

PETROGRAFIA Y GEOQUIMICA DE LA DOLOMIA HOSPEDANTE DE UNA MINERALIZACION DE ZN Y PB. PUESTO GREGOR, NEUQUEN, ARGENTINA

M. Cristina GOMEZ¹, Mirta GARRIDO¹, Nora CESARETTI¹ y Eduardo DOMINGUEZ^{1,2}

¹Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología, San Juan 670, 8000 Bahía Blanca. ²CONICET. E-mail: mcgomez@criba.edu.ar - mgarrido@criba.edu.ar - ghcesar@criba.edu.ar - edomin@criba.edu.ar.

Resumen: En la Cuenca Neuquina (Argentina) y asociada a la Formación Lajas (Jurásico) se mencionó por primera vez una mineralización de esfalerita y galena asociada a carbonatos. En el área del yacimiento Puesto Gregor, ésta Formación está constituida por una secuencia clástico carbonática. Para caracterizar el ambiente de depositación de la dolomía hospedante de la mineralización de Zn y Pb se realizaron estudios petrográficos y geoquímicos. Entre los últimos los más utilizados son los análisis e interpretación de isótopos estables (O, C), elementos mayoritarios y trazas e inclusiones fluidas.

En el horizonte dolomítico de 0,90 m de espesor y 300 m de corrida se distinguen petrográficamente dos tipos de dolomita: el primer tipo es penetrativo, sin preservación de la fábrica sedimentaria original y es anterior a la mineralización, el segundo tipo está vinculado a la precipitación de sulfuros y consiste en una dolomita de tipo silla de montar (saddle). El estudio de las inclusiones fluidas en la dolomita penetrativa indica la presencia de fluidos orgánicos y fluidos acuosos. Determinaciones microtermométricas sobre inclusiones fluidas acuosas revelaron temperaturas de 140° C.

Geoquímicamente la capa presenta proporciones casi estequiométricas y promedios de CaCO₃ y MgCO₃ iguales al 52 y 48% molar, respectivamente. En cuanto a los elementos trazas, el Sr varió entre 79 y 159 ppm y el Na entre 74 y 225 ppm. Los contenidos de Mn y Fe son mucho más altos que los valores determinados para estos elementos en rocas carbonáticas. El contenido en ETR es bajo y los diagramas de ETR muestran una anomalía negativa de Ce y de Eu. Se determinaron valores de isótopos de C y O. Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{(VPDB)}}$ entre -2,9 y -9 ‰ no son coherentes con los datos informados para calizas marinas de edad jurásica mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{(VPDB)}}$ entre -2,6 y -4 ‰ coinciden con los valores informados para carbonatos de igual edad. Los datos de $\delta^{18}\text{O}$ indican que la interacción entre el fluido y la roca de caja fue baja. Los valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con la dolomía a temperaturas de 140°C indican que este fluido corresponde a una salmuera de cuenca. Por otro lado, los isótopos de carbono indican un aporte de carbono procedente de la diagénesis de la materia orgánica causada por un aumento de temperatura vinculada al soterramiento de la cuenca. Los resultados petrográficos y geoquímicos son consistentes con la dolomitización de un carbonato de origen marino que sufrió soterramiento.

EXTENDED ABSTRACT

Petrography and geochemistry of a Zn- Pb mineralization hosted in a dolostone, Puesto Gregor, Neuquen, Argentina

In Neuquen Basin, Argentina, a Zn-Pb mineraliza-

tion was first reported by Garrido *et al.* (2000). The ore occurs in a carbonatic level located in Puesto Gregor, 50 km SSE from the city of Zapala at 39°11'34" S, 69° 59'18" W (Fig. 1). The hosting bed, a dolostone, belongs to a carbonatic-siliciclastic sequence of Lajas Formation, which is part of the Cuyo Group, Jurassic age.

In the mineralization of Pb-Zn deposits associated

to dolostones, the fluids that were involved in the ore precipitation process were also related to the dolomitization of the carbonatic rock (Warren, 2000). In this contribution, field, petrographic and geochemical studies were carried out in order to determine the temperature and composition of the dolimitizing fluids. The obtained results were then compared to those obtained from Carbon and Oxygen isotopes (Garrido *et al.*, 2001) to discuss the dolomitization process.

The mineralized bed, 0.90 m thick, outcrops for about 300 m along the strike (W-E) and 60 m in the dip direction (Fig. 2). This bed pinches out toward the east and toward the west it is no longer visible, it is covered by scours. Petrographic studies determined that the host rock is a dolostone with a breccia texture that becomes more siliciclastic towards the east grading thus to a fine sandstone with carbonatic cement. The hypogenic mineralization, mainly sphalerite, low quantities of galena, pyrite and marcasite is found within the small fractures. Some ghosts of fossils are still visible, but pervasive dolomitization characterizes the horizon. Two distinct dolomites are recognized by crosscutting relationships: a fine to medium grained crystalline dolomite, and a coarse grained crystalline dolomite related to the mineralization. The former shows dark-orange and white crystals which occur as patches or partially filled vugs. These crystals are 120-400 mm in size and exhibit subhedral to anhedral shapes (Fig. 3). According to Sibley and Gregg (1987), the texture is non planar -a- unimodal to polymodal. The latter dolomite presents well developed crystals (> 5 mm); they are translucent with pink color and pearl shine and have crystal faces that look like a pavement and is referred as "saddle" dolomite according to Radke and Mathis (1980). This "saddle" dolomite is found into dissolution cavities or as clusters of crystals located on the wall fractures; it is always associated to the mineralization.

