

# Distribución de tierras raras y elementos traza como indicadores de evolución y potencial mineralizador en los granitos La Quebrada (sierra de Mazán), San Blas y Huaco (sierra de Velasco), La Rioja, Argentina

Báez, Miguel A.<sup>1-3</sup>; Ana S. Fogliata<sup>1-2</sup> y Fernando G. Sardi<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Naturales e I.M.L., Universidad Nacional de Tucumán.

<sup>2</sup> Instituto de Mineralogía y Petrografía, Fundación Miguel Lillo.

<sup>3</sup> INSUGEO (Instituto Superior de Correlación Geológica, CONICET)

miadbaez@yahoo.com.ar; anafogliata@yahoo.com.ar; fgsardi@csnat.unt.edu.ar

**RESUMEN** — Se estudiaron tres granitos en las sierras de Mazán y Velasco (provincia de La Rioja), todos ellos asociados a mineralizaciones de estaño y wolframio. Sumado a características tectónicas, mineralógicas y nivel de emplazamiento, el enriquecimiento de algunos elementos traza y el empobrecimiento de otros indican el potencial mineralizador de los granitos. Diversos autores han determinado un comportamiento especial de las tierras raras llamado efecto tetrada que se manifiesta en rocas graníticas peraluminosas fuertemente diferenciadas asociadas a mineralización. El estudio de las tierras raras muestra diseños característicos de granitos relacionados con fluidos hidrotermales en las últimas etapas de la cristalización magmática. Esto se comprueba en los granitos La Quebrada, Huaco y la facies aplítica del San Blas ya que presentan un efecto tetrada visible  $T_{1,3}$ .

**PALABRAS CLAVE:** Tierras raras, efecto tetrada, granitos mineralizados, sierras de Velasco y Mazán.

**ABSTRACT** — “Rare earth and trace element distribution as indicators of the evolution and mineralizing potential of the La Quebrada (Sierra de Mazán), San Blas and Huaco (Sierra de Velasco) granites, La Rioja, Argentina”. Three granites were studied in the sierras of Mazán and Velasco (La Rioja Province, Argentina), all of them associated with tin-tungsten mineralization. In addition to their geotectonic setting, mineralogy and emplacement level, the enrichment of certain trace elements and the impoverishment of others provide information about the mineralization potential of the granites. Several authors have determined a special behavior of the rare earth elements called tetrad effect that is manifested in strongly differentiated and peraluminous granitic rocks associated to mineralization. The study of the rare earth elements shows characteristic patterns of granites related with hydrothermal fluids in the last stages of magmatic crystallization. This is verified in the La Quebrada and Huaco granites and in the San Blas aplitic facies, as they show evident  $T_{1,3}$  tetrad effects.

**KEYWORDS:** Rare earth elements, tetrad effect, mineralized granites, sierras of Velasco and Mazán.

## INTRODUCCIÓN

En el noreste de la provincia de La Rioja se ubican las sierras de Mazán y Velasco, que pertenecen a la provincia morfoestructural Sierras Pampeanas Occidentales (Ramos, 1999). Se caracterizan por tener una orientación submeridiana y estar limitadas por fallas de alto ángulo en su ladera oriental. En la sierra de Mazán afloran granitos post-

orogénicos del Paleozoico asociados a depósitos de estaño y wolframio con alteración hidrotermal tipo greisen (Keidel y Schiller, 1913; Schalamuk *et al.*, 1989; Fogliata, 1999; Fogliata y Ávila, 2001) mientras que en el sector norte de la sierra de Velasco se emplazan granitos postorogénicos carboníferos (Báez *et al.*, 2004) asociados a estaño aluvional (Cravero, 1983) y en el sector central granitos carboníferos asociados a peg-

matitas con berilo (Ricci, 1971; Sardi, 2005) y a vetas de cuarzo con wolframita (De Alba, 1979).

El objetivo de este trabajo es estudiar la distribución de las tierras raras y de otros elementos traza considerados como indicadores de potencial mineralizador y grado de evolución en los granitos fértiles, estableciendo comparaciones entre estos intrusivos. Ellos corresponden a los granitos La Quebrada de la sierra de Mazán y San Blas y Huaco de la sierra Velasco (figura 1).

Los análisis geoquímicos fueron realizados en Canadá por Acme Analytical Laboratories S. A.. Los elementos mayoritarios, traza y tierras raras se analizaron por ICP-MS. Para estudiar el patrón de distribución de las tierras raras se aplicó el método propuesto por Irber (1999).

