

Minerales accesorios y procesos de alteración del granito La Chinchilla, sierra de Velasco, La Rioja: aspectos mineralógicos y geoquímicos en su relación con mineralización uranífera

Fernando M. BARDELLI¹, Francisco J. PARRA² y Raúl LIRA³

¹Museo de Mineralogía y Geología "Dr. A. Stelzner", Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba.

²Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Exploración de Materias Primas, Regional Centro, Córdoba.

³CONICET - Museo de Mineralogía y Geología "Dr. A. Stelzner", Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba.

E-mail: ferbardelli@hotmail.com; fparra@cnea.gov.ar; raul.lira@unc.edu.ar

Editor: Mónica López de Luchi

RESUMEN

La Chinchilla es un leucogranito miarolítico carbonífero de < 4 km², de tipo A aflorante en la sierra de Velasco, La Rioja, Argentina. Expone tres facies principales (equigranular, porfírica y microgranítica). La facies equigranular aloja pegmatitas de la familia NYF, clase miarolítica, de variable tamaño (pocos centímetros hasta < 2 m), mientras que la porfírica muestra mayoritariamente miarolas de pocos milímetros hasta microscópicas. Es altamente especializado, enriquecido en elementos de alto potencial iónico, Be y F, tipología granítica a la que generalmente se asocian mineralizaciones de Nb-Ta (Sn). La facies porfírica contiene los siguientes minerales accesorios primarios: berilo, columbita-(Fe), cheralita, fergusonita-(Y), fluorapatita, fluorita, gittinsita (¿o calciocatapleiita?), monacita-(Ce), minerales del supergrupo del pirocloro, ¿tantita?, torianita, xenotima y circón. Los procesos de alteración de mayor temperatura son: albitización, silicificación-muscovitización y episienitización. La greisenización cuarzo-muscovítica es de magnitud regional y carece de mineralizaciones asociadas. Los últimos eventos corresponden a alteración hidrotermal de baja temperatura y supergénica: 1- Zonas brechadas con cementación carbonática y argilitización acompañada por varias fases oxidadas, mineralización de U-Nb (carlosbarbosaíta) y yeso, 2- Argilitización superpuesta a la greisenización. El único mineral uranífero primario identificado es oxiuranopirocloro. Dos ocurrencias de mineralización uranífera fueron identificadas: 1- Uranofano en episienitas y diaclasas del granito, 2- Carlosbarbosaíta diseminada irregularmente en el granito por alteración supergénica de oxiuranopirocloro y localmente concentrada en una zona de fallamiento frágil, a partir de la alteración de un óxido primario no identificado (¿grupo de la columbita?) Ninguno de los procesos postmagmáticos que actuaron sobre el granito La Chinchilla fueron efectivos en la generación de concentraciones económicas de U secundario.

Palabras clave: leucogranito miarolítico, minerales accesorios, alteración postmagmática, elementos incompatibles de alto potencial iónico, carlosbarbosaíta.

ABSTRACT

Accessory minerals and alteration processes in La Chinchilla granite, Sierra de Velasco, La Rioja: mineralogical and geochemical features in relationship with uranium mineralization

La Chinchilla is an A-type, miarolitic carboniferous leucogranite of < 4 km², exposed in the Sierra de Velasco, La Rioja province, Argentina. The body shows three main facies (equigranular, porphyritic and microgranitic). The equigranular facies hosts pegmatites of the NYF family, miarolitic class, of variable dimensions (cm-sized up to < 2 m wide), whereas the porphyritic facies mostly shows millimeter-sized to microscopic miarolitic cavities. The granite type is highly specialized, enriched in high field strength elements, Be and F, to which is generally associated Nb-Ta-(Sn) mineralization. The main primary accessory minerals of the porphyritic facies are: beryl, columbite-(Fe), cheralite, fergusonite-(Y), fluorapatite, fluorite, gittinsite (or calciocatapleiite?), monazite-(Ce), pyrochlore supergroup species, tantite?, thorianite, xenotime and zircon. The highest temperature processes are albitization, silicification-muscovitization and episienitization. Structurally-controlled greisenization (quartz+muscovite) is of regional extension and devoid of mineralization of any kind. The latest alteration events were restricted to the low temperature hydrothermal and supergene environment: 1- Brecciated zo-

nes with argillitization associated with the deposition of several oxidation phases, U-Nb mineralization (carlosbarbosaite) and gypsum, 2- Overprinting supergene argillitization in previously greisenized areas. The only identified primary, U-bearing phase is oxyuranopyrochlore. Two occurrences of U-mineralization were identified: 1- Uranophane in episyenites and in granite joints, 2- Carlosbarbosaite after oxyuranopyrochlore sporadically found in weathered granite and favorably concentrated in a shear zone as an alteration phase after a primary, non-identified oxide (columbite-group?). None of the postmagmatic processes that affected La Chinchilla granite were able to generate secondary U concentrations of economic significance.

Keywords: *miarolitic leucogranite, accessory minerals, postmagmatic alteration, HFSE, carlosbarbosaite.*

INTRODUCCIÓN

El granito La Chinchilla se encuentra ubicado en la unidad morfo-estructural de Sierras Pampeanas Occidentales (según la nomenclatura de Caminos 1979), en la sierra de Velasco, zona central de la provincia de La Rioja (66°58'00" O, 29°10'12" S; Fig. 1a). Este plutón se encuentra intruyendo mediante contactos netos e irregulares al granito porfírico Huaco, con buzamientos variables desde subhorizontal en el contacto noroeste, a subvertical en el sureste (Macchioli Grande *et al.* 2015).

Estudios detallados realizados por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA, Salvatore *et al.* 2013), han logrado caracterizar la geología, petrografía, geoquímica y radimetría de tres facies graníticas principales identificadas en el plutón (Fig. 1b); también establecieron la relación entre el grado de evolución magmática y el contenido de uranio para cada una de las facies, concluyendo que la facies equigranular es la que presenta mayor grado de diferenciación magmática y enriquecimiento en uranio. Sardi *et al.* (2013, 2016) han estudiado la mineraloquímica del berilo como fase accesoria tardío-granítica y concluido sobre el extremo grado de fraccionamiento del granito parental, que permitió cristalizar berilo a partir de un fundido enriquecido en F, Al y Si y saturado en BeO. Lira *et al.* (2015) y Lira (2015, com. pers.) dan a conocer la existencia de amazonita, casiterita y oxicalciopirocloro en pegmatitas miarolíticas de la facies equigranular, a las que clasifican como de la familia NYF.

Sin embargo, aún no se había investigado el comportamiento del uranio en las etapas postmagmática, hidrotermal y meteórica, ni las fases minerales portadoras de este elemento. Bardelli (2014) identifica

varias especies accesorias nuevas, portadoras de elementos de elevado potencial iónico (HFSE) como Nb, Ta, Th y U para la facies porfírica del granito La Chinchilla y caracteriza los principales procesos de alteración postmagmáticos que afectaron a las facies arealmente dominantes del plutón.

El objetivo de la presente contribución es ampliar y actualizar la información inédita lograda por Bardelli (2014) y utilizar la información obtenida para ajustar el modelo geológico uranífero.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

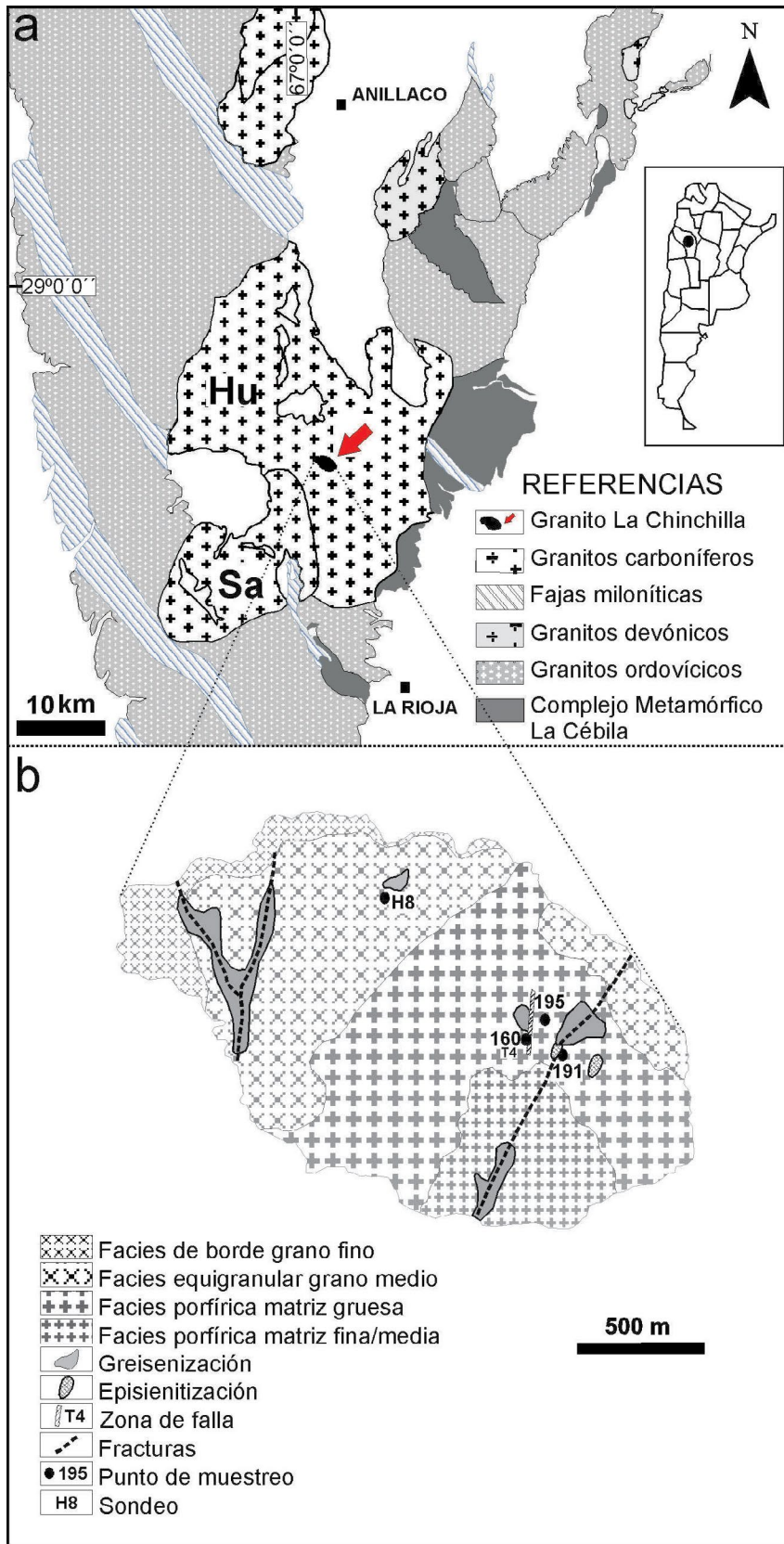
Tomando como base los trabajos exploratorios realizados por la CNEA a partir de 2006 y las imágenes satelitales, se identificaron las principales zonas de alteración presentes en el área, relevadas luego mediante perfiles geológicos-radimétricos. Para la caracterización radimétrica se utilizó un scintillómetro SRAT SPP2 (gamma total).

Se tomaron muestras de la facies porfírica fresca y de la misma facies afectada por procesos de alteración (silicificación/muscovitización y episienitización); las mismas fueron analizadas por elementos mayoritarios y trazas, incluyendo elementos de las tierras raras (ETR) y flúor, en Activation Laboratories (Ancaster, Canadá). Las muestras disueltas a partir de perlas de fusión fueron analizadas con un equipo Perkin Elmer Sciex ELAN 9000 ICP/MS; el flúor fue analizado mediante la técnica de fusión alcalina y electrodo selectivo de iones (ISE). Los datos analíticos obtenidos de rocas protolíticas y alteradas fueron utilizados en cálculos de balance de masas aplicando las metodologías de Gresens (1967) y Grant (1986).

Las muestras fueron descriptas a partir de secciones delgadas por microscopía de refracción/reflexión. La identificación de las fases minerales accesorias de muestras frescas y alteradas se efectuó con una microsonda electrónica JEOL modelo JXA 8230 localizada en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la UNC; se operó en los modos EDS (espectroscopía de energía dispersiva) y WDS (energía dispersiva de longitudes de onda); en ambos casos la información se complementó con imágenes de electrones retrodispersados (BSE). El voltaje de aceleración aplicado en los análisis cuantitativos fue de 15 Kv y la corriente de 10 nA, con un diámetro del haz incidente de 10 µm; se utilizaron para su calibración estándares minerales de uso internacional. Los minerales secundarios de Bi fueron identificados por DRX mediante el uso de un difractómetro PANalytical X'PERT PRO instalado en la Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba), empleando radiación de ánodo de Cu filtrada con Ni, de voltaje y corriente constante (máximo 40kV, 40mA), monocromador de grafito de haz difractado, y un barrido de ángulos 2θ entre 7° y 80°, con un paso de 0,026°, por escaneo continuo.

GRANITOS HUACO Y LA CHINCHILLA: ANTECEDENTES

La sierra de Velasco se extiende al oeste de la ciudad de La Rioja y constituye el mayor afloramiento plutónico de las Sierras Pampeanas (Toselli *et al.* 1996). La mayor parte de las plutonitas son granitos peraluminosos deformados de edad ordovícica generados durante la oroge-



nia Famatiniana (e.g., Pankhurst *et al.* 2000). Estos granitos famatinianos han sido localmente intruidos por varios plutones menores de edad devónica superior hasta carbonífera inferior (e.g., Dahlquist *et al.* 2010), dos de los cuales se hallan relacionados al de La Chinchilla por proximidad geográfica: los granitos Sanagasta y Huaco (Grosse y Sardi 2005; Grosse *et al.* 2009). En el área de estudio el granito La Chinchilla intruye al granito Huaco que domina regionalmente.