Chemical analysis of major, traces and rare earth elements are homogeneous throughout the bed. Mean values are 15% MgO, 29,66% CaO and 40,43 % CO₂, with high MnO and Fe₂O₃ contents. The molar percentages of CaCO₃ and MgCO₃ indicate near stoichiometric ratio (52% and 48%) with a light excess of Ca (Table 1, Fig. 4). The trace elements Sr, Na, Fe and Mn are used to constrain dolomite evolution. Sr values varies from 79 to 159 ppm and Na from 74 to 225 ppm; Mn and Fe contents are higher than the values determined for carbonatic rocks (Turekian and Wedepohl, 1961). δ REE and LREE contents are low, and the diagram normalized to chondrite shows a negative anomaly of Eu and

a great negative anomaly of Ce.

The ¹³C (VPDB) and ¹⁸O (VPDB) values vary from -2,9 to -9‰ and from -2,6 to -4‰ respectively (Table 2). The ¹³C are incoherent with the data recorded for Jurassic marine carbonates (near 0‰) while ¹⁸O values can be correlated with carbonates of the same age (Veizer *et al.*, 1999).

Petrography and chemical analysis allow characterizing the depositional environment of the Zn-Pb mineralized dolostone. The xenotopic texture of the dolomite with no planar crystals, gives evidence that the temperatures of deposition should have been higher than 50-60°C (Gregg and Sibley, 1984). On the other hand, the chemical composition, near ideal dolomites (stoichiometric ratio), indicates slow crystallization at high temperature (Morrow, 1982). Moreover, the destructive fabric and the homogeneous composition suggest a high temperature dolomitization (Machel, 2004).

Trace element values, mainly Na and Sr, agree with burial dolomites, as well as the fluid inclusions reported for these samples by Cesaretti *et al.* (2002). The negative Ce anomaly indicates that these rocks were formed in a marine environment. Two different processes of carbonate precipitation can produce negative Ce anomaly (Möller, 1989; Bau and Möller, 1992): deposition from seawater or from hydrothermal solutions equilibrated with highly oxidized sediments. The latter is discarded because of the presence of framboidal pyrite and organic matter, which, along with the Eu negative anomaly indicates that the dolomitization were generated under euxinic conditions. This dolostone is in contact with anoxic mudstones (Los Molles Formation, Cuyo Group).

Petrographic and geochemical criteria reflect that the dolomitization were caused by normal or modified seawater in a burial environment at temperatures above 140°C. In burial or altered dolostones, the oxygen isotopes reflect temperature of precipitation and isotope composition of the dolomitizing fluids. The oxygen isotope values of this dolomitized bed are compatible with the isotope composition of carbonates precipitated from seawater at 25°C. The narrow range in the obtained values indicates that there was no influence of meteoric water during this process (Allan and Mathews, 1982). The homogeneous values of ¹⁸O isotope suggest that the physico-chemical conditions remained constant during dolomitization, what is in agreement with the textural and geochemical homogeneity found in the study samples. The ¹⁸O isotope values of a fluid equilibrated with carbonate at 140°C indicate that the fluid

belongs to a basinal fluid.

The ^{13}C isotopes reflect an organic origin for the carbon. This carbon came from the diagenesis of organic matter caused by an increase in temperature during the burial of the basin (Garrido *et al.*, 2001; Cesaretti *et al.*, 2002).

In contrast with other MVT deposits of the world, in Puesto Gregor, the dolomitization was slow process acting at high temperatures, what has been confirmed by the homogeneity of the fabric and the narrow range in the isotope and trace elements composition. These conditions were reached during burial of the basin where the rocks interact with the basin fluids associated to the ore minerals.

Keywords: dolostone, Zn-Pb sulphide minerals, petrography, geochemistry, Puesto Gregor, Neuquen Basin.

Palabras clave: dolomía, sulfuros de Zn y Pb, petrografía, geoquímica, Puesto Gregor, Cuenca Neuquina.

INTRODUCCION

En la Cuenca Neuquina, Argentina, asociada a la Formación Lajas (Jurásico temprano), se describió una mineralización de Zn-Pb relacionada a carbonatos tipo Mississippi Valley (Garrido *et al.*, 2000). La Cuenca Neuquina está en el centro oeste del país, ocupa más de 160.000 km² y contiene una sucesión sedimentaria de 7 km de espesor y de 220 M.a. (Uliana y Legarreta, 1993; Vergani *et al.* 1995). Esta cuenca ha tenido un período de subsidencia intermitente, que se refleja en distintas disconformidades y varios episodios de inversión estructural. Esto dio como resultado la formación de trampas y la depositación de varias rocas generadoras de hidrocarburos (Vergani, *et al.* 1995).

De acuerdo con Vergani *et al.* (1995) y Legarreta *et al.* (2005) hubo seis estadios principales de evolución en la cuenca. Las Formaciones Los Molles y Lajas, integrantes del Grupo Cuyo corresponden al segundo estadio registrado en la cuenca. Los sedimentos de Los Molles (Pleinsbachiano - Toarciano), son representativos de un paleoambiente marino, la secuencia está dominada por sedimentos argílicos, turbiditas y areniscas lenticulares y constituyen una de las rocas generadoras de la cuenca. La Formación Lajas (Hettangiano - Caloviano) está formada por una alternancia de areniscas, escasos conglomerados y delgadas intercalaciones de pelitas y rocas carbonáticas. Las facies interdadales de esta formación constituyen una roca reservorio y progradan sobre las facies de plataforma atribuidas a la

Formación Los Molles.

En la base de esta formación y vinculada a una capa de carbonatos se halla una mineralización de esfalerita y galena alojada en fracturas. Garrido *et al.* (2001) describieron la geología y la mineralización del yacimiento y determinaron que la mineralización con leyes de Zn, Pb y tonelaje están por debajo de los depósitos económicamente explotables tipo Mississippi Valley, conocidos en el mundo. Cesaretti *et al.* (2002) estudiaron la petrografía y termometría de las inclusiones fluidas en la dolomía relacionada a la mineralización.