### GEOLOGÍA REGIONAL

La sierras de Velasco y Mazán pertenecen a la provincia geológica de Sierras Pampeanas.

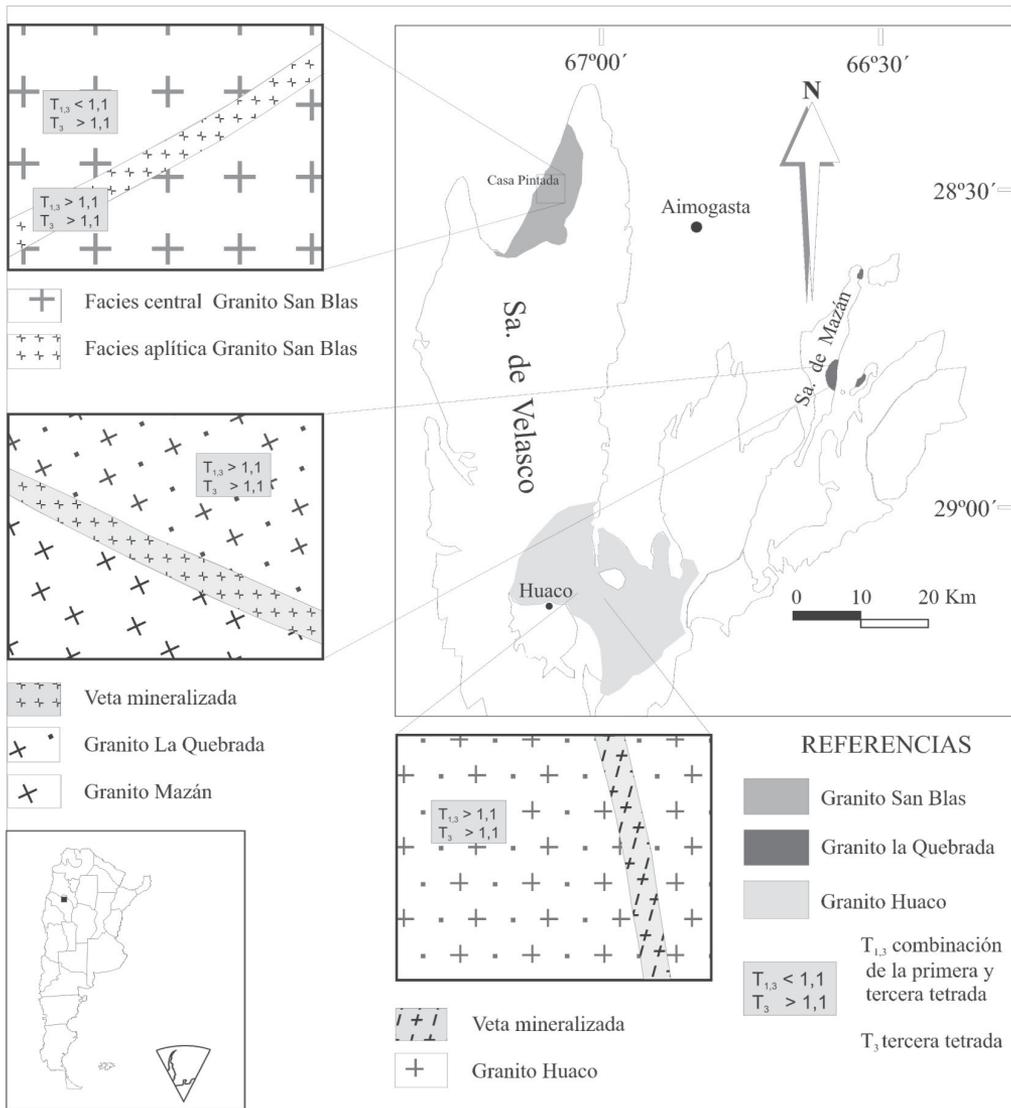


Figura 1. Bosquejo geológico del área de estudio [con recuadros indicando valores típicos del efecto tetrada en los granitos estudiados].

nas, definida por González Bonorino (1950) como bloques de sierras elevados sobre fallas inversas, basculados con pendientes tendidas en dirección del plano de falla y abruptas en la dirección opuesta. Asimismo, se ubican en la Zona Batolítica Central según Toselli y Rossi (1986), lo que correspondería a Sierras Pampeanas Occidentales según Ramos (1999), caracterizada por un importante volumen de intrusiones graníticas en una roca de caja metamórfica que cuenta con escasos afloramientos.