Granito Huaco

El granito Huaco tiene una superficie de 620 km² y una forma subelipsoidal (Grosse y Sardi 2005). Petrográficamente fue clasificado como un sienito a monzogranito, con textura inequigranular porfírica, con megacristales de microclino, en una matriz de grano grueso formada por cuarzo, plagioclasa, biotita y muscovita (Grosse 2007). La edad U/Pb (monacita) determinada para este granito es de 350 ± 5 Ma (Grosse *et al.* 2009); la edad de cristalización U/Pb (circón) es de 357 ± 3 Ma (Dahlquist *et al.* 2013). Los resultados geoquímicos indican que se trata de un granito álcali-cálcico a levemente calco-alcalino y moderadamente peraluminoso (Grosse *et al.* 2009).

Granito La Chinchilla

El leucomonzogranito La Chinchilla es un cuerpo intrusivo epizonal, de forma subelipsoidal con su eje mayor orientado ESE que cubre un área aproximada de 3,75 km². Su composición modal varía de sienito a monzogranito; Grosse *et al.* (2009) aportan los siguientes valores modales de minerales mayoritarios para el granito equigranular: cuarzo= 37-42 %, albita_{An1-2} = 25-33 %, microclino pertítico= 19-34 %, biotita (zinnwaldita >> protolithionita)= 4-9 %, hasta 1% de fluorita, y menores proporciones de circón, monacita, minerales opacos, apatita y ocasionalmente berilo. En el granito La Chinchilla se pueden definir tres facies graníticas principales por sus características texturales, composición mineralógica y radioactividad natural (gamma total). Estas son: la facies porfírica, diferenciada en dos subfacies (matriz fina y gruesa), la facies equigranular y la facies de borde de grano fino (microgranito) mencionadas en orden de extensión

areal decreciente; los valores modales de las tres facies corresponden a monzogranitos (Salvatore *et al.* 2013). Cuney (2013, com. pers.) describió en muestras de testigos de perforación de la facies equigranular y porfírica, xenotima y uranofano (rico en Nb, Ti y Th) incluidos en circón, uranofano (rico en Nb), galena y torianita alojados en los clivajes de biotita, óxidos de Pb-Mn y algunas especies aún no identificadas. En zonas alteradas del granito, Morello (2013 a) y Morello y Aparicio González (2013) describieron agregados de cristales prismáticos o aciculares ($< 4 \mu\text{m}$) de color amarillo pálido a intenso y brillo perlado, que aparecen en forma de pátinas y como relleno de fracturas y cavidades, descrito como un mineral de U-Nb-Ta; *a posteriori* Morello (2013 b) identifica la especie como carlosbarbosaita $[(\text{UO}_2)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, nueva especie mineral dada a conocer por Atencio *et al.* (2012); otros minerales accesorios identificados por Morello (2013 a y b) y Morello y Aparicio González (2013) en las mismas muestras de granito alterado, han sido magnetita, hematita, anatasa y coronadita.

Sus características geoquímicas son muy distintivas. Es débilmente peraluminoso, rico en SiO_2 , álcalis (8,4%) y F (presencia de fluorita accesorio), con afinidad ferrosa (altas relaciones Fe/Mg), relativamente pobre en Fe_2O_3 , MgO, CaO, Sr y Ba y muy empobrecido en P; muestra enriquecimiento en HFSE, principalmente Y, Nb, Ta, Th, U, ETRP y Li, Rb y Be (Grosse *et al.* 2005; Grosse *et al.* 2006). Los contenidos de U son particularmente elevados, dentro del rango de 18 a 69 ppm (Grosse *et al.* 2009). Según Alasino *et al.* (2012) esta actividad plutónica de tipo A correspondería a un evento tectonotérmico vinculado a un tipo de margen andino. Para este cuerpo granítico se estableció una edad de $344,5 \pm 1,4 \text{ Ma}$, según dataciones U-Pb en monacita (Grosse 2007; Grosse *et al.* 2009). Macchioli Grande *et al.* (2015) describen como asimétrica la morfología y estructura interna del plutón La Chinchilla y sugieren como mecanismos de emplazamiento dominantes la fracturación frágil y el desplazamiento de bloques, limitando el accionar de *stopping* magmático a los últimos estadios evolutivos de la cámara magmática. El profuso

desarrollo de micromiarolas en la facies porfírica y de pegmatitas miarolíticas, varias veces interconectadas en forma de rosario (Lira *et al.* 2015), sugieren el emplazamiento del plutón a presiones inferiores a los 2,1 kb (Candela 1997). En consistencia, presiones de 1,8 kb han sido calculadas para el plutón peraluminoso carbonífero La Costa (Alasino *et al.* 2010), ubicado unos 50 km al norte de La Chinchilla.

Si bien la fuente del granito La Chinchilla es difícil de precisar debido a su naturaleza muy evolucionada, el contenido de elementos traza, la tipología de circones y los valores de ϵNd sugieren que La Chinchilla se originó a partir de la fusión de una fuente distintiva más primitiva o con mayor abundancia de material derivado del manto (Grosse 2007, Grosse *et al.* 2009).

GRANITO LA CHINCHILLA: FASES TARDÍO-MAGMÁTICAS DE LA FACIES PORFÍRICA

Las relaciones texturales examinadas en sección delgada ponen en evidencia a tres minerales tardíos en la secuencia de cristalización granítica: cuarzo ahumado, muscovita y albita. Se ha puesto particular énfasis en estas fases que se describen a continuación, dado que alojan inclusiones de la mayoría de las especies accesorias, particularmente cuarzo ahumado y muscovita.

Cuarzo ahumado. Son cristales de morfología anhedral adaptados al relleno de intersticios. Tienen tamaño de grano de hasta $\sim 5 \text{ mm}$. Poseen numerosas inclusiones fluidas orientadas. De manera macroscópica se observa como cuarzo ahumado o de tonalidad gris oscura. Carece prácticamente de marcadas evidencias de deformación, aunque ocasionalmente presenta extinción ondulosa. Tampoco es común la existencia de fracturas y alteraciones, salvo en zonas de intensa alteración hidrotermal o afectados por procesos tectónicos localizados post-cristalización.

Muscovita: En la mayoría de las secciones delgadas estudiadas, la muscovita se presenta de manera anhedral, de tamaño de grano variable (de 0,5 hasta 3 mm), ocupando posiciones intersticiales

entre los restantes minerales graníticos; en algunos casos se observa la textura de intercrecimiento mirmequítico muscovita-cuarzo. Presenta pleocroísmo dado por el alto contenido de Fe (entre 1,2 y 0,75% de FeO , cuadro 1).

Las evidencias texturales de la muscovita sugieren que esta mica es contemporánea con la cristalización del cuarzo tardío, siendo ambos los dos últimos minerales mayoritarios cristalizados del granito. Otra característica distintiva de la muscovita es la abundancia de minerales opacos no identificados alojados en sus clivajes, algunos de los cuales han generado halos pleocroicos (torianita según Cuney 2013, com. pers.). Muchos cristales de muscovita evidencian bordes de crecimiento incoloros no pleocroicos.

Plagioclasa: La formación de albita tardía (albitización) se observa a nivel microscópico, tanto en facies frescas como alteradas. Existen dos tipos de plagioclasa: Pl_1 y Pl_2 . La primera es una plagioclasa subhedral ($\sim 0,5$ a $1,5 \text{ mm}$) que no presenta orientación. Se encuentra en paragénesis con el resto de los componentes primarios del granito y por ello se interpreta como plagioclasa primaria derivada de la cristalización de un fundido magmático.

De manera subordinada existen cristales de plagioclasa (Pl_2) de similares características que Pl_1 , pero de tamaño de grano menor (hasta $500 \mu\text{m}$), que solo se observan en contactos intergranulares de granos de microclino y plagioclasa Pl_1 , o como reemplazos de algunos de estos. Se interpreta a Pl_2 como producto de un proceso de albitización deutérica. Las plagioclasas del leucogranito La Chinchilla prácticamente carecen de variación composicional, todas son albitas con An_{1-2} (Grosse *et al.* 2006) hasta casi albitas puras en las cavidades miarolíticas ($\text{An}_{0,5-1}$, Lira *et al.* 2015).

MINERALOGÍA DE LAS FASES ACCESORIAS DEL GRANITO LA CHINCHILLA

El granito La Chinchilla presenta una rica y variada mineralogía accesorio, la cual ha sido identificada mediante imágenes BSE y analizada vía EDS y WDS. Si bien la mayor parte de las especies accesorias son

comunes en ambas facies dominantes, su tamaño de grano, por lo general inferior a los 50 μm , no nos ha permitido obtener buenos análisis cuantitativos (WDS) que nos permitan clasificar inequívocamente a algunas de las especies en las que los resultados EDS podrían ser ambiguos. A continuación, se describen las fases accesorias de cada facies.

Fases accesorias de la facies porfírica

Apatita: Este fosfato ya fue identificado anteriormente (Grosse *et al.* 2005); es muy común que se halle incluido con morfología subhedral en muscovita y cuarzo, su tamaño de grano alcanza hasta 100 μm ; análisis con EDS señalan la presencia de Mn y F por lo que se clasifica como fluorapatita (Bardelli 2014).

Circón: Es uno de los accesorios más abundantes del granito y se presenta frecuentemente como inclusión dentro de las micas. Posee tamaños variables de hasta 100 μm . Son anhedral a subredondeados, hasta euhedrales; varios cristales suelen presentar un reborde de óxido de tantalio que pareciera ser producto de reemplazo. Es común que el circón incluya granos anhedral de xenotima (Cuney 2013, com. pers.).

Monacita: Mineral ya identificado por Grosse *et al.* (2005). Se presenta como fase accesoria subhedral de grano muy fino (hasta 50 μm). La mayoría de las veces se encuentra en agregados de cristales (*clusters*) asociados a fluorapatita en muscovita. Análisis con EDS señalan la presencia de Ce dominante y Th. Corresponde a monacita-(Ce).

Oxiuranopirocloro: Un mineral accesorio portador de U y Nb se presenta en reducidas proporciones como inclusión en muscovita y cuarzo ahumado, principalmente; análisis por EDS (Fig. 2) sugieren que se trata de oxiuranopirocloro según la clasificación de Atencio *et al.* (2010). Se lo encuentra comúnmente asociado con columbita-(Fe).

Columbita-(Fe): La identificación de este mineral accesorio del grupo de la columbita se hizo a través de EDS (Fig. 2); su clasificación como columbita-(Fe) se basó en las elevadas relaciones relativas Fe/Mn y Nb/Ta.

Óxido de tantalio (*¿tantita?*): Se trata de

un mineral raro presente en contactos intergranulares y asociado a cuarzo tardío, que se presenta en granos anhedral no superiores a los 50 μm . Aparece en el granito fresco como corona sobre circón (*¿reemplazo?*), en contacto con cuarzo tardío y alrededor de un silicato de circonio y calcio (posibles gittinsita o calciocatapleilita). Se trata de un óxido de tantalio (Ta_2O_5 , Fig. 2) que en ocasiones muestra la presencia de Al (*¿alumotantita* o simpsonita libre de Nb?); debido a que no todos los cristales analizados evidencian la existencia de Al y al minúsculo tamaño de

los individuos, es posible que el Al derive de contaminación de los feldespatos con los que están en contacto, en cuyo caso se trataría de tantita. Teniendo en cuenta la presencia de Li en el sistema (micas), no debería descartarse que se trate de litiotantita, aunque dicho elemento no sea detectable por WDS.

Silicato de circonio y calcio (*¿gittinsita* o *calciocatapleilita?*): Mineral íntimamente relacionado a la presencia del óxido de tantalio, identificado por EDS (Fig. 2). Se presenta como núcleo anhedral, subcircular, de 10 μm de diámetro, ro-

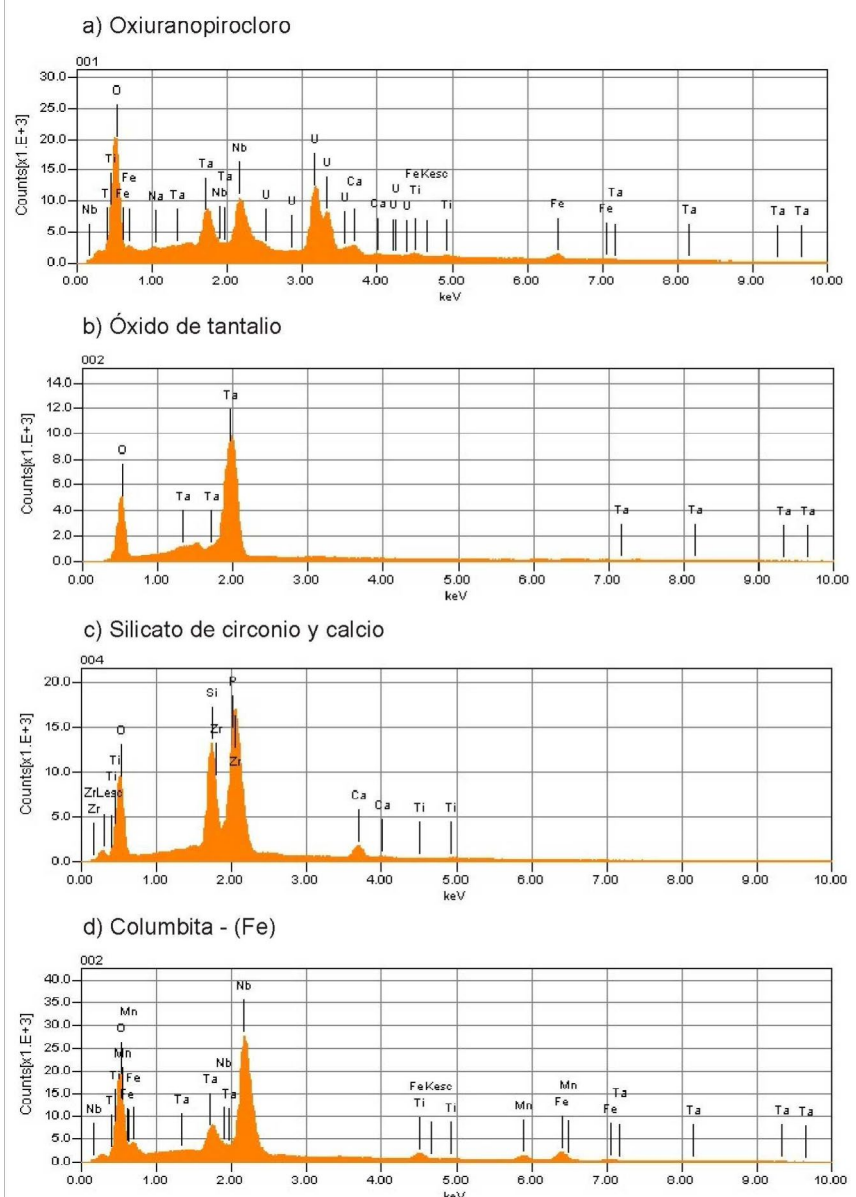


Figura 2. Espectros composicionales de energía dispersiva de rayos X (EDS) de minerales accesorios de las facies equigranular y porfírica del plutón La Chinchilla. El óxido de tantalio corresponde muy probablemente a tantita y el silicato de Zr y Ca podría corresponder a gittinsita o, en su defecto, a calciocatapleilita.

deado de una corona de óxido de tantalio. *Ilmenita*: Especie ya señalada por Morello (2013 a y b) y Morello y Aparicio González (2013); estos autores señalaron la presencia de Nb y Ta en la ilmenita, a la que se asocia anatasa en los sectores donde se encontró la carlosbarbosaíta. Se presenta como un accesorio anhedral a subhedral de grano muy fino (hasta 50 μm). Normalmente se observa alterada a productos secundarios como leucoxeno y óxidos de hierro. Análisis por EDS muestran presencia de Mn y cantidades apreciables de Nb; este último es indicador del carácter diferenciado del intrusivo.