En los yacimientos de Zn-Pb asociados a rocas carbonáticas, las dolomías que constituyen la roca de caja no actúan como simples hospedantes de la mineralización, sino que a menudo los fluidos relacionados a la formación de estas dolomías también, están involucrados en el proceso de precipitación de la mena (Warren, 2000). Para estudiar el origen de las dolomías se utilizan criterios petrográficos y métodos geoquímicos. Entre los últimos los más ampliamente usados son los análisis e interpretación de isótopos estables (O, C) y elementos mayoritarios y trazas.

El propósito de este trabajo fue caracterizar petrográfica y geoquímicamente la dolomía, comparar los resultados obtenidos en forma conjunta con los isótopos de carbono y de oxígeno, a fin de determinar el origen de la dolomitización y establecer su relación con la fuente de los fluidos mineralizantes.

GEOLOGIA DEL DEPOSITO

El yacimiento se halla a 50 km al SSE de Zapala (39°11'34" Lat. S y 69°59'18" Long. O) provincia de Neuquén, Argentina, a una altura de 1105 m.s.n.m en las proximidades del río Picún Leufú, en el extremo sur de la Meseta de la Barda Negra (Fig. 1). En el área, la Formación Lajas está constituida por una secuencia clástico carbonática. En la base se reconocen bancos arenosos y una capa de carbonatos portadora de fragmentos de fósiles. Por encima se deposita un banco arenoso, granodecreciente que termina con pelitas. Sobre éstas se reconoce un nuevo banco dolomitizado. A continuación se registran 2,30 m de pelitas caolínicas grises cubiertas por un banco de dolomía mineralizado, objeto de este estudio. Sobre esta capa mineralizada aparece otro nivel de pelitas. Hacia el techo se encuentran espesos bancos arenosos con estructuras cruzadas, restos de vegetales y estructuras erosivas. La capa carbonática es similar a la descrita por Zavala (1993) en el perfil de Picun Leufú; es de tipo "packstone" con frag-

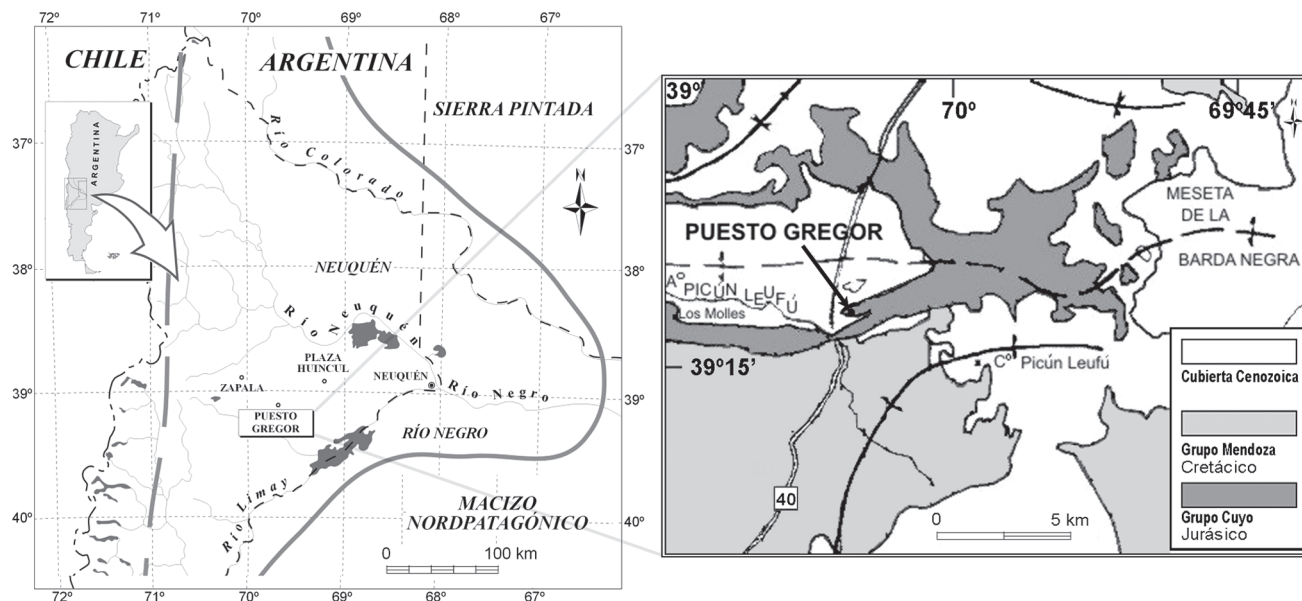


Figura 1. Mapa de ubicación y geología de la zona mineralizada (modificado de Zavala, 1993, Legarreta y Gulisano, 1989).
Figure 1. Location and geological map of ore zone (modified from Zavala, 1993 and Legarreta and Gulisano, 1989).

mentos de bivalvos redepositados y está vinculada a corrientes tractivas donde el material bioclástico es transportado como carga de lecho y reconcentrado en un ambiente de alta energía en la interfase marino-continental.

Garrido *et al.* (2001) establecieron que la mineralización es epigenética, está ligada a la capa de dolomía y determinaron la paragénesis. La mineralización hipógena está dominada por esfalerita, menores cantidades de galena, pirita y marcasita. La esfalerita se presenta con cristales euhedrales de tamaños variables entre 1,5 a 4 mm, es translúcida, color pardo claro, con zonas irregulares pardo más oscuras. En algunas muestras los cristales están fracturados, aunque no muestran desplazamiento de las fracturas. La galena presenta formas cúbicas y tamaño de hasta 4 mm. Es escasa y constituye venillas segmentadas con esfalerita y relación de contacto mutuo. La pirita se presenta en diversas formas, como pirita framboidal, diseminada en la dolomía, como pequeños cubos diseminados en los fragmentos de feldespato de la dolomía impura y framboides de mayor tamaño dentro de la esfalerita. La marcasita es escasa, constituye cristales euhedrales y cementa las fracturas en esfalerita. Como mineralización supergénica se presenta yeso, smithsonita, cerusita y goethita.