Por otra parte, la sierra de Mazán y el sector norte de la sierra de Velasco se encuentran dentro del Cinturón Central definido por Toselli *et al.* (2002), el cual se caracteriza por contener granitoides porfiroides y equigranulares de carácter peraluminoso (ASI: 1,10-1,70), calcoalcalino, tardíos orogénicos, con levantamiento post-colisional en una caja constituida por rocas metamórficas de bajo grado. A su vez, la faja "famatiniana" definida por Pankhurst *et al.* (2000) abarca el cinturón señalado cuyas rocas magmáticas tienen edades calculadas según método SHRIMP U-Pb entre 465-504 Ma.

#### GEOLOGÍA DE LAS SIERRAS DE MAZÁN Y VELASCO

La sierra de Mazán es un cordón montañoso de orientación casi norte-sur. Las rocas más antiguas corresponden a la Formación La Cébila (González Bonorino, 1951), constituida por filitas de cuarzo y muscovita con esquistosidad predominante noroeste-sudeste e inclinaciones entre 50° y 55° al este que afloran principalmente al sur y al oeste de la sierra. Recientemente, la Formación La Cébila ha sido datada con fósiles marinos dando una edad ordovícica inferior (Verdecchia *et al.*, 2007).

Estas rocas están intruidas por el granito Mazán (Fogliata y Ávila, 1997) del Ordovícico-Silúrico (Stipanich y Linares, 1975) desarrollándose al sur de la sierra una faja milonítica de contacto (Toselli y Toselli, 1990). Es un granito porfírico que constituye la roca de caja de los depósitos metálicos de estaño y wolframio. En la zona aflora otro granito

de textura inequigranular llamado La Quebrada por Fogliata y Ávila (1997), de posible edad carbonífera que intruye al granito Mazán. Asimismo existen en la sierra rocas filonianas como pegmatitas, diques graníticos, aplitas graníticas y de cuarzo (Fogliata, 1999). El Terciario corresponde a areniscas de la Formación Salicas y el Cuaternario a sedimentos de la Formación Coneta del Holoceno Inferior y a sedimentos fluviales y eólicos del Holoceno Superior.

La sierra de Velasco está compuesta principalmente por rocas graníticas que presentan marcadas diferencias en sus niveles de intrusión, deformación, composición química y edades de cristalización. En el faldeo oriental afloran metamorfitas de bajo a muy bajo grado correlacionables con la Formación La Cébila.

Los granitoides de la sierra de Velasco tienen edades contrastantes que varían desde el Ordovícico Inferior al Carbonífero Inferior. La sierra presenta zonas afectadas por un metamorfismo dinámico que actuó en fajas de rumbo submeridional, las cuales forman parte de una faja de deformación denominada TIPA (Tinogasta – Pituil – Antinaco) definida por López y Toselli (1993), la cual se extiende desde la sierra de Copacabana, ubicada al noroeste del área estudiada hasta la sierra de Velasco. El flanco occidental de la sierra está conformado por granitoides deformados en distintos grados, mientras que en el sector central y norte predominan sieno y monzogranitos porfiroides de dos micas no deformados (Báez *et al.*, 2005). Al sur afloran granodioritas y tonalitas con biotita, hornblenda y titanita, indicando una génesis diferente al resto de la sierra (Bellos, *et al.*, 2002). En el extremo norte y en el sector central de la sierra de Velasco afloran los granitos no deformados de San Blas y Huaco, respectivamente.

Las rocas sedimentarias en la sierra de Velasco están poco representadas. En el sector central y sur aparecen areniscas de la Formación Libertad del Carbonífero Superior y las Formaciones Sauces y Prudencia de edad pérmica (Amos y Zardini, 1962). El Terciario está representado al norte de la

sierra por la Formación Salicas y sedimentos cuaternarios aluviales.

#### GRANITOS LA QUEBRADA, SAN BLAS Y HUACO

Los principales afloramientos del granito La Quebrada aparecen en el Cerro Mazán (norte de la Sierra de Mazán) y sobre la mitad sur de la ladera oriental (lugar conocido como Estación Vieja). Es un cuerpo postectónico de emplazamiento somero. Tiene una composición monzogranítica, es de color rosado a blanco amarillento, textura inequigranular de grano medio a fino que intruye al granito porfírico Mazán y está compuesto por cuarzo, microclino, plagioclasa (albita), muscovita, apatito, circón, turmalina, monacita, escasa andalucita y opacos como piritita y arsenopiritita (Fogliata, 1999). Este granito presenta venas pegmatíticas con grandes cristales de turmalina sobre todo en la zona de la Estación Vieja (figura 2A).