Fases accesorias de las micromiarolas de la facies porfírica y de las pegmatitas miarolíticas de la facies equigranular

La facies porfírica de matriz gruesa, si bien pareciera estar desprovista de miarolas, las contiene comúnmente a escala microscópica, difícilmente reconocibles en los afloramientos siendo identificables bajo lupa estereoscópica y en sección delgada. Las miarolas microscópicas de la facies porfírica se distinguen por la presencia de cristales euhedrales de albita y microclino que rematan en formas cristalinas en un parche de relleno de cuarzo ahumado intersticial. En realidad, existe toda una transición de dimensiones desde miarolas microscópicas hasta métricas, aunque notoriamente las mayores se han desarrollado en la facies equigranular; una excepción la constituye una miarola de más de 2 m de largo intensamente fracturada en zona de falla (labor T4).

El estudio de las fases accesorias en las micromiarolas de la facies porfírica permitió identificar varias especies portadoras de elementos *HFS* en el contacto entre los cristales euhedrales que bordean las cavidades miarolíticas y el cuarzo ahumado que las rellena. La mineralogía de las fases accesorias del granito porfírico micromiarolítico es muy similar a la del granito porfírico de matriz gruesa. Se determinaron a través de EDS los siguientes minerales: fluorapatita portadora de Mn, circón portador de Hf (en escasa proporción), monacita-(Ce) portadora de Th, óxido de tantalio (probable tantita), y un silicato de circonio y calcio (probable

gittinsita o calciocatapleíta). Entre los minerales accesorios que aparecen en el granito porfírico, pero no específicamente en las micromiarolas, se encuentran el oxiuranopirocloro, la columbita-(Fe) y la ilmenita portadora de Nb. Otra fase accesorial del granito porfírico que no pudo ser identificada inequívocamente es un óxido complejo portador de Nb, Ta, Fe, Ti y Ca, posiblemente perteneciente al supergrupo del pirocloro, y que por su elevado contenido relativo de Ti pertenecería al grupo de la betafita. El caso de excepción de la pegmatita miarolítica de >2 m de largo afectada por fallamiento frágil en labor T4, presenta una mineralogía diferencial respecto de las restantes miarolas, manifiesta en la presencia de magnetita, hematita especular, vanadatos de Bi posiblemente derivados de la oxidación de bismutinita y la mayor concentración de carlosbarbosaíta de La Chinchilla.

La facies equigranular del granito La Chinchilla hospeda abundantes pegmatitas miarolíticas que varían entre dimensiones centimétricas y métricas (por lo general < 2 m de diámetro). Las pegmatitas miarolíticas de la facies equigranular son portadoras de amazonita, berilo, oxicalciopirocloro y casiterita, minerales que reflejan la naturaleza NYF de los fundidos (Lira *et al.* 2015, Lira 2015, com. pers.).

PROCESOS DE ALTERACIÓN

Las descripciones realizadas en trincheras y perforaciones permiten vincular procesos de alteración comunes que afectaron al granito; estos sectores alterados del granito La Chinchilla se señalan en la figura 1b. Se describen las alteraciones en orden de temperatura relativa descendente y relaciones de yacencia y corte.

La pegmatita miarolítica de labor T4 se manifiesta como un cuerpo de cuarzo ahumado a incoloro turbio ($\pm$ fluorita violácea) y morfología no bien definida, posiblemente lenticular; se halla emplazada en una zona de falla de rumbo norte y está fuertemente deformada; muestra venas ramificadas de cuarzo ahumado de hasta 20 cm de espesor subhorizontales y una red de venillas más finas; el cuarzo incluye clastos de varios centímetros de granito

muy alterado, principalmente argilitizado. Cristales prismáticos de 2 a 3 cm de largo totalmente reemplazados por cuarzo de baja temperatura (calcedonia botroidal) se disponen con hábito en empalizada entre el granito porfírico muy alterado y el cuarzo ahumado masivo; estos han sido interpretados como cristales de microclino de la zona intermedia de la miarola (~ 5 cm de espesor), tal como se observan en el resto de las pegmatitas miarolíticas de la facies equigranular; también son comunes los precipitados microcristalinos botroidales blanquecinos de calcedonia formando tabiques entrecruzados que limitan espacios libres señalando la disolución completa de agregados de cristales de feldespatos. Más que pseudomorfismo, la evidencia textural sugiere disolución de los feldespatos y precipitación posterior de calcedonia; los feldespatos “reemplazados” se encuentran enraizados hacia el granito, cuyo contacto, aunque de manera discontinua, está delineado por una masa de granito intensamente alterado rico en muscovita fengítica de grano medio a fino. La miarola dominada volumétricamente por un núcleo de cuarzo ahumado, junto a la facies granítica encajonante, sufrieron *a posteriori* un evento de deformación frágil que produjo una brecha polimíctica friable con matriz arcillosa y localmente cemento carbonático; en intersticios tapizando minerales del granito o bien en fisuras asociados a las venillas de cuarzo han precipitado vanadatos de Bi, óxidos de Mn y de Fe, y las mayores concentraciones de carlosbarbosaíta, producto del accionar de procesos supergénicos; particularmente en estos sectores los valores radimétricos colimados aumentan desde 1200 c/s en el cuerpo masivo de cuarzo, hasta 5000 c/s en la zona de mayor intensidad de alteración.

Otra alteración observada en la facies porfírica micromiarolítica es la episienitización que consiste en la pérdida sustancial del cuarzo y fengita del granito, que, si bien no oblitera la textura original, genera una roca de color gris blanquecino, con porosidad visual mayor a la del granito fresco; está compuesta mayoritariamente por microclino y en menor porcentaje por albita, y hospeda uranofano (Morello y Aparicio González 2013) y ocasionales óxidos de manganeso.

La alteración cuarzo-muscovítica (greisenización) con control estructural es común y se presenta de manera generalizada en todo el cuerpo La Chinchilla, pero conspicua en su facies porfírica, y también en el granito Huaco en estructuras de rumbo norte; en el granito Huaco los filones de cuarzo con aureola greisenizada suelen desarrollar zonas centrales con textura en peine. En las trincheras y sondeos esta tipología de alteración está representada por venillas de cuarzo blanco translúcido y otras de cuarzo ahumado. Ambos tipos de venillas tienen una estrecha relación espacial con la alteración sericitica que afecta más intensamente a las plagioclasas y a las fengitas del granito. La intensidad de la alteración siempre disminuye del centro de las estructuras hacia el granito encajonante fresco; esta transición también es observable en la variación granométrica de los cristales de muscovita que gradan a sericitita hacia el granito alejado de la vena de cuarzo.

Otro tipo de alteración común en ambos granitoides corresponde a la desarrollada a lo largo de zonas de falla donde la intensa fracturación ha favorecido la alteración argílica a favor de los feldespatos; en los testigos de perforación de estas zonas de falla (por ejemplo, sondeo H8, figura 1b), Bardelli (2014) ha descrito brechas multiepisódicas.

CARACTERIZACIÓN DE LAS ALTERACIONES HIDROTERMALES

Halo externo de cavidades miarolíticas mayores: muscovitización fengítica y silicificación

Petrografía: Muscovita de grano medio y sericitita de composición fengítica reemplazan preferencialmente a los feldespatos del granito porfírico en el contacto con la zona de pared o borde de una cavidad miarolítica métrica en trinchera T4; el tamaño de grano de la muscovita disminuye desde el borde de la miarola hacia el encajonante granítico. La formación de muscovita es acompañada de silicificación (cuarzo), a los que se asocian minerales supergénicos como óxi-hidróxidos de hierro y óxidos de manganeso. Los minera-

les relictos del granito porfírico de matriz media a gruesa que se preservaron son el cuarzo, que se observa multifracturado y flúorapatita subhedral en individuos de hasta 5 mm que evidencian su origen micromiarolítico. Los agregados micáceos de origen tardío-magmático son friables por el efecto del fallamiento local y muestran por sectores marcadas concentraciones de minerales pulverulentos de color amarillo intenso correspondientes a clinobisvanita. En contacto con el cuarzo ahumado del núcleo miarolítico se han identificado, además, bismutita (grisáceo amarillento) y agregados pulverulentos compuestos de clinobisvanita y pucherita; si bien no se han encontrado restos de bismutinita, se interpreta que estos vanadatos y carbonatos de bismuto derivan de la alteración del sulfuro. En La Chinchilla, en la misma asociación es común la presencia de hematita especular en cristales de varios milímetros intercrecida con cuarzo ahumado.

Muscovita: composición química: Se analizaron micas representativas de la facies porfírica fresca (muestra WP195) y del contacto muscovitizado miarola-granito (muestra WP160), cuyos resultados analíticos se presentan en el cuadro 1. El contenido de Li fue estimado según el método de Tischendorf (1999) a partir de la ecuación: $Li_2O = [0,9/(0,26+MgO)] - 0,05$; los análisis fueron registrados en el diagrama de Tischendorf (1997; Fig. 3a), en el cual clasifican como fengitas o fengitas litíferas ricas en Fe (#Fe= 0,96 a 0,98; Bardelli 2014; Lira *et al.* 2015), es decir muscovitas con relaciones Si:Al > 3:1, donde el Mg y el Fe reemplazan al Al en los sitios octaédricos (Deer *et al.* 1963). Las micas analizadas han sido clasificadas según su origen con el diagrama de Speer (1984); en éste (Fig. 3b), tanto las micas del granito porfírico fresco como las del granito muscovitizado se registran en el campo de las muscovitas tardío-magmáticas a post-magmáticas; a pesar que éste constituye un único campo indiferenciado, el enriquecimiento en Fe se manifiesta como post-magmático en la zona de muscovitización en el contacto granito porfírico-miarola.

Mineralogía de las fases accesorias: Se realizaron análisis por EDS. Los minerales accesorios son escasos, a excepción

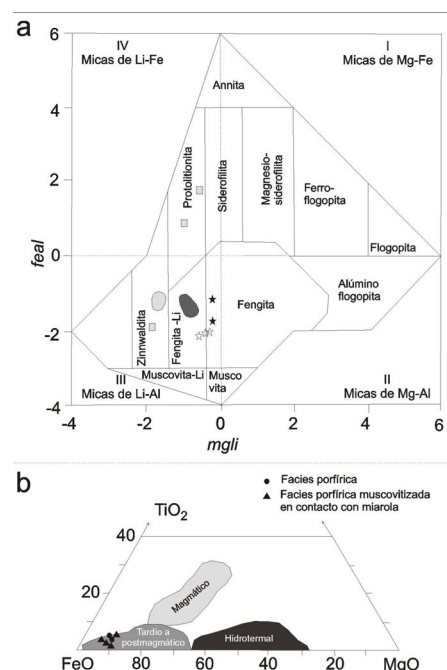


Figura 3. a) Valores microanalíticos (WDS) y campos composicionales de micas del plutón La Chinchilla registrados en el diagrama de micas dioctaédricas y trioctaédricas de Tischendorf (1997), $mgli = (Mg+Li)$ y $feal = (Fe+Ti+Mn+Al^{IV})$. Estrellas rellenas: facies porfírica de grano grueso (WP195), estrellas vacías: granito porfírico muscovitizado en borde externo de miarola, trinchera T4, WP160 (Bardelli 2014); área gris oscuro: facies equigranular miarolítica (Lira *et al.* 2015); área y cuadrados gris claro: facies no especificadas (Grosse *et al.* 2006; Grosse 2007); b) Relaciones Ti-Fe-Mg de las micas analizadas del plutón La Chinchilla en el esquema genético discriminador de Speer (1984).

de la flúorapatita con Mn, algo más abundante, descrita en la mayoría de las rocas analizadas.