PETROGRAFIA

La capa dolomítica tiene 0,90 m de espesor y se la

puede seguir a lo largo del rumbo por unos 300 m en ambas márgenes de un arroyo temporario y en una de las márgenes se la pudo continuar por unos 60 m en sentido del buzamiento (Fig. 2). Sus afloramientos se interrumpen al oeste en una zona de cubierta. Hacia el este se adelgaza y desaparece paulatinamente. Se desconoce la distribución de la mineralización fuera de los afloramientos descritos.

Este horizonte presenta una dolomitización con diferentes grados de intensidad. La petrografía consiste en una dolomía y una dolomía impura con pasajes laterales a una arenisca fina con cemento dolomítico. En un sector es penetrativa, sin preservación de la fábrica sedimentaria, aunque es posible reconocer sombras de los fósiles reemplazados pseudomórficamente y abundantes cristales de pirita framboidal. La capa no muestra texturas de solución por presión, tales como estilolitas. En muestras de mano se observan cavidades de disolución con formas alargadas, a veces triangulares, de hasta 1,5 cm de largo. Al microscopio, la dolomía, presenta una textura formada por un mosaico fuertemente entrelazado de cristales de dolomita pardo anaranjados con aspecto turbio acompañados por cristales blancos que se presentan como parches o rellenando parcialmente cavidades de disolución. Los cristales de dolomita tienen tamaños desde 120 hasta más de 400 μ m; la forma de los cristales varía de subhedrales a predominantemente anhedrales (Fig. 3a, b). La textura de esta capa se clasifica

como una dolomía no planar -a- unimodal a polimodal, de acuerdo a la terminología de Sibley y Gregg (1987). La dolomía impura contiene un 25 % de impurezas de clastos de cuarzo, agregados de cuarzo, calcedonia, feldespato perfitico y plagioclasa. La arenisca es inmadura y poco seleccionada, de grano fino con matriz dolomítica, la dolomitización, aquí se presenta como cemento con cristales rombohédricos de dolomita. La dolomía y la dolomía impura están brechadas. En sus fracturas se aloja la mineralización hipogénica dominada por esfalerita, menores cantidades de galena, pirita, y marcasita acompañados por dolomita de tipo silla de montar (*saddle dolomite type*, Radke y Mathis, 1980).

Por relaciones de corte y reemplazo se distinguen dos episodios de formación de dolomita. El primero es premineralización y penetrativo y el segundo está vinculado a la formación de sulfuros. Esta última dolomita tiene buen desarrollo cristalino, tamaño grueso (> 5 mm); es translúcida, color rosado, muestra lustre perlado y caras facetadas como un pavimento, aquí se presentan cristales euhedrales a anhedrales (Fig 3c, d). Su textura es no planar unimodal. Se encuentra implantada en huecos de disolución o como un agrupamiento de cristales en las paredes de las fracturas. Existen también escasas venillas de un carbonato tardío que corta a la dolomía y reemplaza al cemento dolomítico de las brechas

formando sobrecrecimientos sobre sus fragmentos.

El estudio de las inclusiones fluidas en la dolomita penetrativa indica la presencia de fluidos orgánicos y fluidos acuosos. Determinaciones microtermométricas sobre inclusiones de la dolomita vinculada a la mineralización revelaron la presencia de una mayor proporción de fluidos acuosos con temperaturas de 140°C (Cesaretti *et al.*, 2002).

GEOQUIMICA

La preparación de las muestras para análisis químicos consistió en la molienda y selección manual de la dolomía bajo lupa binocular y se confirmó la mineralogía por medio de difracción de rayos X. Las determinaciones por rayos X indican dolomita como mineral casi exclusivo de los fragmentos carbonáticos. Se aplicó la ecuación de Lumdsen (1980) que permite comprobar la sustitución de Ca por Mg y la relación Ca:Mg a partir de la posición del pico d (104). Las muestras presentan un d (104) entre 2,892 y 2,907, lo que indica entre el 52 y el 57 % molar de CO₃Ca.

Se realizaron análisis químicos de elementos mayoritarios, trazas y tierras raras de muestras pertenecientes al horizonte que forma la roca de caja. Los análisis se efectuaron en ACTLABS (Canadá). La abundancia de



Figura 2. Fotografía del área mineralizada.

Figure 2. General view of ore bed area.

elementos mayoritarios se determinó mediante fluorescencia de rayos X (XRF) mientras que la concentración de elementos traza se estableció por espectrometría de emisión de plasma acoplado a espectrometría de masas (ICP/MS).

La Tabla 1 muestra los análisis químicos de 6 muestras representativas de la capa de dolomía. Los análisis 3, 8, 12 y A corresponden a muestras de la dolomía penetrativa y 1 y 15 corresponden a muestras de la dolomía impura, las que presentan los porcentajes mo-

dales más bajos en dolomita.

Todas las muestras tienen similar composición química, con valores promedios de 15% MgO, 29,66% CaO y 40,43% CO₂ en tanto que las muestras 1 y 15 tienen altos contenidos en SiO₂, Al₂O₃, K₂O y Na₂O.