El granito San Blas aflora al norte de la ladera occidental de la sierra de Velasco. Es un cuerpo postectónico con evidencias de alto nivel de emplazamiento. En él se han reconocido una facies central y una de borde. La facies central fue estudiada principalmente en el área denominada Casa Pintada. Se trata de un granito de color amarillo, de textura porfírica compuesto por cuarzo, megacristales de microclino perfitico, plagioclasa, biotita, circón, esfena y fluorita. En la zona se observan miarolas de 6 a 8 cm de diámetro de cuarzo-turmalina y venas aplíticas de 0,40 a 0,50 m de espesor con una corrida aproximada de 100 metros. Están compuestas por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico (microclino) y apatito. Presentan microvenillas de biotita y turmalina (figura 2B).

El granito Huaco corresponde a un cuerpo semi-elipsoidal aflorante al norte y al este del Bolsón de Huaco, en el sector central de la sierra de Velasco. La roca de caja reconocida del granito Huaco es de dos tipos litológicos: metamorfitas de la Formación La Cébila hacia el este y sudeste del plutón, y granitoides atribuidos al Ordovícico con

diferentes grados de deformación hacia el noroeste, oeste y sudoeste.

El granito Huaco corresponde a un cuerpo postectónico de intrusión somera. Tiene textura porfírica y carece de deformación. Los megacristales consisten en microclino perfitico, cuyo tamaño puede alcanzar en algunos casos hasta 12 cm de longitud (figura 2C). La matriz está compuesta esencial-



**Figura 2.** A) Granito Mazán (GM), Granito La Quebrada (GLQ) y pegmatita de cuarzo-turmalina (Peg.). B) Facies central (F.c.) y Facies aplítica (F.ap.) del Granito San Blas. C) Granito Huaco (GH).

Granito	Edad (Ma)	Método	Material analizado	Referencias
San Blas	334±5	U/Pb (convencional)	Circones	Báez <i>et al.</i> (2004)
	340±3	U/Pb SHRIMP	Circones	Dalquist <i>et al.</i> (2006)
Huaco	350±5 y 358±5	U/Pb (convencional)	Monacitas	Grosse <i>et al.</i> (2008)
	354±4	U/Pb LA-ICP-MS	Circones	Söllner <i>et al.</i> (2007)

**Tabla 1.** Edades de los plutones San Blas y Huaco.

mente por cuarzo, microclino, plagioclasa, biotita, muscovita, apatito y circón. La composición de la roca es sienita a monzogranito (Grosse y Sardi, 2005).

Las edades de cristalización de los granitos San Blas y Huaco corresponden al Carbonífero inferior (Tabla 1). Si bien el granito La Quebrada no cuenta aún con la determinación de una edad absoluta, la intrusión en el granito Mazán y la falta de deformación permiten inferir, con ciertas reservas, que el magmatismo que originó el granito La Quebrada habría tenido lugar durante el Paleozoico Medio-Superior.

#### ASOCIACIÓN Y MINERALIZACIÓN ASOCIADA A LAS ROCAS GRANÍTICAS

En la sierra de Mazán la mineralización metalífera consiste en depósitos tipo greisen de estaño y wolframio. Son depósitos vetiformes como La Descubridora (Sn) y Yanacoya (W) y en venillas en greisen, tal es el caso de Perseverancia (W). La mineralización se observa disseminada, siendo la paragénesis de mena casiterita y wolframita acompañada de scheelita, calcopirita, arsenopirita, pirita, esfalerita, ilmenorutilo, hematita, escorodita y yeso (Fogliata y Ávila, 2001).

La alteración hidrotermal del tipo greisenización afecta principalmente al granito porfirítico Mazán, que es la roca de caja de los depósitos. También se desarrolla como fajas en el contacto de éste con el granito La Quebrada y en las salbandas de las vetas de cuarzo. Se desarrolla de manera pervasiva y de intensidad moderada a fuerte, enmascarando totalmente la textura original del granito en

numerosos casos, en otros sólo pueden observarse algunos minerales primarios. Se han definido dos tipos de greisen según la composición mineralógica, modal y química: cuarzo-muscovita-turmalina y muscovita-cuarzo-topacio-turmalina (Fogliata y Ávila, 2001).