Hematita: Como integrante de los óxidos de hierro asociados a muscovita y a cuarzo ahumado se identificó hematita con un contenido apreciable de Ti. La hematita presenta tamaño de grano variable, con hábito masivo de grano fino a crustiforme; se observa rellenando cavidades o como pátina sobre otros minerales. Morello y Aparicio González (2013) identificaron también magnetita y anatasa asociada a esta alteración ferruginosa. En su variedad especularita es común en cristales micáceos de varios milímetros incluidos en cuarzo ahumado miarolítico y también depositada en superficies y cavidades del granito alterado. Los agregados cristalinos de hematita especular incluidos en cuarzo ahumado se hallan íntimamente intercrecidos con carlosbarbosaíta, cuarzo secundario y otras fases no identificadas, que son cla-

CUADRO 1: Datos microanalíticos de micas.

% en peso	195_Mic 2	195_Mic 4	160_Mic 2	160_Mic 4	160_Mic 6
SiO ₂	43,75	46,06	45,91	45,31	46,06
TiO ₂	0,70	0,42	0,50	0,27	0,32
Al ₂ O ₃	26,15	28,06	29,09	29,61	29,68
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03
FeO	10,14	8,16	6,92	6,95	6,56
MnO	0,70	0,54	0,46	0,51	0,44
MgO	0,88	0,86	0,75	0,61	0,44
CaO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Na ₂ O	0,36	0,24	0,17	0,31	0,13
K ₂ O	10,51	10,76	11,54	11,58	11,40
Li ₂ O	0,74	0,75	0,84	0,99	1,24
F	2,96	2,52	1,58	1,56	1,52
Cl	0,02	0,01	0,02	0,08	0,01
Total	96,92	98,40	97,81	97,78	97,83
O=F	1,25	1,06	0,66	0,66	0,64
O=Cl	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Total	95,67	97,33	97,14	97,11	97,19
Si IV	6,214	6,338	6,336	6,265	6,322
Al IV	1,786	1,662	1,664	1,735	1,678
Ti	0,075	0,043	0,052	0,028	0,033
Al VI	2,590	2,887	3,066	3,089	3,122
Mg	0,186	0,176	0,155	0,125	0,089
Mn	0,084	0,063	0,054	0,059	0,051
Fe	1,205	0,939	0,798	0,803	0,753
Cr	0,002	0,000	0,003	0,002	0,003
Li	0,423	0,417	0,466	0,549	0,687
Ca	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000
Na	0,099	0,063	0,045	0,084	0,035
K	1,904	1,888	2,031	2,041	1,996
Fe/(Fe+Mg)	0,92	0,90	0,90	0,92	0,94

Distribución catiónica sobre la base de 22,5 (O,F,Cl). Todo el hierro expresado como Fe²⁺. Li₂O calculado en base a la ecuación propuesta por Tischendorf (1999) a partir del contenido en MgO. 195: granito porfírico de matriz gruesa, 160: granito porfírico muscovitizado en zona de contacto con miarola.

ramente el producto de reemplazo de cristales prismáticos no identificados (¿grupo de la columbita?) que han cristalizado en la zona de contacto del cuarzo ahumado miarolítico y el granito encajonante.

Cheralita: Se presenta en forma anhedral con un tamaño de grano de ~50 µm, asociada a cuarzo ahumado (Fig. 4). Por EDS se ha detectado la presencia de vanadio.

Fergusonita-(Y): El mineral se presenta de forma anhedral, de tamaño de grano de ~15 µm. Se encuentra como inclusión dentro de cuarzo ahumado y asociado a otras inclusiones como flúorapatita. La fergusonita contiene Y, Ta, Ti, W y Mn

(EDS, Fig. 4). Si bien la fergusonita-(Y) fue encontrada solamente en la alteración muscovítica, su presencia se vincula a la asociación de minerales accesorios de elementos HFS observados en el granito porfírico micromiarolítico.

Balance de masas. El protolito (muestra WP 195, cuadro 2) es un granito de color gris claro a rosado, de textura holocristalina inequigranular porfírica de matriz gruesa. Presenta fenocristales de feldespato potásico fisurados y levemente argilitizados; sus principales constituyentes minerales son: cuarzo, microclino, plagioclasa y muscovita y los accesorios circón,

monacita y minerales opacos. La alterita (muestra WP 160, cuadro 2) representa la zona de alteración del contacto granito-miarola en zona de falla; presenta color pardo rojizo, en partes negruzca, es extremadamente porosa y deleznable, su textura es holocristalina equigranular media a fina, en partes granítica relicta. Los minerales principales son cuarzo y muscovita con circón y apatita accesorios; los minerales de alteración son cuarzo, muscovita (fengita), cuarzo (calcedonia botroidal y jaseroide), carlosbarbosaíta, hematita, hollandita, coronadita, óxi-hidróxidos de hierro no identificados y yeso.

La utilización del método de Grant (1986) permitió constatar la inmovilidad del silicio en el sistema por lo que este elemento fue utilizado en la aplicación del balance de masas según Gresens (1967), deduciendo un factor volumétrico de 1,05 (= 5 %) durante las reacciones de reemplazo.

Los resultados del balance de masas (Fig. 5a) y las evidencias petrográficas señalan que la pérdida de Al₂O₃ se debería a la destrucción casi total de microclino y plagioclasa, que en el mismo sentido lo reflejan la pérdida de CaO, Na₂O y K₂O; la desaparición del microclino también es sugerida por una pérdida de Rb. La ganancia de Fe, Mn y Mg estaría asociada a la abundante presencia de óxidos tales como hematita, goethita y hollandita, y a la abundancia de micas pardas (muscovitas fengíticas). El considerable incremento del contenido de Be (de 47 ppm a 1677 ppm), podría indicar la presencia de berilo, que aunque no fuera observado aquí, es común en otros sectores del granito micromiarolítico. El aumento del Bi (de 3,1 ppm a 496 ppm) es consecuencia de la presencia directa de carbonatos y vanadatos de Bi, probablemente derivados de la oxidación y reemplazo *in situ* de bismutinita localizada en contacto con el núcleo de cuarzo ahumado de la miarola mayor. Cabe aclarar que el enriquecimiento de la mayoría de los elementos traza, ETRL, Be y Bi, se debería a un efecto concentrador de dichos elementos por los procesos de silicificación-muscovitización a partir de sectores del protolito porfírico portadores de micromiarolas (evidenciado por relictos de cristales mayores de flúorapatita), y también de aportes al encajonante derivados de la miarola mayor.

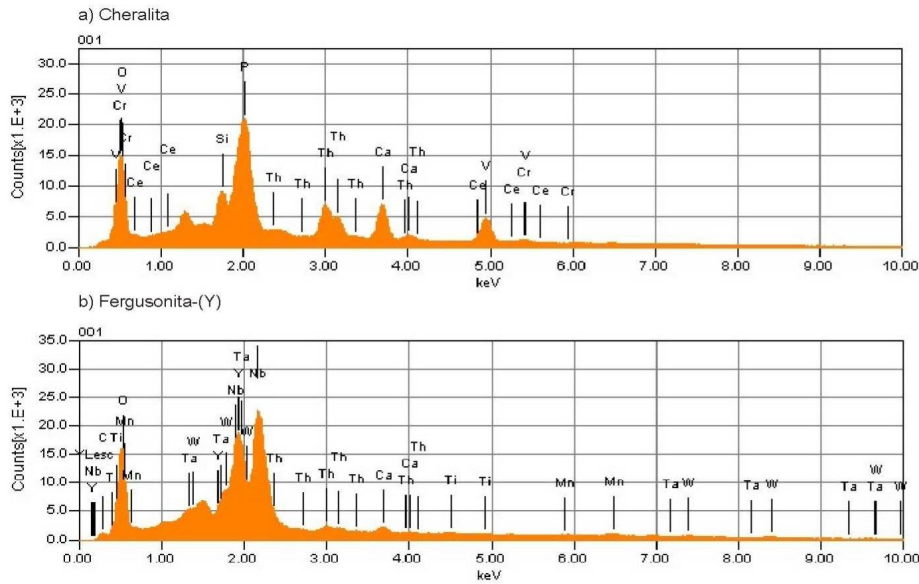


Figura 4. Espectros composicionales de energía dispersiva de rayos X (EDS) de minerales accesorios [cheralita y fergusonita-(Y)] de la facies porfírica muscovitizada (fengita a fengita litífera), en contacto con borde externo de miarola del plutón La Chinchilla (trincheras T4). La cheralita es vanadinífera.

Los incrementos de Ba (de 75 ppm a 125 ppm) y de Pb (de 34 ppm a 252 ppm) estarían asociados a minerales del grupo del criptomelano (hollandita y coronadita, respectivamente); el origen del Pb sería probablemente radiogénico derivado de la transformación de algunos de los óxidos de Nb-Ta primarios. El aumento de U, Nb, y Ta estaría vinculado a la formación de carlosbarbosaíta favorablemente concentrada por procesos meteóricos en el granito tectonizado.

Episienitización

En el plutón La Chinchilla afloran dos áreas afectadas por episienitización (Fig. 1b). Las episienitas forman cuerpos de poco desarrollo, de morfología irregular, que no superan los 50 metros de extensión por pocos metros de ancho. Los sectores centrales de los cuerpos se manifiestan empobrecidos o desprovistos de cuarzo, mientras las zonas periféricas exhiben concentración de cuarzo secundario en forma de parches penetrativos y venillas. **Petrografía:** Es una roca de textura granítica porosa de color gris blanquecino, con muy bajo o nulo contenido de cuarzo y fengita y alto contenido de microclino y plagioclasa albitica en comparación con el granito protolítico (WP 191, cuadro 2); en las cavidades generadas por disolución del cuarzo han cristalizado microcli-

no y albita de neoformación que rematan en cristales idiomórficos hacia el centro de las cavidades. Presenta textura holocristalina equigranular de grano medio. El microclino es anhedral, grueso a muy grueso, pertítico, con característica macla en enrejado y de dos individuos; otra generación tardía de microclino subhedral a euhedral, con menor grado de alteración argílica, remata con caras cristalinas hacia las cavidades a veces rellenas con cuarzo secundario. Existen tres generaciones de plagioclasa texturalmente diferenciables: Pl_1 es la dominante, subhedral de grano medio a grueso con característica macla polisintética, Pl_2 es de similares características que Pl_1 , pero de menor tamaño que ha cristalizado en contactos intergranulares, reemplazando tanto a Pl_1 como al microclino, Pl_3 es de grano fino y aparece en cristales anhedrales como parches de reemplazo dentro de los cristales de microclino. La muscovita es de color pardo con leve pleocroísmo e incluye abundantes minerales opacos con halos pleocroicos en los clivajes. La sericita tapiza cavidades y reemplaza a Pl_1 ; el término “sericita” (Parry *et al.* 1984) se usa en este trabajo (*idem* para greisenización) para definir un conjunto de minerales producto de alteración hidrotermal de grano fino que incluye a muscovita y podría incluir también muscovita fengítica, illita y algún otro filosilica-

CUADRO 2: Análisis químicos de roca total.

% en peso	Muestras		
	WP 195	WP 160	WP 191
SiO ₂	73,60	72,29	64,52
Al ₂ O ₃	12,96	11,78	18,56
Fe ₂ O ₃ (T)	1,68	4,94	0,41
MnO	0,07	0,26	0,05
MgO	0,09	0,50	0,05
CaO	0,83	0,42	0,19
Na ₂ O	3,69	1,32	4,44
K ₂ O	4,70	3,16	9,47
TiO ₂	0,09	0,11	0,06
P ₂ O ₅	0,08	0,12	0,07
F	0,35	0,25	<0,01
PPC	0,95	3,36	0,64
Total	97,79	98,26	98,44
ppm			
Sc	4	22	<1
Be	47	1677	10
V	10	200	24
Cr	<20	<20	<20
Co	<1	<2	<1
Ni	<20	<20	<20
Cu	<10	220	<10
Zn	40	640	<30
Ga	27	34	27
Ge	5	8	6
As	<5	16	<5
Rb	667	595	917
Sr	28	56	33
Y	69	82	85
Zr	107	191	103
Nb	45	1000	78
Mo	<2	3	<2
Ag	<0,5	3,6	<0,5
In	0,2	0,6	0,2
Sn	55	130	7
Sb	0,5	0,6	0,5
Cs	24,3	54,6	22,2
Ba	75	125	185
La	24,3	37,2	24,3
Ce	57	91,7	61,7
Pr	6,92	10,3	7,38
Nd	26,9	41,4	29,2
Sm	7,6	12,6	9,2
Eu	0,33	0,54	0,28
Gd	7,4	10,5	8,9
Tb	1,6	2,1	2
Dy	10,6	12,9	13,6
Ho	2,2	2,5	2,9
Er	6,6	7,7	8,6
Tm	1,13	1,55	1,58
Yb	8,2	12,3	11,4
Lu	1,26	2,08	1,79
Hf	4,4	7,6	4,7
Ta	15,5	278	115
W	11	321	17
Tl	4	3,8	6,5
Pb	34	252	144
Bi	3,1	496	5,5
Th	33,6	49,8	29,4
U	21	>1000	342

WP195= granito porfírico de matriz gruesa, WP160= granito porfírico muscovitizado en zona de contacto con miarola, WP191= episienita feldespática. Los límites de detección fueron los siguientes: 0,01 % en peso para los óxidos mayoritarios y minoritarios. Para elementos traza (en ppm): 0,05 para Pr, Eu y Tm; 0,04 para Lu; 0,1 ppm para La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Ta, Ti, Th, U; 0,2 para In y Hf; 0,4 para Bi; 0,5 para Ag, Sb y Cs; 1 para Sc, Be, Co, Ga, Ge, Nb, Sn, W, Pb; 2 para Rb, Sr, Y y Mo; 3 para Ba; 4 para Zr; 5 para V y As; 10 para Cu; 20 para Cr y Ni, y 30 para Zn. < 20 o >1000: menor o mayor que el límite de detección instrumental.

to hidratado. La composición modal de la episienita es: 54 % de microclino, 36 % de albita, 5 % de sericita que rellena poros, 2 % de muscovita, 1,5 % de cuarzo y 1,5 % de espacios vacíos. La roca se encuentra surcada por fracturas y diaclasas en las que se ha depositado uranofano (Morello 2009; Colombo 2014, com. pers.) y ocasionales óxidos de manganeso. La episienita presenta alteración argílica sobrepuesta que afecta a los feldespatos alcalinos de neoformación.