Los cálculos de los porcentajes molares de CaCO₃ y MgCO₃, iguales al 52% y 48% respectivamente indican proporciones casi estequiométricas, con un ligero exceso de Ca para las seis muestras analizadas. Los elementos trazas comúnmente usados para descifrar el origen

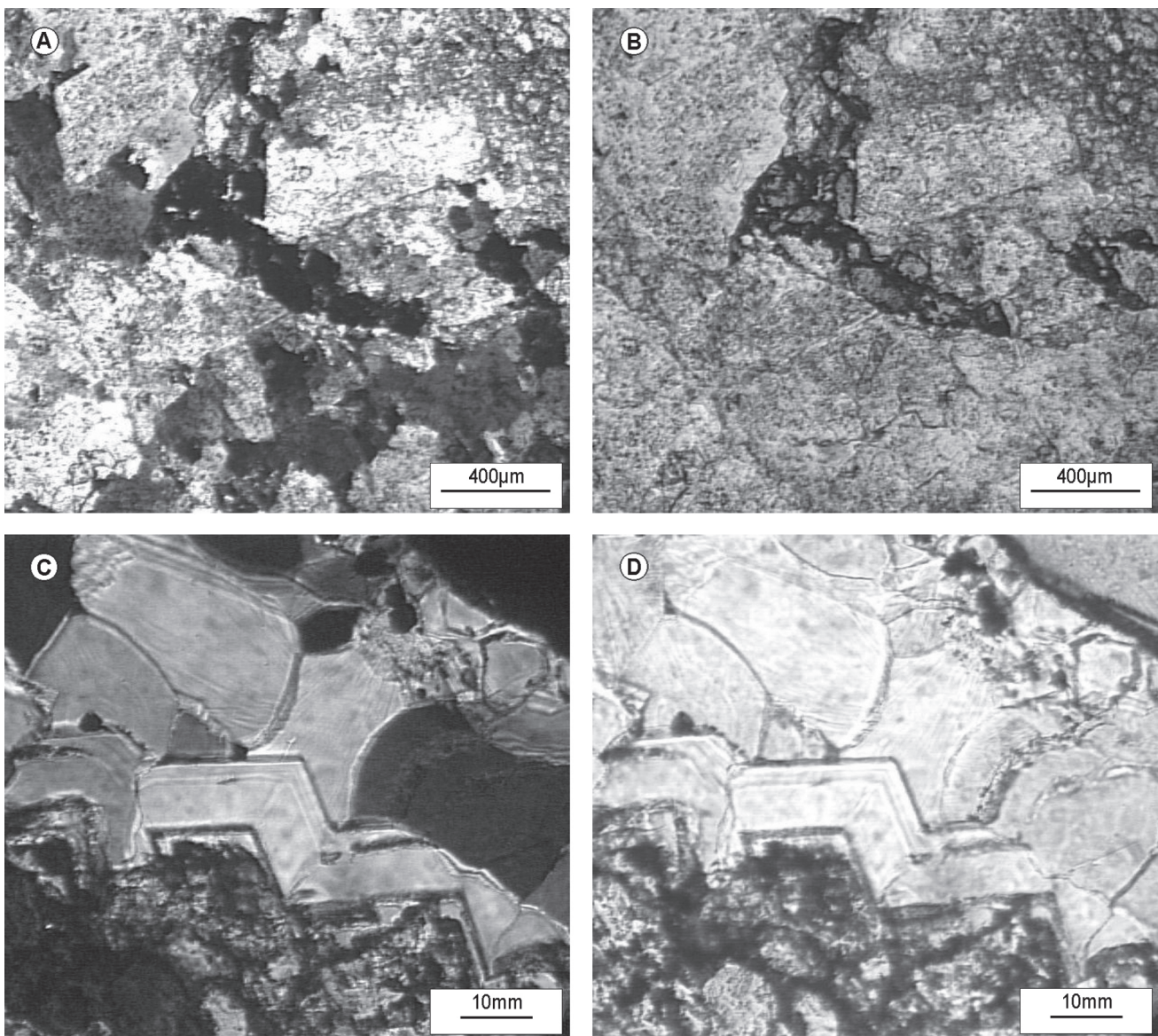


Figura 3. a y b) Textura predominantemente no planar-a- unimodal a polimodal en dolomía premineralización (con y sin analizador); c y d) Textura no planar unimodal en dolomía tipo silla de montar vinculada a la mineralización.

Figure 3. a and b) Nonplanar -a- unimodal to polymodal texture in pre-ore dolostone (with and without analyzer); c and d) Nonplanar unimodal texture in dolostone saddle associated to mineralization.

Dolomía	Impura		Penetrativa				Promedio en carbonáticas
	1	15	3	8	12	A	
Muestras	1	15	3	8	12	A	
SiO ₂ %	6.93	11.90	1.02	0.79	1.24	1.27	
Al ₂ O ₃ %	1.26	2.37	0.22	0.26	0.34	0.27	
Fe ₂ O ₃ %	4.79		6.72	4.72	5.48	5.32	
CO ₂ %	40.9	35.6	41.1	41.4	41.8	41.8	
MgO%	14.04	13.63	15.42	15.45	15.26	16.00	
CaO%	29.00	27.27	29.47	31.27	30.92	30.07	
MnO%	1.025	0.728	1.214	1.390	1.241	1.136	
Na ₂ O%	0.09	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	
K ₂ O%	0.48	0.85	0.15	0.09	0.15	0.13	
TiO ₂ %	0.032	0.065	0.010	0.010	0.020	0.012	
SO ₄ ppm	400	900	200	100	300	100	
Sr ppm	143	155	79	117	104	104	610
Ba ppm	96	147	16	16	23	28	10
Cu ppm	5	2	2	2	3	1	4
Zn ppm	1035	1832	542	1391	790	795	20
Cd ppm	0.9	10.5	1.4	1.7	1.8	1.4	0.035
Pb ppm	7	359	80	4	8	3	9
Na ppm	675	250	74	74	225	74	
Mn ppm	7900	5639	7940	10700	9610	8800	1100
La ppm	7.5	14.1	4.7	2.4	4.1	3.0	
Ce ppm	12	25	6	3	6	5	
Nd ppm	5	9	5	5	5	5	
Sm ppm	0.8	2	0.3	0.2	0.5	0.2	
Eu ppm	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	
Tb ppm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Yb ppm	0.4	0.8	0.1	0.1	0.2	0.1	
Lu ppm	0.06	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	
Y ppm	7	12	2	3	2	2	
Sum ETRppm	26.46	51.92	16.75	11.35	16.45	13.95	
CaCO ₃ mol%	51.80	52.30	51.20	51.78	51.70	51.33	
MgCO ₃ mol%	48.20	47.70	48.80	48.22	48.30	48.67	