En la zona norte de la sierra de Velasco donde aflora el granito San Blas, Cravero (1983) ha reconocido una mineralización aluvional de estaño con rodados de casiterita en los alrededores del puesto de Casa Pintada y un filón de cuarzo-ortosa-muscovita-turmalina donde se determinó un contenido de 6% Sn. Por otro lado, en la quebrada de Cabra Muerta, ubicada al noroeste del puesto de Casa Pintada, aflora una veta de cuarzo y turmalina. Tiene rumbo norte-sur e inclinación subvertical con una potencia de 0,80 m y una corrida irregular. En ésta se han encontrado cristales de hematita disseminados y se observan escombreras de una antigua labor. En ese lugar, Cravero (1983) menciona una muestra de la veta con 250 ppm de Sn, obtenida cerca de un antiguo destape de donde se extrajo un pequeño bolsón con casiterita.

En cuanto a la alteración hidrotermal, en la facies central del granito San Blas se ha reconocido una alteración pervasiva selectiva. Está representada por clorita secundaria, producto de alteración parcial de las biotitas, desde sus bordes o con un reemplazo total en otros casos. En la facies aplítica la alteración hidrotermal se manifiesta en microvenillas compuestas por biotita anhedral y turmalina que aparecen sobreimpuestas sobre los minerales primarios de composición granítica. La paragénesis de alteración corresponde a: clorita y biotita-turmalina.

El granito Huaco está relacionado espacial y genéticamente a pegmatitas zonadas portadoras de berilo (Sardi, 2005). Las pegmatitas pertenecen a la clase de elementos raros, tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfato y corresponden a la familia petrogénica híbrida LCT-NYF (Sardi y Grosse, 2005).

Además, el granito Huaco aflora en las inmediaciones del depósito “Las Diaguitas”, antigua mina subterránea con una labor de rumbo N 320°, la cual está parcialmente derrumbada y cubierta con material aluvional. El contenido mineralógico de “Las Diaguitas”, de acuerdo a De Alba (1979), incluye cuarzo, wolframita (con 71,5% de  $WO_3$ ), turmalina, molibdenita, magnetita, pirita, bismuto y escasa calcopirita. El material de escombreras presenta cristales de wolframita idiomórfica y subidiomórfica. La wolframita se encuentra asociada a cuarzo y/o granate idiomórfico.

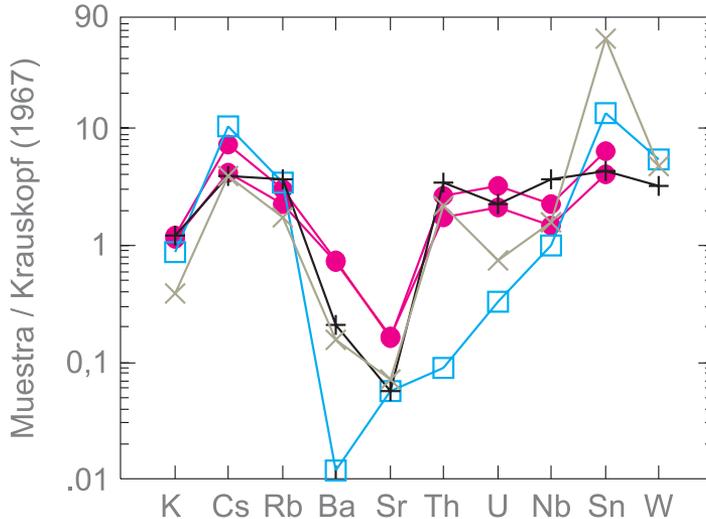
### CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

En la Tabla 2 se presentan los análisis geoquímicos realizados para los granitos La Quebrada, San Blas y Huaco. En ella se incluyen el promedio del granito La Quebrada (Fogliata, 1999) y el promedio del granito San Blas (Toselli *et al.*, 2006).

El granito La Quebrada es rico en  $SiO_2$  con altos valores en  $Na_2O$  y bajos en  $CaO$ , es peraluminoso con tendencia calcoalcalina (Fogliata y Ávila, 2001).

