 537 88,45</b>	<b>M527 93,09</b>	Celestina 100
<b>a</b>	8,887	<b>8,877</b>	8,8208	<b>8,755</b>	8,7818	8,6927	8,6085	8,5348	8,4641	<b>8,3676</b>	<b>8,3608</b>	8,3572
<b>b</b>	5,4522	<b>5,4507</b>	5,4446	<b>5,4450</b>	5,4428	5,4401	5,4244	5,4146	5,3892	<b>5,3502</b>	<b>5,3543</b>	5,3492
<b>c</b>	7,1534	<b>7,1519</b>	7,1237	<b>7,0956</b>	7,0989	7,0619	7,0073	6,9749	6,9262	<b>6,8662</b>	<b>6,8701</b>	6,8701

Tabla 2. Parámetros de celda unitaria a:b:c obtenidos por Hayase et al., (1979) en productos sintéticos de la serie baritina-celestina y parámetros de celda unitaria calculados en el presente trabajo en muestras de depósitos de Ba-Sr del Neuquén (en negrita). M543: baritina de mina 4 de Noviembre, M542: celestobaritina de mina Achalay, M537: baritocelstina de mina San Charbel, M527: celestina de mina Llao Llao. Las columnas están ordenadas de acuerdo a la variación de los porcentajes molares de SrSO<sub>4</sub>.