Tabla 1. Análisis químicos de elementos mayoritarios y trazas y relaciones estequiométricas de la dolomita en dolomías impuras y penetrativas. A efectos de comparación, valores promedio en rocas carbonáticas (Turekian and Wedepohl, 1961).

Table 1. Chemical analysis of major and trace elements and stoichiometric relations of the dolomite. Carbonatic rocks average for comparison (Turekian and Wedepohl, 1961).

de las dolomías son Sr, Na, Fe y Mn (Warren, 2000). La concentración de Sr varía entre 79 y 155 ppm y los contenidos de Na oscilan entre 74 y 225 ppm en las dolomías puras. Los contenidos de Mn y Fe son más altos que los valores determinados para estos elementos en rocas carbonáticas analizadas por Turekian y Wedepohl (1961). Los valores de cinc y cadmio son también

superiores a los determinados en carbonatos.

La abundancia de tierras raras y el diagrama de distribución normalizado a condrito (Nakamura, 1974), se muestran en la Tabla 1 y Fig. 4 respectivamente. La concentración en tierras raras de las muestras 1 y 15 indican altos valores en comparación con las demás muestras. Ambas tienen altos contenidos en ÓETR (26,4

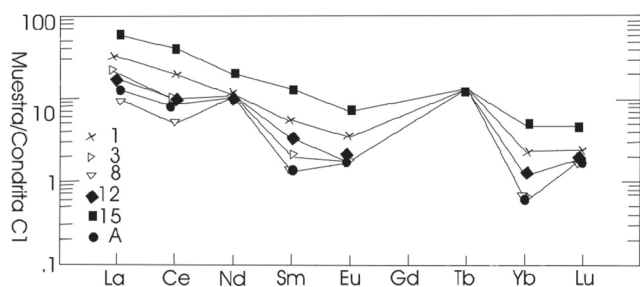


Figura 4. Abundancia de tierras raras normalizada a condrito en la dolomita.

Figura 4. Chondrite-normalized REE abundances in dolomite.

y 51,9 ppm, respectivamente) que se correlacionan positivamente con los contenidos en SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y Na_2O ; muestran los diagramas típicos de rocas detríticas y anomalía positiva de Ce. Las muestras 3, 8, 12 y A presentan bajos contenidos en ÓETR y ETRL. Los diagramas normalizados a condrito muestran una anomalía negativa de Eu y una pronunciada anomalía negativa de Ce.

ISOTOPOS ESTABLES

Los análisis se efectuaron en Geochron Laboratories (Massachusetts, USA) y los estándares de laboratorio de isótopos de C y O en 6 muestras se calibraron en relación al estándar internacional NBS-19 donde $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) = + 1,95 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) = -2,20 ‰. Para la conversión de valores VPDB a VSMOW se utilizó la ecuación de Coplen *et al.* (1983), por la cual $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) = 1.03091 $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) + 30,91.

En primer lugar, se observa que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) determinados no son coherentes con los datos informados para calizas marinas de edad jurásica (comprendidos entre -3 a + 2 ‰, cercanos al 0 ‰), mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB), en el rango entre -2,6 y -4 ‰ coinciden con los valores informados para carbonatos de igual edad (Veizer *et al.*, 1999). El $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) calculado ha arrojado valores entre 26,63 y 28,17 ‰ (Tabla 2).

La composición del fluido a partir del cual se formó la dolomía está influenciada por la temperatura y la composición del CaCO_3 original. Por lo tanto para calcular del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido, se utilizó la ecuación de Northrop y Clayton (1966) y una temperatura de 140°C determinada a partir de inclusiones fluidas (Cesaretti *et al.*, 2002).

$$1000 \ln a \text{ dol-agua} = 3,20 (106T-2) - 1,50$$

$$a \text{ dol-agua} = 1,017$$

En base a ello, se obtuvieron valores de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con la dolomita entre 9,43 y 10,97 ‰. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ reflejan la composición isotópica del carbonato original e indican la presencia de hidrocarburos o de materia orgánica. Los $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) varían entre -2,9 y -9,4 ‰ y presentan una variación importante en relación a los valores del $\delta^{18}\text{O}$.