Balance de masas: Los cálculos fueron efectuados según Gresens (1967) en cuya aplicación se consideró inmóvil al Hf, con $F_v = 0,99$, y Grant (1986), calculados a partir del granito porfírico de matriz gruesa como protolito. Solo se presentan los gráficos de Grant (1986), que para una mejor lectura e interpretación se subdividieron en tres partes que muestran la variación de los elementos mayoritarios, elementos traza y elementos de las tierras raras e itrio (Fig. 5b).

La pérdida de cuarzo primario está evidenciada por el decrecimiento en el contenido de SiO_2 , que varía de ~73% en el protolito a 64% en peso en las episienitas. El enriquecimiento de Al_2O_3 responde al incremento modal de microclino, albita y subordinadamente de sericita. La reducción drástica del contenido de Fe_2O_3 de 1,7% a 0,4% en peso del protolito a la episienita estaría reflejando la desintegración de los mafitos y la movilidad del hierro, fundamentalmente en la pérdida modal de fengita en la alterita (2%) con respecto al protolito (10%); por la misma desaparición de la muscovita fengítica, única fase portable de MgO , disminuye el escaso porcentaje de este óxido desde el protolito (0,09%) a la episienita (0,05%). El Na_2O aumenta ~16 % desde la roca protolítica (3,7%) al granitoide episienitizado (4,4%), lo que se debería a un incremento en la cantidad de albita, de 28% modal en el protolito, a un 36% en la episienita. En la zona episienitizada se registran valores de 9,5% de K_2O , mientras que el protolito solo suma 4,7%, asociado al crecimiento de microclino hidrotermal (de 36% en el protolito a 54% en la alterita) y algo también debido a la formación de sericita en las cavidades. La pérdida de CaO durante la episienitización representa el estadio de desanortitización de la plagioclasa primaria, reacción que in-

volucra la sustitución acoplada de Ca^{2+} y Al^{3+} por Na^+ y Si^{4+} , respectivamente (e.g., Merino 1995). El contenido de CaO , completamente asignado a anortita normativa teniendo en cuenta la escasez de apatita y originariamente bajo contenido de P en el leucogranito evolucionado, se reduce en ~78% (de 0,83% en la roca inalterada a 0,19% en la episienita). En cuanto a la interpretación del comportamiento de los elementos traza se destaca el comportamiento del Rb, U, Ba, Pb y Eu. El contenido de Rb aumenta con el aumento de la proporción de microclino y micas blancas en su capacidad de sustituir al K en la estruc-

tura de dichos silicatos. El empobrecimiento de Eu acompaña a la desanortitización de la plagioclasa. El enriquecimiento de U refleja la presencia de uranofano en fisuras y poros como producto de alteración supergénica de las fases minerales accesorias descritas para el granito fresco. Se infiere que el aumento de Ba y Pb estaría relacionado con la presencia común de óxidos de Mn, aunque las especies no fueron identificadas. Al menos parte del Pb primario podría provenir del decaimiento radiactivo del U durante la alteración hidrotermal de algunos accesorios primarios del granito (por ej., oxiuranopirocloro, Lumpkin

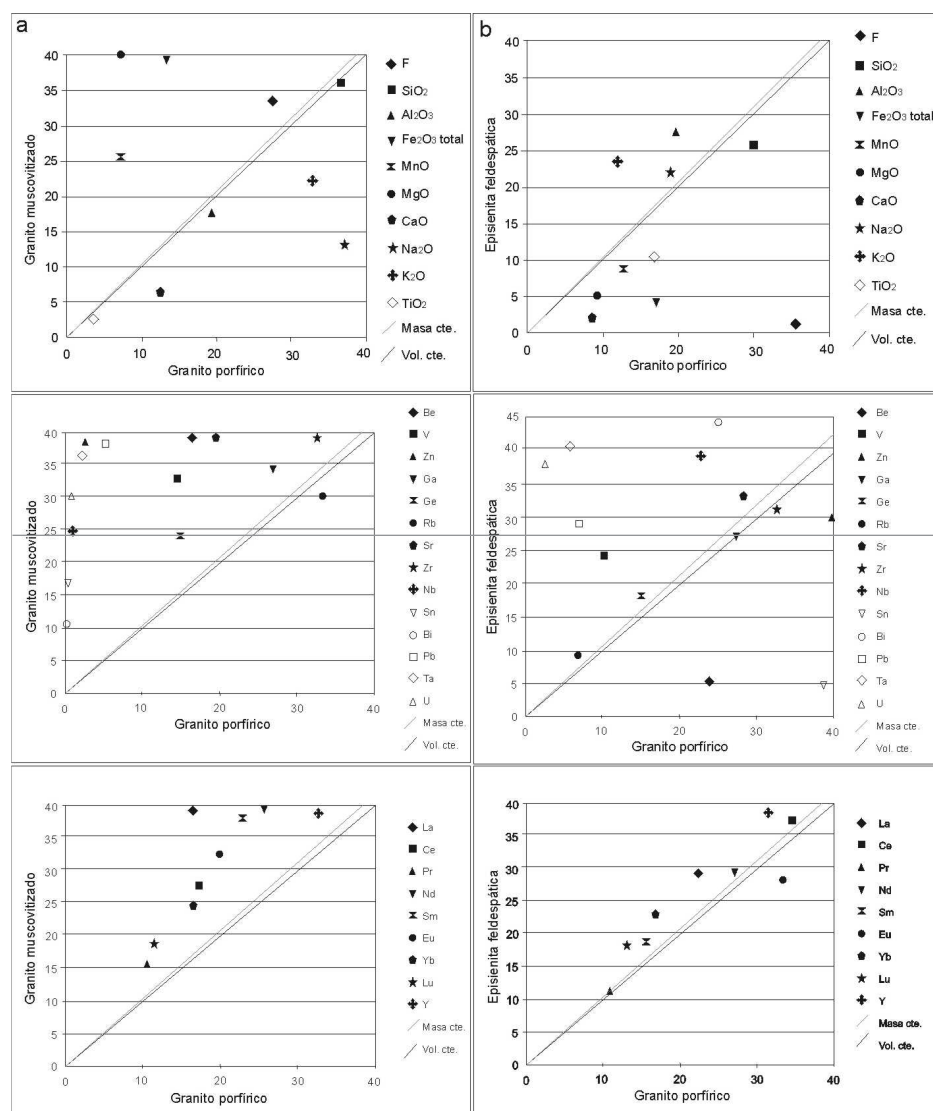


Figura 5. Diagramas de variación protolito vs. alterita según el método de Grant (1986). Se seleccionaron para el gráfico los elementos más representativos del sistema alterado; gráfico superior: elementos mayoritarios y minoritarios, gráfico intermedio: elementos de las tierras raras, gráfico inferior: otros elementos traza litófilos. a-Granito porfírico (muestra WP195) vs. granito muscovitizado en borde externo de miarola en zona de falla (muestra WP160, trinchera T4). b- Granito porfírico (muestra WP195) vs. episienita feldespática (muestra WP191).

y Ewing 1995), hecho que también es sugerido por la presencia de amazonita en los diferenciados miarolíticos NYF (Lira *et al.* 2015) y de galena en los clivajes de algunas micas (Cuney 2013, com. pers.).

Greisenización

La greisenización del granito La Chinchilla se manifiesta como intercrecimientos de cuarzo-sericita con notables tonalidades verdoso-amarillentas; su origen no guarda relación con las venas de cuarzo ahumado con hastiales muscovitizados. La greisenización está acompañada de venas de cuarzo alojadas en fracturas que representan los canales centrales de circulación fluida. Son comparables en sus características geológicas, petrográficas y mineralógicas distintivas con los greisens de cuarzo-muscovita ($\pm$ fluorita) del batolito de Achala (Lira *et al.* 1996). Éstas poseen espesores variables, desde milimétricas hasta decimétricas. Este tipo de fracturas son muy abundantes y fueron descritas en perforaciones y trincheras, no sólo sobre el granito La Chinchilla, sino también en su encajonante, el granito Huaco. La densidad y frecuencia de las fracturas rellenas de cuarzo reflejan la intensidad de la alteración sericitica. Es común en la zona central de muchas venas la formación de cristales de cuarzo trigonal de hasta 3 cm de largo llegando a organizarse con textura en peine; los greisens de cuarzo-muscovita se presentan como la alteración de mayor difusión areal, con neto control estructural.

Petrografía: En el proceso de greisenización existe un reemplazo total de los minerales primarios de la roca por cuarzo y elevados porcentajes de sericita. El cuarzo es subhedral a euhedral y desarrolla caras cristalinas hacia las cavidades de la roca alterada. Los pulsos de crecimiento de los cristales de cuarzo idiomorfos quedan registrados a través de sucesivas bandas de inclusiones fluidas primarias, paralelas a los bordes cristalinos.

La plagioclasa se transforma de manera centrífuga en sericita o sericita+cuarzo, siendo los núcleos de las mismas los primeros en ser reemplazados. Cuando la intensidad del proceso es mayor, toda la plagioclasa es reemplazada, sucedida por el inicio de alteración del feldespato potásico y la muscovita, en orden sucesivo. Cuando el proceso de sericitización alcanza la

máxima intensidad, el cuarzo producto del mismo greisen también es gradualmente reemplazado por sericita. Alejado de los canales de mayor circulación fluida, la intensidad de alteración es débil y la sericita solo rellena fisuras sin reemplazo penetrativo lateral. *A posteriori* a la greisenización del granito se ha sobreimpuesto alteración arcillosa, probablemente rica en illita y en algunas de las especies que Parry *et al.* (1984), incluyen bajo el término sericita (*i.e.*, esmectita, caolinita y filosilicatos hidratados).

Contenido de flúor en el granito y tipologías de fluorita de La Chinchilla

Contenido de flúor: La facies porfírica gruesa de La Chinchilla está enriquecida en F (0,35 % en peso), valor que decrece en las áreas alteradas hasta por debajo del límite de detección instrumental en las zonas episienitizadas (< 0,01%, cuadro 2). Este contenido inicial elevado se ve reflejado en el contenido de F en fengitas (1,5 hasta ~ 3 % en peso), en la presencia de flúorapatita y de fluorita desde el estadio magmático hasta el hidrotermal.

Fluorita: Se han identificado cuatro tipologías de fluorita en la Chinchilla: 1- Fluorita intersticial en granos anhedral y euhedral (< 1mm) asociados a fengita en la facies equigranular (hasta 1 %, Grosse *et al.* 2009), 2- Fluorita violácea en agregados cristalinos de hasta 3 cm asociado al cuarzo ahumado de núcleo de miarola en facies porfírica (*i.e.*, trinchera T4), 3- Fluorita incolora a débilmente violácea en las cavidades miarolíticas de la facies equigranular en contacto con cuarzo ahumado y muscovita fengítica (Lira *et al.* 2015), igual al tipo 2 pero en facies equigranular, 4- Venillas alojadas en estructuras frágiles en profundidad.

Las venillas del tipo 4 se han reconocido en testigos de perforación. Si bien la mayoría de las estructuras frágiles que se observan en el granito son subverticales, las venas de fluorita han ocupado planos subhorizontales u oblicuos. No se han podido establecer vínculos témporo-espaciales entre la formación de las venillas de fluorita y los demás procesos de alteración, aunque la precipitación de fluorita se ha interpretado como posterior a los procesos de silicificación-muscovitización,

episienitización y greisenización. Se trata de venas de fluorita de unos 3 a 5 mm de espesor que representan dos pulsos hidrotermales diferentes: en sección delgada se observó la existencia de un primer evento de fluorita euhedral depositada en las paredes de las venas; un segundo evento de fluorita ocurre en agregados anhedral y de menor granometría intercrecida con muscovita-sericita-arcillas (¿illita?).

Zonas de falla y brechas

En algunas zonas de falla se han formado brechas luego cementadas por calcita hidrotermal. El ejemplo más conspicuo en La Chinchilla se halla en la cavidad miarolítica (trinchera T4), descrita previamente. Posterior a un evento de deformación frágil que produjo brechamiento local en la miarola y en el encajonante porfírico, se produjo deposición de calcita, cuyo resultado es una brecha que posee restos de otra brecha de cuarzo en sus paredes o como clastos en la nueva matriz de calcita. La existencia de venas y venillas de cuarzo ahumado que se muestran escindidas del núcleo masivo de la miarola hacia el encajonante, sugieren que la etapa tardío-magmática de cristalización de esta miarola en particular, fue sintectónica con la deformación. Existen dos tipos de matriz carbonática: una espática y otra de grano fino; las relaciones de inclusión y corte sugieren que la calcita de grano fino es posterior a la calcita espática.

Existe alteración argílica supergénica generalizada en el granito, de mayor intensidad en las zonas con mayor densidad de fracturas. El evento más tardío registrado es un episodio de fracturación frágil relacionado con la generación de brechas matriz sostenida, luego rellenas o tapizadas con óxidos de Mn, Ba y Pb (hollandita y/o coronadita), y/u óxidos de hierro mineralógicamente no identificados y arcillas. Tanto el granito inalterado como el meteorizado albergan en algunas diaclasas subhorizontales, precipitados tardíos de sílice botroidal con inclusiones de minerales opacos y uranofano (determinado a través de DRX, Colombo 2014, com. pers.).

Mineralización supergénica

En el granito La Chinchilla los efectos de hidrólisis e hidratación meteóricos se ha-

llan superpuestos con variable grado de intensidad a las paragénesis generadas por los procesos precedentes de mayor temperatura; estos se observan aleatoriamente distribuidos en las facies frescas e hidrotermalmente alteradas del granito. Además de minerales de las arcillas y óxidos de hierro, se encuentran los siguientes minerales de origen supergénico.