Con el fin de identificar la composición isotópica del C del fluido asociado a la precipitación de la dolomía es necesario considerar: 1) El factor de fraccionamiento entre el mineral y la especie carbonatada en solución (H_2CO_3 o HCO_3^-) que es dependiente de la temperatura. 2) La abundancia relativa de las especies en el fluido, esto está en función de la temperatura y del pH. Durante la interacción entre un fluido acuoso y la roca carbonática a temperaturas superiores a los 100°C y a pH menores a 6, la especie dominante es el H_2CO_3 . Teniendo en cuenta estas consideraciones, se empleó la ecuación de Ohmoto y Rye (1979) para calcular el $\delta^{13}\text{C}$ del fluido.

$$1000 \ln a \text{ dol- CO}_2 = (-8,914.108/T3) + (8,737.106/T2) + (-18,11.103/T) + 8,44$$

$$a \text{ dol- CO}_2 = 1,003$$

DISCUSION E INTERPRETACION

La capa carbonática presenta una fábrica penetrativa y una textura de tipo no planar, lo que permite interpretar temperaturas superiores a los 50 - 60°C para la dolomitización de acuerdo a Gregg y Sibley (1984). Por otro lado, la homogeneidad en la composición geoquímica (con una moda de 51 - 52% CaCO_3) refleja un proceso de dolomitización lenta y a temperaturas altas (Machel, 2004). Los estudios de elementos trazas, en particular el Na y el Sr son útiles para reconstruir la salinidad del fluido a partir del cual se formó la dolomía, aunque debe tenerse en cuenta que estos valores no son indicadores absolutos del origen (Warren, 2000).

Los niveles de Na son altos en dolomías de origen marino y valores entre 1000 y 3000 ppm son normales en rocas marinas actuales. Las dolomías precipitadas a partir de mezclas entre agua meteórica y agua de mar tienen valores de varios cientos de ppm, mientras que las dolomías relacionadas a diagénesis por soterramiento tienen valores aún menores (cientos a decenas de ppm). Los contenidos de Na, entre 74 y 225 ppm concuerdan con los valores hallados en dolomías pene-

Muestra	$\delta^{18}\text{O}(\text{VPDB})$ 0/00 medido	$\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW})$ 0/00 calculado	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB})$ 0/00 medido	Temp. ° C	$\delta^{18}\text{O}$ fluido 0/00 calculado	$\delta^{13}\text{C}$ fluido 0/00 calculado
1	-3,2	27,56	-6,7	140 °C	10,36	-9,2
3	-4,1	26,63	-6,3	140 °C	9,43	-8,8
8	-2,6	28,17	-2,9	140 °C	10,97	-5,4
12	-2,8	27,97	-9,0	140 °C	10,77	-11,5
15	-2,6	28,17	-9,4	140 °C	10,97	-11,9
A	-3,5	27,25	-8,9	140 °C	10,05	-11,4
saddle		24,7	-6,8		8,00	-9,9

la precipitación de dolomita.

Table 2. Carbon and oxygen isotopic composition of dolomite

trativas relacionadas a soterramiento. Las concentraciones de Sr entre 74 y 159 ppm son compatibles con dolomías formadas a partir de mezclas de agua marina y meteórica o por soterramiento a partir de soluciones hiposalinas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el Na, se interpreta un proceso de dolomitización por soterramiento.

En cuanto a las trazas de Fe y Mn, estas tienden a aumentar debido a las condiciones reductoras que caracterizan a las dolomías soterradas (Tucker y Wright, 1990). Por otro lado, las tierras raras, los diagramas y las anomalías de Ce y Eu son indicadores sensibles al potencial redox del fluido que dio lugar a la dolomitización. En la precipitación de carbonatos, una anomalía negativa de Ce puede darse mediante dos procesos: depositación a partir del agua de mar o a partir de soluciones hidrotermales equilibradas con sedimentos altamente oxidados (Möller, 1989 y Bau and Möller, 1992). La segunda opción quedaría descartada ya que la presencia de piritita y materia orgánica, junto a una anomalía negativa de Eu indican que la dolomía se ha formado en condiciones reductoras. Los resultados conjuntos, petrográficos y geoquímicos son consistentes con una dolomitización a partir de un carbonato de origen marino que sufrió soterramiento.

Ahora bien, los isótopos de oxígeno en dolomías soterradas o alteradas, reflejan las temperaturas y la composición isotópica de los fluidos dolomitizantes. La dolomía tiene una composición isotópica de O compatible con la de carbonatos precipitados a partir de agua marina a temperatura ambiente (25°C) y el rango acotado de valores indica que no hubo influencia meteórica durante la dolomitización (Allan *et al.*, 1992). Si consideramos las temperaturas de homogeneización

(140°C), obtenidas a partir de inclusiones fluidas, los $\delta^{18}\text{O}$ de la capa (24,7 - 28,17 ‰ VSMOW) deberían tener valores mas livianos (o menores) coincidiendo con las temperaturas halladas. Los factores que controlan la composición isotópica de los carbonatos que interaccionan con un fluido que se infiltra son: a) la composición isotópica del fluido; b) la temperatura y c) la relación fluido/roca (Cardelach, 1999). Por lo tanto, los $\delta^{18}\text{O}$ tan elevados (24,7 - 28,17 ‰ VSMOW) sólo se preservan en sistemas restringidos o anóxicos, donde el proceso de interacción entre el fluido y la roca (W/R) fue bajo, por lo que la composición isotópica estuvo controlada por la de la roca carbonatada encajante (Warren, 2000). La homogeneidad en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ sugiere que las condiciones físico-químicas para la dolomitización fueron constantes coincidiendo con la homogeneidad textural y geoquímica hallada. Los valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con el carbonato a temperaturas de 140°C indican que este fluido corresponde a una salmuera de cuenca.

Por otro lado, los isótopos de carbono en dolomías reflejan principalmente los valores de los precursores carbonáticos y/o la influencia de materia orgánica o hidrocarburos, dando importante información sobre la fuente de carbono. La composición isotópica de C entre -2,6 y -4,1 ‰ VPDB muestra valores que se alejan de aquellos correspondientes a la disolución del carbonato preexistente, informando de una fuente adicional para el Carbono. Garrido *et al.* (2001) y Cesaretti *et al.* (2002) indican un aporte de carbono orgánico procedente de la diagénesis de la materia orgánica causada por un aumento de temperatura vinculada al soterramiento de la cuenca. Como se planteó en la introducción, la dolomía que alojó a la mineralización, está

relacionada a fluidos de cuenca involucrados en el proceso de precipitación de la mena.