Carlosbarbosaita $[(\text{UO}_2)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$:

Aparece como fase accesoria secundaria diseminada dentro del granito porfírico inalterado (i.e., muestra WP195), pero anómalamente concentrada en la zona alterada en el contacto del granito porfírico micromiarolítico con la miarola de dimensiones métricas y su contacto granítico fengitizado (T4); ocurre en contactos intergranulares, fracturas y/o cavidades en agregados de finas fibras. En el granito inalterado los agregados cristalinos no sobrepasan los 100 μm , mientras que en ciertos sectores de la trinchera T4 en zona de falla las costras o parches cristalinos discontinuos alcanzan varios centímetros. Microscópicamente el mineral presenta color amarillo pálido a crema, es levemente pleocroico de amarillo a amarillo verdoso. Análisis por EDS (Fig. 6) muestran composiciones similares a las presentadas por Atencio *et al.* (2012). Las detalladas descripciones de Morello (2013 a y b) para la carlosbarbosaita de la misma labor T4 concuerdan con nuestras observaciones. Morello (2013 a) y Morello y Aparicio González (2013) describen por primera vez este mineral para el granito La Chinchilla citándolo inicialmente como “mineral de U-Nb-Ta”, posteriormente identificado como carlosbarbosaita (Morello 2013 b) y lo relacionan con la meteorización de minerales del grupo de la columbita-tantalita o del supergrupo del pirocloro de probables pegmatitas del granito. Los análisis efectuados por EDS en este trabajo han permitido vincular fehacientemente la existencia de carlosbarbosaita como producto de alteración de algunos minerales accesorios primarios del granito, en particular del oxiuranopirocloro. En el caso de la labor T4 la zona de contacto entre el núcleo de cuarzo ahumado de la miarola mayor y la zona feldespática lixiviada-silicificada muestra cristales tabulares de 0,5 a 1 cm de largo por $>0,5 <1,5$ mm de espesor conformados por un agregado

policristalino de tablillas de hematita especular intercrecidas con cuarzo de grano fino, fases no identificadas y concentraciones altas de carlosbarbosaita indígena; el conjunto representa un agregado pseudomórfico de varias especies que selectivamente han reemplazado a otra especie (o especies intercrecidas) no identificada(s) portadora(s) de Fe-Nb-Ta-U de hábito tabular (Fig. 7).

Hollandita: Se presenta como pátinas o en pequeños cristales de hábito fibroso en cavidades, poros o fisuras. Fue determinado por DRX y corroborado por EDS (Fig. 6), cuyo espectro composicional señala además Pb. Se trata de un mineral descrito en varias facies dentro del granito La Chinchilla, siempre como tapiz o relleno de poros y fisuras. Su formación no guarda relación genética con ningún tipo de alteración hidrotermal en particular. También se lo observa como matriz o cemento de diferentes tipos de brechas pero en volúmenes despreciables. Entre láminas de zinnwaldita de sectores alterados friables del granito, Morello (2013 a y b) y Morello y Aparicio González (2013) citan la presencia de coronadita.

Bismutita, clinobisvanita y pucherita: Este carbonato y vanadatos de bismuto, respectivamente (cuadro 3), se han generado

como productos de oxidación in situ en la zona de contacto entre el núcleo de cuarzo ahumado y la zona feldespática lixiviada; se presentan en íntima asociación con hematita especular, y con hábito microcristalino pulverulento sobre abundante muscovita fengítica en la zona de contacto granito porfírico - miarola. En ambas ocurrencias texturales se interpretan originados por alteración de bismutinita, aunque no se encontraron relictos del sulfuro; la presencia de bismutinita y algunos de sus productos de oxidación en pegmatitas de las clases elementos raros y miarolítica, familia NYF, ha sido bien documentada mundialmente (e.g., Ércit 2005) y en otras pegmatitas de Argentina (e.g., Colombo y Lira 2006, Roquet *et al.* 2011, Colombo *et al.* 2011, Lira *et al.* 2012).

Otro indicio de la disponibilidad de vanadio en las soluciones hidrotermales lo constituye la composición química de la cheralita, mineral accesorio de la facies porfírica identificado en la zona de alteración de la trinchera T4; en este sector el granito porfírico muscovitizado (WP160) refleja un contenido de V en roca total de 200 ppm (cuadro 2). Se interpreta que probablemente la cheralita incorporó V durante su etapa de metamictización, por analogía con la “brabantita” (término desacreditado,

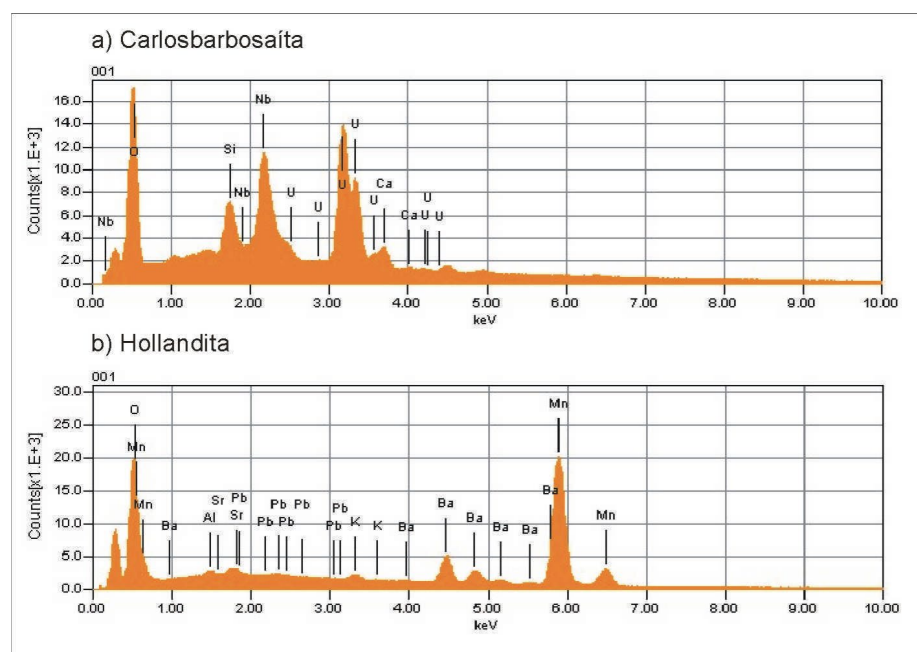


Figura 6. Espectros composicionales de energía dispersiva de rayos X (EDS) de minerales supergénicos presentes en las facies graníticas, dominantes en la zona de falla de la facies porfírica gruesa en contacto con miarola (trinchera T4).

fase del sistema cheralita-monacita-huttonita, Linthout 2007) de Rožmitál, República Checa (Goliáš 2001).

DISCUSIÓN

Uranio: fases primarias y redistribución secundaria

El particular interés sobre los sistemas de alteración postmagmáticos que afectaron al granito La Chinchilla tuvo como finalidad investigar el posible accionar de procesos secundarios en la redistribución y concentración de uranio a partir de fases accesorias primarias. El uranio fue incorporado en las facies más evolucionadas del granito La Chinchilla por procesos de diferenciación magmática (Salvatore *et al.* 2013). En el mismo sentido evolutivo, el hecho que la mayor parte de los minerales accesorios ricos en elementos de alto potencial iónico se encuentren incluidos en fengita y/o cuarzo ahumado indica que aún dentro de una misma facies, estas especies se han separado del fundido en los últimos estadios del fraccionamiento magmático. Las únicas fases primarias portadoras de uranio detectable por microsonda electrónica identificadas hasta el presente pertenecen al supergrupo del pirocloro: oxiuranopirocloro determinado por EDS, presente como accesorio granítico primario intercrecido con columbita-(Fe) en la facies porfírica inalterada y oxicalciopirocloro (800 a 1900 ppm de UO_2), analizado por WDS encontrado como inclusiones visibles a ojo desnudo junto a casiterita en cristales de amazonita de pegmatitas miarolíticas NYF diferenciadas de la facies equigranular (Lira *et al.* 2015; Lira 2015, com. pers.). La torianita identificada por Cuney (2013, com. pers.) alojada en clivajes de "biotita" carece de uranio a pesar de conformar una serie con la uraninita.

La presencia de carlosbarbosaíta, descrita como producto de alteración de minerales del grupo de la columbo-tantalita o del supergrupo del pirocloro de supuestas pegmatitas del granito (Morello 2013 a y b; Morello y Aparicio González 2013), está asociada a la alteración de oxiuranopirocloro y columbita-(Fe) tardío-magmáticos, encontrándose la carlosbarbosaíta como un mineral secundario en la facies porfírica inalterada (Bardelli 2014). Este mineral no

CUADRO 3: Espaciados reticulares e intensidades relativas de difractogramas de polvo de vanadatos y carbonato de bismuto de la trinchera T4.

Pucherita		Clinobisvanita		Bismutita	
d(Å)	IR (%)	d(Å)	IR (%)	d(Å)	IR (%)
5,9704	28	4,7264	13	6,7881	75
4,6422	18	4,6698	17	3,7153	34
3,9768	22	3,0818	100	3,4008	43
3,4996	56	2,9211	47	2,9436	100
3,1376	2,5	2,5865	9	2,7359	47,5
2,9978	100	2,5510	11	2,6830	16
2,7026	56	2,2792	4	2,6328	9,5
2,6628	13	2,2510	10	2,5391	7
2,5249	12	2,1288	15	2,2746	26
2,4345	1	1,9811	7	2,1331	21
2,3127	13	1,9712	8	1,9355	23
2,2526	2	1,9368	15	1,8985	9,5
2,1683	12	1,9235	18	1,8628	5
2,1340	15	1,8133	7	1,7487	21
2,0315	4	1,7190	23	1,6849	8
2,0047	10,5	1,6403	3	1,6467	3
1,9926	18	1,5890	6	1,6147	20
1,9344	15	1,5718	8,5	1,5896	8,5
1,8718	7	1,5568	10	1,5480	4
1,8342	12	1,5409	8	1,5174	2
1,8176	2	1,4620	3,5	1,4715	5,5
1,7517	1,5	1,4152	2,5	1,4111	6
1,7045	4	1,3770	1	1,3685	5,5
1,6848	5	1,3504	2	1,3431	3,5
1,6610	6	1,2695	5	1,2946	3
1,6015	3	1,2451	4	1,2425	3,5
1,5931	7			1,2222	3
1,5666	11				
1,5553	18				
1,5468	14				
1,5025	6				
1,4909	8				
1,4609	1				
1,4443	2				
1,4128	4				
1,3753	1				
1,3524	2				
1,3311	1				
1,3075	2				
1,2887	3				
1,2538	1				
1,2250	1				
1,2163	3				

se ha encontrado hasta el momento ni en pegmatitas miarolíticas ni en la facies equigranular, aunque desestimar definitivamente su presencia es aún prematuro. Si bien estas pegmatitas contienen oxicalciopirocloro portador de uranio, la ausencia de carlosbarbosaíta refuerza la discusión siguiente sobre el origen supergénico de la carlosbarbosaíta que tiende a formarse en los sectores más intensamente alterados del granito.

Si bien la elevada concentración elemental de uranio en todas las facies y las bajas relaciones Th/U ($0,29 \leq \text{Th/U} \leq 1,6$) sugieren la probable presencia de uraninita como principal mineral portador de este elemento, hasta el momento no ha podido ser identificada de manera inequívoca. Salvatore *et al.* (2013) mencionan su probable existencia en microfisuras y límites de granos de fluorita púrpura, y en posibles relictos circulares con halos alterados

incluidos en plagioclasa. No obstante, su escasa representación se vincularía al tipo de magmatismo parental y a su evolución geoquímica. Todas las facies graníticas presentes se encuentran enriquecidas en potasio, el cual generalmente se correlaciona con enriquecimientos en torio, uranio y otros elementos incompatibles (e.g., Cuney y Kyser 2008). Además, la facies equigranular presenta una leve tendencia a la alcalinidad, hecho que se refleja en un mayor enriquecimiento de uranio (119 ppm U promedio, $n=18$) y relación Th/U muy baja (0,38) (Salvatore *et al.* 2013). En estos magmas calco-alcalinos ricos en potasio, cuando la relación Th/U del fundido decrece durante el fraccionamiento magmático, pueden cristalizar pequeñas cantidades de uraninita en sus representantes altamente fraccionados. Asimismo, si la relación Th/ETR del fundido es suficientemente elevada, el torio y el uranio pueden cristalizar juntos como torita, especie que puede incorporar hasta un 30 % en peso de UO_2 (Cuney y Kyser 2008). Si bien no se ha determinado torita, sí se ha identificado torianita en clivajes de "biotita" (Cuney 2013, com. pers.), aunque desprovista de uranio; esto indica que de encontrarse uraninita en equilibrio con minerales ricos en torio, ésta deberá estar enriquecida en este último elemento.

Por otra parte, debido a la alta movilidad del uranio, el uranofano habría migrado encontrándose actualmente en fracturas y rocas porosas, como ocurre en el cuerpo de episienita descripto; su precipitación fue favorecida muy probablemente por la mayor disponibilidad de sílice secundaria generada por desilicificación de la facies porfírica durante la episienitización (e.g., Langmuir 1978). La pobreza en fósforo del fundido La Chinchilla (Grosse *et al.* 2005, Grosse *et al.* 2006), reflejado en la escasa cantidad de apatita y la ausencia de otros fosfatos en los diferenciados miarolíticos, ha restringido la generación de fosfatos secundarios de uranilo del grupo de la autunita. Al mismo tiempo debería considerarse porqué el U^{+6} puesto en solución mediante la alteración de especies del supergrupo del pirocloro no participó de la formación de vanadatos de uranilo (e.g., carnotita y/o tyuyamunita) considerando la presencia de vanadio en el sistema, a partir de la determinación de vanadatos de bis-

muto (clinobisvanita y pucherita) y la alta efectividad precipitante del ión vanadato ($H_2VO_4^-$); la falta de suficientes elementos de juicio nos priva de explicar las condiciones geoquímicas que imposibilitaron la formación de vanadatos en la Chinchilla, aunque existen algunos elementos indicadores, como por ejemplo la abundancia de calcita y la existencia de bismutita en la zona brechada con alteración hidrotermal en la trinchera T4, que señalan alto contenido en iones carbonato, uno de los factores desfavorables para la generación de vanadatos de uranilo (e.g., Romberger 1984). En igual sentido, es posible que las concentraciones iónicas iniciales de U_2^{2+} no fueran tan altas como las requeridas para formar vanadatos de uranilo como la carnotita, considerando al mismo tiempo mayores concentraciones disponibles de bismuto en solución derivado de la alteración del sulfuro primario, que permitió formar no sólo vanadatos de bismuto sino también carbonatos (bismutita).