CONCLUSIONES

-En el nivel estudiado de la Formación Lajas, el proceso de dolomitización fue lento, de alta temperatura en condiciones anóxicas y relacionado a fluidos de cuenca acuosos y orgánicos, evidenciado por la homogeneidad petrográfica y el acotado rango de valores geoquímicos, tanto isotópicos como de elementos trazas.

-La composición isotópica de oxígeno de la dolomía similar a la composición isotópica del carbonato original, refleja la escasa interacción entre el fluido y la roca de caja; soportando la hipótesis de una dolomitización por soterramiento en un sistema restringido (anóxico). A su vez, la composición isotópica de carbono indica un aporte proveniente de la diagénesis de la materia orgánica.

-Considerando que la Formación Los Molles está compuesta por principalmente por pelitas basinales, las que se encuentran en transición lateral con la Formación Lajas, los fluidos expulsados por estas pelitas durante el soterramiento serían la fuente más probable del Mg requerido para la formación de la capa dolomítica.

-Los procesos de dolomitización y mineralización habrían estado asociados en el tiempo y relacionados principalmente a fluidos cuencales. El volumen de fluido involucrado no fue lo suficientemente abundante como para generar un depósito de importancia económica.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto PIP 24/H068 de Secyt-UNS. Agradecemos a los arbitros Dr. A Tosselli y Dr. Sureda por sus sugerencias y comentarios que contribuyeron a mejorar el manuscrito y preciso trabajo editorial del Dr. Perillo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allan, J.R., D.W. Beaty, R. Sturtevant, M. Hitzman and E. Shearley, 1992. The origin of regional dolomite in the Waulsortian of southeastern Ireland: implications for ore deposition. *Geological Society of America* 24:A354.
- Bau, M. and P. Möller, 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal, calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology* 45: 231-246.
- Cardellach, E., 1999. Geoquímica de los isótopos estables de C, O, H y S. Universitat Autònoma de Barcelona (inédito) 215pp.
- Cesaretti, N., C. Gómez, M. Garrido y E. Domínguez, 2002. Fluidos orgánicos asociados a una mineralización de tipo MVT en la Cuenca Neuquina. Formación Lajas. *Actas del XV Congreso Geológico Argentino. El Calafate* II:427-431.
- Coplen, T.B., C. Kendall and J. Hoppo, 1983. Comparison of stable isotope reference standards. *Nature* 302:236-238.
- Garrido, M., E. Domínguez, M.C. Gómez, N. Cesaretti y G. Aliotta, 2000. Una mineralización de Zn-Pb de tipo MVT en la Cuenca Neuquina. 5º Congreso de Mineralogía y Metalogénia. La Plata 1:164-170.
- Garrido, M., M.C. Gómez, N. Cesaretti y E. Domínguez, 2001. Características isotópicas de carbono, oxígeno y azufre en el yacimiento tipo Mississippi Valley, Puesto Gregor, provincia de Neuquén, Argentina. XI Congreso Latinoamericano de Geología y III Congreso Uruguayo. 12-16 de Noviembre de 2001. Montevideo. Actas, versión electrónica CD-ROM pdf 175, 6p.
- Gregg, J.M. and D.F. Sibley, 1984. Epigenetic dolomitization the origin of xenotopic dolomite texture. *Journal of Sedimentology and Petrology* 54:907-931.
- Morrow, D.W., 1982. Diagenesis of Dolomite: Part 2. Dolomitization models and ancient dolostones. *Geosciences* 9:95-107.
- Legarreta, L. y C. Gulisano, 1989. El análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior). *Cuencas Sedimentarias Argentinas*. En: Chebli, G. y Spalletti, L. (Ed): Serie Correlación Geológica N° 6:221-243.
- Lumdsen, D.N., 1988. Characteristics of deep-marine dolomites. *Journal of Sedimentary Petrology* 58:1023-1031.
- Machel, H.G., 2004. Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. En: Braithwaite, C.R., Rizzi, G and Darke, G (Eds). *Geological Society of London, Special Publications* 235:7-63.
- Möller, P., 1989. Minor and trace elements in magnesite: Stuttgart, Borntraeger, *Monograph Series on Mineral deposits* 28: 173-196.
- Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 38:757/775.
- Northrop, D.A. and R.N. Clayton, 1966. Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. *Journal of Geology* 74: 174-196.
- Ohmoto, H. and R.O. Rye, 1979. Isotopes of sulfur and carbon. En Barnes, H.L.(Ed): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Wiley Interscience 509-567.
- Radke, B.M. and R.L. Mathis, 1980. On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*. 50(4):1149-1168.
- Sibley, D.F. and J.M. Gregg, 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Petrology* 57:967-975.
- Tucker, M.E and V.P. Wright, 1990. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 482pp.
- Turekian, K.K and K.H. Wedepohl, 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust: *Geological Society of America Bulletin* 72:175-192.
- Veizer, J., D. Ala, K. Azmy, P. Bruckschen, D. Buhl, F. Bruhn, G. Carden, A. Diener, S. Ebner, Y. Goddard, T. Jasper, C. Korte, F. Pawellek, O. Podlaha and H. Strauss, 1999. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁸O and ¹³C evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161:59-88.
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth- Science Review*. 52:1-81.
- Zavala, C.A., 1993. Estratigrafía y análisis de facies de la Formación Lajas (Jurásico Medio) en el sector suroccidental de la Cuenca Neuquina, provincia de Neuquén. República Argentina (inédito) 235p., Bahía Blanca.