Carlosbarbosaíta: génesis y ocurrencia

Se interpreta que fluidos de origen meteórico afectaron al granito transformando la asociación primaria oxiuranopirocloro-columbita-(Fe) en carlosbarbosaíta; no se dispone aún de mayor evidencia para establecer una reacción de alteración precisa y balanceada. Es conocido que los miembros del supergrupo del pirocloro pueden alterarse por procesos hidrotermales de alta hasta baja temperatura o por meteorización, cambios normalmente favorecidos por el proceso de metamictización, transformándose en otras fases del supergrupo mediante la pérdida de algunos elementos y la incorporación de otros (fundamentalmente H_2O), a través de varios mecanismos de sustitución (e.g., Lumpkin y Ewing 1995 y referencias allí citadas, Wall *et al.* 1996, Nasraoui *et al.* 1999, Nasraoui y Bilal 2000, Geisler *et al.* 2004, Zaitsev *et al.* 2012). La carlosbarbosaíta tiene una ocurrencia aleatoria y diseminada, tal como los minerales primarios que le darían origen.

La presencia de carlosbarbosaíta como la fase secundaria de uranio dominante en La Chinchilla, si se exceptúan las ocurrencias esporádicas de uranofano en sectores silicificados, comparte algunas carac-

terísticas geológico-paragenéticas con un mineral supergénico descripto como "niobato de uranilo hidratado" presente en venas jasperoides de zonas de falla del granito El Erediya, Desierto Oriental de Egipto (Abd El-Naby 2008). Atencio *et al.* (2012) mencionan con el descubrimiento de la nueva especie carlosbarbosaíta que el hallazgo de Abd El-Naby (2008) se trate muy probablemente de carlosbarbosaíta al igual que los hallazgos anteriores de Arcidiácono y Bedlvy (1976) en el Cerro Blanco de Tanti, Córdoba, hecho también notado por Morello (2013 b) quien menciona otros hallazgos previos en Argentina. En las venas jasperoides del granito El Erediya, la carlosbarbosaíta se ha formado por la eliminación de Fe e hidratación durante la alteración supergénica de la especie oxi-petscheckita $[U_3^{4+}Fe_2^{3+}(Nb,-Ta)_6O_{24}]$ que se encuentra asociada a uranopirocloro. La petscheckita de las venas jasperoides hidrotermales de El Erediya se alteraron en un segundo estadio hidrotermal a uranopirocloro + oxi-petscheckita; durante este episodio las venas fueron sometidas a argilitización, disolución de sulfuros de hierro, formación de oxi-hidróxidos de hierro y corrosión de minerales primarios de uranio (i.e., petscheckita, Abd El-Naby 2008). El hecho que la carlosbarbosaíta de El Erediya se haya formado por reemplazo de los minerales progenitores o en íntimo contacto con éstos, como ocurre en las carlosbarbosaítas cristalizadas sobre columbitas pegmatíticas (i.e., Arcidiácono y Bedlvy 1976) y las encontradas en algunas pegmatitas de la familia Híbrida del distrito Punilla, por ejemplo, Cerro Blanco de Tanti, El Gigante y otras), sugieren baja solubilidad y escasa movilidad del niobio bajo determinadas condiciones. En el caso de La Chinchilla puede deducirse un comportamiento similar, dado que los hallazgos de carlosbarbosaíta diseminada en las facies graníticas meteorizadas se encuentran micrométrica a milimétrica-mente distanciados de los granos de oxiuranopirocloro y columbita-(Fe). En el caso particular de la trinchera T4, donde se encuentran las mayores concentraciones de carlosbarbosaíta hasta ahora reconocidas en La Chinchilla, estas se disponen como agregados de cristales costriformes sobre granito porfírico intensamente fracturado y argilitizado, lo cual permitiría interpretar

que los procesos hidrolíticos supergénicos fueron muy efectivos en la disolución de los minerales graníticos accesorios del supergrupo del pirocloro, movilizándose los compuestos solubles portadores de uranio, niobio y tantalio a mayores distancias de las fuentes primarias, muy posiblemente favorecidas por la elevada permeabilidad secundaria del granito triturado en zona con deformación frágil. Por otro lado, el hecho que en la zona externa del núcleo de cuarzo ahumado se encuentren agrupaciones de cristales prismáticos entrecruzados de hasta 1,5 cm de largo, selectivamente pseudomorfizados por agregados de hematita+cuarzo+carlosbarbosaíta (indígena)+fases no identificadas (Fig. 7), es fuertemente sugestivo de que los cristales reemplazados correspondan a otra especie portadora de niobio y uranio; si bien existen evidencias experimentales de reemplazos de pirocloros naturales por otros pirocloros por disolución y reprecipitación simultánea (*i.e.*, Geisler *et al.* 2005), el hábito prismático-tabular de los cristales reemplazados

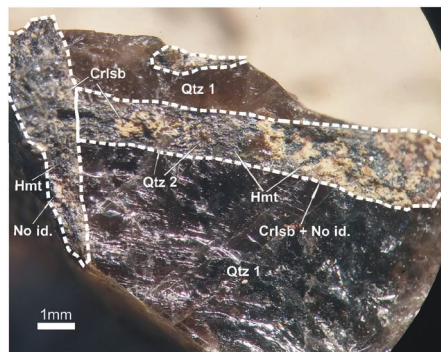
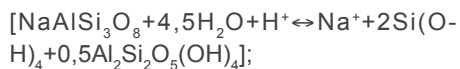


Figura 7. Fotomicrografía de cristales prismáticos tabulares de mineral no identificado (¿grupo de la columbita?) reemplazado pseudomórficamente por agregados de hematita especular (Hmt) + cuarzo (Qtz 2) + carlosbarbosaíta (CrIsb) + mineral no identificado de aspecto arcilloso (No id.). El mineral reemplazado se halla incluido en cuarzo ahumado (Qtz 1) en la zona externa del núcleo de cuarzo, hacia la zona feldespática y el granito porfírico encajonante.

en T4 excluiría a los minerales del supergrupo del pirocloro. Ello podría explicarse por dos vías: que se trate de otros óxidos portadores de niobio, tantalio y uranio, o que algún mineral del supergrupo del pirocloro haya reemplazado previamente a otro mineral miarolítico como ha ocurrido en miarolas de la facies equigranular (Lira *et al.* 2015, Lira 2015, com. pers.); a juz-

gar por el hábito del mineral reemplazado bien podría tratarse de algún miembro portador de uranio del grupo de la columbita.

Se conoce que durante la alteración postmagmática la cristalización de minerales de niobio se ve favorecida, probablemente porque las especies de niobio se movilizan en fluidos alcalinos cuya circulación a lo largo de fracturas, contactos y fallas pueden resultar en una considerable concentración local de este elemento (Möller 1989). En ambiente comparable al de la formación de la carlosbarbosaíta, la solubilidad de óxidos hidratados como $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ y $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ medidos en función del pH y a 25°C, fueron investigados por Deblonde *et al.* (2015), quienes determinaron que las solubilidades del Nb^{+5} y del Ta^{+5} aumentan con el pH, siendo el $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ menos soluble que el $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ en el intervalo de pH experimentado ($8 \leq pH \leq 12$); también observaron que el compuesto $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ se transforma lentamente en $Na_xH_8-xNb_6O_{19} \cdot nH_2O_{(s)}$ y luego en $Na_7HNb_6O_{19} \cdot 15H_2O_{(s)}$. En la labor T4 no se han observado evidencias mineralógicas (*i.e.*, minerales neoformados) que sustenten condiciones de pH alcalino durante la cristalización de carlosbarbosaíta en condiciones supergénicas, pero sí debe reconocerse que la fuerte hidrólisis de la albita granítica y el reemplazo total de los feldespatos de la zona intermedia de la miarola mayor deberían haber puesto abundante sodio en solución a través de la conocida reacción



mediante esta reacción hidrolítica también podrían explicarse la formación de abundante calcedonia secundaria que rellena cavidades y pseudomorfiza cristales de microclino perfitico y de minerales arcillosos en la trinchera T4. La precipitación de carlosbarbosaíta transportada (no indígena) ocurrió muy tardíamente depositándose sobre granito porfírico en sectores ricos en fengita, en los que son muy comunes los agregados de oxi-hidróxidos de Fe, óxidos de Mn, sílice secundaria y minerales de las arcillas derivados de la hidrólisis de los feldespatos graníticos. Deblonde *et al.* (2016) demostraron que reactivos portadores

de Ca (Cl-, OH-) son efectivos neutralizantes y precipitantes de las soluciones alcalinas portadoras de niobio y tantalio, aún en concentraciones bajas y en un amplio rango de pH. El ambiente en el que se ha depositado la carlosbarbosaíta es netamente oxidante, como lo prueban la oxidación completa de la bismutinita, la formación de óxidos de hierro ocráceos y la generación de abundante yeso microcristalino de distribución intersticial en la veta fracturada y en el granito encajonante alterado.

Tipología granítica y mineralización asociada

El granito La Chinchilla muestra una inevitable tendencia a la alcalinidad y ello se ve reflejado en la naturaleza de los minerales accesorios tardío-graníticos enriquecidos en elementos HFS. El fundido originario representaría un granito tipo-A caracterizado por su elevado contenido de F, Rb y Sn, bajo contenido de CaO, Ba, Sr y Eu y por ser portador de micas de Li-Fe; a esta caracterización químico-mineralógica se asocian típicamente mineralizaciones de Nb-Ta-(Sn). Esta tipología de mineralización lo distingue de las otras dos consideradas por Pollard (1989), es decir, los granitos alcalinos portadores de piroxenos y anfíboles alcalinos a los que se asocia mineralización de Nb, y los granitos de lepidolita-albита, a menudo portadores de topacio, enriquecidos en F y P, a los que se asocia mineralización de Ta-(Nb-Sn).

CONCLUSIONES

El granito inalterado de La Chinchilla contiene varias fases minerales accesorias tales como óxidos de Nb, Ta y U, y especies ricas en Zr; la asociación mineralógica gittinsita (o calciocatapleiita) - tantita - circón - monacita-(Ce) - ilmenita portadora de Nb - columbita-(Fe) y oxiuranopirocloro evidencia un estadio de evolución granítica altamente especializado. En la zona de contacto rica en muscovita fengítica entre el granito porfírico en zona de falla y una miarola excepcional por su tamaño en esta facies, se pudieron identificar cheralita (vanadinífera) y fergusonita-(Y). Texturalmente, las facies dominantes equigranular y porfírica corresponden

respectivamente a monzogranitos miarolíticos-pegmatíticos y micromiarolíticos, caracterizados por la presencia de una abundante fase fluida acuosa rica en flúor y pobre en fósforo, que en condiciones de emplazamiento somero a ≤ 2 kb generó abundantes cavidades miarolíticas desde microscópicas hasta métricas, con distintos grados de relleno y representativas de la transición fundido-fluido en los estadios tardío-magmático, pegmatítico e hidrotermal. Las concentraciones iniciales de F en el fundido permitieron incrementar las solubilidades de varios elementos HFS y la formación de minerales accesorios típicos de granitos A peraluminosos y otros típicos de granitoides A peralcalinos.

Todas las micas analizadas de La Chinchilla clasifican en el campo de Li-Al con tendencia evolutiva hacia el campo de Li-Fe. La composición de las micas tardío-graníticas de La Chinchilla reflejan una tendencia evolutiva desde la facies porfírica micromiarolítica hacia la equigranular miarolítica, con aumento del contenido de Li-Fe, de fengitas a fengitas litíferas con alto #Fe hacia zinnwaldita y protolitionita. Las micas analizadas de la zona de contacto entre el granito porfírico y una miarola mayor (zona de trinchera T4) son también fengitas y fengitas litíferas pero se alejan del tren evolutivo de las facies normales, empobreciéndose en hierro, hacia el campo de la muscovita.

El granito La Chinchilla fue afectado por sucesivos procesos de alteración post-magmática de los cuales el más temprano y de mayor temperatura fue la albitización deutérica. Los sectores episienitizados se hallan restringidos arealmente, limitados a cuerpos que no superan los 250 m² en la facies porfírica y son portadores de precipitados de uranofano asociados a sílice secundaria botroidal, alojados en fracturas y diaclasas. Posteriormente, controlado por estructuras, se ha sobreimpuesto un evento de greisenización cuarzo-muscovítico, depositación de fluorita hidrotermal en ocurrencias esporádicas y de poca intensidad en fracturas del granito porfírico y equigranular. Finalmente, en zonas localizadas afectadas por fallamiento han ocurrido procesos hidrotermales de baja temperatura y/o supergénicos que provocaron la destrucción de los feldespatos miarolíticos y su reemplazo por calcedo-

nia y jasperoides, la oxidación e hidratación de bismutinita miarolítica (formación de vanadatos y carbonato de bismuto) y de óxidos primarios tanto graníticos como posiblemente miarolíticos (formación de carlosbarbosaíta indígena y transportada), asociados con argilitización y formación de óxidos de hierro, de manganeso y precipitación final de yeso.

Los dos minerales “amarillos” de uranio reconocidos en La Chinchilla son carlosbarbosaíta y uranofano y las fuentes primarias que más han contribuido en sus génesis han sido el oxiuranopirocloro, accesorio común en las facies graníticas, y otro mineral portador de niobio y uranio aún no identificado (¿grupo de la columbita?) que se halla pseudomorfizado en la zona externa del núcleo de cuarzo ahumado miarolítico. La formación de uranofano restringida a la cristalización de sílice secundaria vinculada al proceso de episienitización es atribuida a eventos hidrotermales de desilicificación, mientras que el origen de la carlosbarbosaíta se debe a procesos de alteración supergénica favorecidos en casos particulares por la mayor permeabilidad secundaria generada en zonas de falla. La mayor concentración de uranio de La Chinchilla corresponde a la presencia de carlosbarbosaíta en una zona de falla que afectó a una pegmatita miarolítica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Subgerencia de la Regional Centro de la CNEA la autorización de publicación de información institucional inédita. F. Bardelli agradece a las autoridades de la CNEA el permiso para realizar su Trabajo Final de grado y al personal por su colaboración en las distintas etapas de su desarrollo. Agradecemos la colaboración de la Dra. Alina Guerreschi en los análisis con microsonda electrónica, al Dr. Fernando Colombo, geólogos Marco Biglia y Leonardo Scarlatta en la preparación de muestras y determinaciones por DRX. Finalmente reconocemos a los árbitros Dres. Pablo Alasino y Fernando Sardi quienes con su aporte lograron mejorar sustancialmente la calidad de esta contribución. Los gastos producidos por las distintas actividades de laboratorio fueron cubiertos con subsidios de la

Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (Res. 203/14) y del CONICET (PIP 112 201201 00298 CO).

REFERENCIAS

- Abd El-Naby, H.H. 2008. Genesis of secondary uranium minerals associated with jasperoid veins, El Erediya area, Eastern Desert, Egypt. *Mineralium Deposita* 43: 933-944.
- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Galindo, C., Casquet, C. y Saavedra, J. 2010. Andalusite and Na- and Li-rich cordierite in the La Costa pluton, Sierras Pampeanas, Argentina: Textural and chemical evidence for a magmatic origin. *International Journal of Earth Science* 99: 1051-1065.
- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Pankhurst, R.J., Galindo, C., Casquet, C., Rapela, C.W., Larrowere, M.A. y Fanning, C.M. 2012. Early Carboniferous sub- to mid-alkaline magmatism in the Eastern Sierras Pampeanas, NW Argentina: a record of crustal growth by the incorporation of mantle-derived material in an extensional setting. *Gondwana Research* 22: 992-1008.
- Arcidiácono, E.C. y Bedlivy, D. 1976. Datos preliminares sobre el hallazgo de un nuevo mineral de uranio, en Tanti (Prov. de Córdoba, R. Argentina). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 31: 232-234.
- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Gieré, R. y Kartashov, P.M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist* 48: 673-698.
- Atencio, D., Roberts, A.C., Cooper, M.A., Meneses Filho, L.A.D., Coutinho, J.M.V., Stirling, J.A.R., Venance, K.E., Ball, N.A., Moffatt, E., Chaves, M.L.S.C., Brandão, P.R.G. y Romano, A.W. 2012. Carlosbarbosaite, ideally $(\text{UO}_2)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new hydrated uranyl niobate mineral with tunnels from Jaguarauçu, Minas Gerais, Brazil: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine* 76: 75-90.
- Bardelli, F.M. 2014. Caracterización de los sistemas hidrotermales y su relación con la mineralización de uranio en el granito La Chinchilla, Sierra de Velasco, La Rioja. Trabajo Final, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 147 p., Córdoba.
- Caminos, R. 1979. Sierras Pampeanas Noroccidentales. Salta, Tucumán, Catamarca, La Rioja y San Juan. En: *Geología Regional*

- Argentina, Academia Nacional de Ciencias I: 225-291, Córdoba.
- Candela, P.A. 1997. A review of shallow, ore-related granites: textures, volatiles, and ore metals. *Journal of Petrology* 38: 1619-1633.
- Colombo, F. y Lira, R. 2006. Geología y mineralogía de algunas pegmatitas del borde oriental del distrito Punilla, Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61: 393-407.
- Colombo, F., Lira, R., Simmons, W. y Falster, A. 2011. The NYF-type miarolitic-rare earth elements pegmatites of the El Portezuelo granite, Papachacra (Catamarca, NW Argentina). *Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial* 14: 57-59.
- Cuney, M. y Kyser, K. 2008. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Series* 39, 257 p., Quebec.
- Dahlquist, J.A., Alasino, P.H., Eby, G.N., Galindo, C. y Casquet, C. 2010. Fault-controlled Carboniferous A-type magmatism in the proto-Andean foreland (Sierras Pampeanas, Argentina): geochemical constraints and petrogenesis. *Lithos* 115: 65-81.
- Dahlquist, J.A., Pankhurst, R.J., Gaschnig, R.M., Rapela, C.W., Casquet, C., Alasino, P.H., Galindo, C. y Baldo, E.G. 2013. Hf and Nd isotopes in Early Ordovician to Early Carboniferous granites as monitors of crustal growth in the Proto-Andean margin of Gondwana. *Gondwana Research* 23: 1671-1630.
- Deblonde, G.J-P., Chagnes, Bélair, S. y Cote, G. 2015. Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions. *Hydrometallurgy* 156: 99-106.
- Deblonde, G.J-P., Chagnes, A., Weigel, V. y Cote, G. 2016. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents. *Hydrometallurgy* 165 (Part 2): 345-350.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. 1963. *Rock forming Minerals* 3, Sheet silicates, 270 p., London.
- Ercit, T.S. 2005. REE-enriched granitic pegmatites. En Linnen, R.L. y Samson, I.M. (eds.), *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits*, Geological Association of Canada, GAC Short Course Notes 17: 175-199.
- Geisler, T., Berndt, J., Meyer, H.-W., Pollok, K. y Putnis, A. 2004. Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore: correspondence between nature and experiment. *Mineralogical Magazine* 68: 905-922.
- Geisler, T., Pöml, P., Stephan, T., Janssen, A. y Putnis, A. 2005. Experimental observation of an interface-controlled pseudomorphic replacement reaction in a natural crystalline pyrochlore. *American Mineralogist* 90: 1683-1687.
- Goliáš, V. 2001. Thorium Occurrences in the Czech Republic and their Mineralogy. En: Krbek, B. y Zeman, J. (eds.), *Uranium Deposits*, Czech Geological Survey: 53-56. Praga.
- Grant, J.A. 1986. The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology* 81: 1976-1982.
- Gresens, R.L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology* 2: 45-65.
- Grosse, P. 2007. Los granitos porfíricos y orbiculares del sector centro-oriental de la Sierra de Velasco: génesis y significación regional. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba (inédita), 285 p. Córdoba.
- Grosse, P. y Sardi, F.G. 2005. Geología de los granitos Huaco y Sanagasta, sector centro-oriental de la Sierra de Velasco, La Rioja. En: Aceñolaza, F.G., Aceñolaza, G., Hünicken M., Rossi, J.N. y Toselli, A.J. (eds.), *Símpoio Bodenbender, Serie Correlación Geológica* 19: 221-238, San Miguel de Tucumán.
- Grosse, P., Larrovere, M., De La Rosa, J.D. y Castro, A. 2005. Petrología y origen del stock La Chinchilla, Sierra de Velasco, La Rioja (Argentina). 16° Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 533-538, La Plata.
- Grosse, P., Rossi, J.N., Sardi, F.G. y Toselli, A. 2006. Química mineral de los granitos Sanagasta, Huaco y La Chinchilla, Sierra de Velasco, La Rioja, Argentina. VIII Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 381-388, Buenos Aires.
- Grosse, P., Söllner, F., Báez, M., Toselli, A., Rossi, J. y De La Rosa, J.D. 2009. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr-Nd isotopes. *International Journal of Earth Sciences* 98: 1001-1025.
- Langmuir, D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 547-569.
- Linhout, K. 2007. Tripartite division of the system $2\text{REEPO}_4\text{-CaTh(PO}_4)_2\text{-2ThSiO}_4$. Discreditation of brabanite, and recognition of che-ralite as the name for members dominated by $\text{CaTh(PO}_4)_2$. *The Canadian Mineralogist* 45: 503-508.
- Lira, R., Galliski, M.A., Bernard, F. y Roquet, M.B. 2012. The intragranitic Potrerillos NYF pegmatites and their A-type host granites of the Las Chacras-Potrerillos batholith, Sierra de San Luis, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 50: 1729-1750.
- Lira, R., Parra, F., Bardelli, F.M., Galliski, M.Á. y Scarlatta, L.R. 2015. Amazonite from miarolitic NYF-pegmatites and primary accessory minerals of the A-type La Chinchilla granite, Sierra de Velasco, La Rioja province, Argentina. 7th International Symposium on Granitic Pegmatites, PEG 2015: 40-41. Książ.
- Lira, R., Ripley, E.M. y Españañ, A.I. 1996. Meteoric water induced selvage-style greisen alteration in the Achala Batholith, Central Argentina. *Chemical Geology* 133: 261-277.
- Lumpkin, G.R. y Ewing, R.C. 1995. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup. *American Mineralogist* 80: 732-743.
- Macchioli Grande, M., Alasino, P.H., Rocher, S., Larrovere, M.A. y Dahlquist, J.A. 2015. Asymmetric textural and structural patterns of a granitic body emplaced at shallow levels: The La Chinchilla pluton, northwestern Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 64: 58-68.
- Merino, E. 1995. Comment on "Geochemistry of tectonically expelled fluids from the northern Coast ranges, Rumsey Hills, California, USA". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1871-1872.
- Möller, P. 1989. REE(Y), Nb, and Ta enrichment in pegmatites and carbonatite-alkalic rock complexes. En: Möller, P., Černý, P. y Saupe, F. (eds.) *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. Springer, 103-144, Berlin, Heidelberg.
- Morello, O. 2009. Estudio mineralógico de muestras de Cateos "El Gallo" y "Los Donatos", Sierra de Velasco, La Rioja. Informes DEE 01-09, 03-09 y 04-09, Comisión Nacional de Energía Atómica (inéditos), 7 p. Buenos Aires.
- Morello, O. 2013a. Mineral de U-Nb-Ta en el Granito La Chinchilla Sierra de Velasco, La Rioja. 10° Congreso Argentino de Geología Económica, Actas: 259-262, San Juan.
- Morello, O. 2013b. Nuevo hallazgo del óxido de uranio-niobio-tantalio en Argentina. I Reunión Latinoamericana de Cristalografía. IX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Actas: 1, Córdoba.

- Morello, O. y Aparicio González, P. 2013. Mineralización de uranio en la Sierra de Velasco, La Rioja. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 70: 335-340.
- Nasraoui, M. y Bilal, E. 2000. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages. *Journal of Asian Earth Sciences* 18: 237-251.
- Nasraoui, M., Bilal, E. y Gibert, R. 1999. Fresh and weathered pyrochlore studies by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with thermal analysis. *Mineralogical Magazine* 63: 556-578.
- Pankhurst, R., Rapela, C. y Fanning, C. 2000. Age and origin of coeval TTG, I- and S- type granites in the Famatinian Belt of NW Argentina. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* 91: 151-168.
- Parry, W.T., Ballastyne, J.M. y Jacobs D.C. 1984. Geochemistry of hydrothermal sericite from Roosevelt Hot Springs and the Tintic and Santa Rita porphyry copper systems. *Economic Geology* 79: 72-86.
- Pollard, P.J. 1989. Geochemistry of granites associated with tantalum and niobium mineralization. En: Möller, P., Černý, P. y Saupé, F. (eds.), *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. Springer, 145-168, Berlin, Heidelberg.
- Romberger, S.E. 1984. Transport and deposition of uranium in hydrothermal systems at temperatures up to 300°C: geological implications. En: De Vivo, B., Ippolito, F., Capaldi, G. y Simpson, P.R. (eds.), *Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources*. The Institution of Mining and Metallurgy: 12-22, London.
- Roquet, M.B., Bernard, F., Lira, R. y Galliski, M.A. 2011. The NYF pegmatites of the Potreros granites, San Luis Range, Argentina. *Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial* 14: 169-171.
- Salvatore, M., Parra, F.J., Sánchez, D.L., Álvarez, J.O., Bello, C. y Zarco Ambrosio, J.J. 2013. Caracterización litogeoquímica del granito La Chinchilla y su relación con el uranio, Sierra de Velasco, Provincia de La Rioja. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 70: 341-350.
- Sardi, F.G., Heimann, A. y Grosse, P. 2013. Estudio composicional preliminar del berilo del granito La Chinchilla, Sierra de Velasco, Argentina. 11° Congreso de Mineralogía y Metalogenia, Actas: 145, San Juan.
- Sardi, F., Heimann, A. y Grosse, P. 2016. Non-pegmatitic beryl related to Carboniferous granitic magmatism, Velasco Range, Pampean Province, NW Argentina. *Andean Geology* 43: 86-104.
- Speer, J.A. 1984. Micas in igneous rocks. *Reviews in Mineralogy* 13: 299-356.
- Tischendorf, G. 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineralogical Magazine* 61: 809-834.
- Tischendorf, G. 1999. The correlation between lithium and magnesium in trioctahedral micas: improved equations for Li₂O estimation from MgO data. *Mineralogical Magazine* 63: 57-74.
- Toselli, A.J., Durand, F.R., Rossi de Toselli, J.N. y Saavedra, J. 1996. Esquema de evolución geotectónica y magmática eopaleozoica del Sistema de Famatina y sectores de Sierras Pampeanas. 13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 5: 443-462, Buenos Aires.
- Wall, F., Williams, C.T., Woolley, A.R. y Nasraoui, M. 1996. Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire. *Mineralogical Magazine* 60: 731-750.
- Zaitsev, A.N., Williams, C.T., Wall, F. y Zolotarev, A.A. 2012. Evolution of chemical composition of pyrochlore group minerals from phoscorites and carbonatites of the Khibina Alkaline Massif. *Geology of Ore Deposits* 54: 503-515.

Recibido: 13 de octubre, 2016

Aceptado: 15 de agosto, 2017