La facies central del granito San Blas es rica en  $SiO_2$  y  $K_2O$ , de tendencia calcoalcalina y débilmente peraluminosa. En cuanto a la facies aplítica de San Blas presenta altos valores en  $SiO_2$  y  $Na_2O$ , y bajos en  $CaO$ , corresponde a un granito peraluminoso.

El granito Huaco es un cuerpo rico en  $SiO_2$  y  $K_2O$ , alcalino-cálcico a levemente calco-alcalino y moderada a débilmente peraluminoso (Grosse *et al.*, 2008).



#### Referencias:

- + Facies central granito San Blas
- x Facies aplíticas granito San Blas
- Granito La Quebrada
- Granito Huaco

**Figura 3.** Diagrama de multielementos normalizado a granito normal según Krauskopf (1967 en Kamilli y Criss, 1996).

	Granito La Quebrada		Granito San Blas			Granito Huaco		
	M103	Promedio	F. Central	F. Aplítica		6587	6590	Promedio
			SB104	SB105	Promedio			
SiO <sub>2</sub>	74,37	75,80	74,5	76,66	73,21	73,94	73,99	70,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,71	13,8	11,8	13,28	13,6	13,22	12,81	14,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,45	0,66	2,75	1,7	2,17	2,57	2,28	3,08
MgO	0,004	0,05	0,04	0,22	0,38	0,24	0,30	0,40
CaO	0,33	0,37	0,8	0,69	0,94	0,88	0,91	1,01
Na <sub>2</sub> O	4,36	3,94	2,99	5,03	3,23	2,88	2,79	3,18
K <sub>2</sub> O	3,87	3,7	5,24	1,72	4,87	5,32	4,91	5,24
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,053	0,13	0,28	0,28	0,23	0,22	0,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,263	0,24	0,023	0,253	0,16	0,15	0,22	0,32
MnO	0,04	0,046	0,04	0,02	0,06	0,07	0,04	0,07
LOI	0,5	1,1	1,7	0,1	-	0,98	0,96	-
Ba	3	48	53	39	167	184,5	181	211,6
Be	1	-	15	5	10,3	10	17	-
Co	0,4	1,4	0,8	1,1	43,7	81	70	-
Cs	51,6	37,8	1,4	19,4	-	36,60	21,10	-
Ga	22,5	-	27,4	19	23	24	20	-
Hf	0,9	2	9,2	6,7	5,5	6,80	10,50	-
Nb	20,2	-	74,5	31,2	35,5	44,80	29,80	34,54
Rb	511	470	547,9	261	448	457	343	414
Sn	41	18,6	13	177	9,28	19	12	-
Sr	16,3	-	16	20,2	49	46	48	56,7
Ta	2,6	4,34	7,9	4,6	10,4	11,60	9,13	-
Th	1,5	1,76	57,8	37,1	36,6	44,50	29,20	28,56
Tl	0,2	-	1	0,3	-	3	2,69	-
U	1,6	4,34	10,9	3,5	6,72	15,60	10,30	-
V	<8	-	<8	9	24	8	10,50	-
W	10,9	5,8	6,5	9,6	-	-	-	-
Zr	13,8	-	218,2	211,7	160	221	181	238,46
Y	4,3	-	105,3	23,7	53	65	38	38,26
K	32,126	-	43,499	14,278	-	44,163	40,760	-
La	1,9	2,24	89,4	13,9	37,97	47,40	30,02	-
Ce	4,2	5	185,3	31,6	84,54	107	86	67,6
Pr	0,59	-	23,61	4,17	9,76	12,80	8,27	-
Nd	2,1	5	83,6	15,7	36,91	45,80	29,60	-
Sm	0,7	0,74	16,73	3,94	8,30	10,90	6,98	-
Eu	0,02	0,2	0,4	0,22	0,65	0,82	0,73	-
Gd	0,55	-	14,77	3,86	7,32	9,54	6,23	-
Tb	0,12	0,5	2,93	0,82	1,45	1,95	1,28	-
Dy	0,72	-	18,26	5,01	8,87	12	7,36	-
Ho	0,1	-	3,45	0,83	1,77	2,25	1,23	-
Er	0,36	-	10,4	2,42	5,46	5,99	2,96	-
Tm	0,07	-	1,57	0,41	0,90	0,97	0,44	-
Yb	0,67	1,26	9,6	2,51	5,74	5,58	2,57	-
Lu	0,1	0,2	1,22	0,33	0,82	0,74	0,33	-
A/CNK	1,20	-	1,0	1,18	-	1,09	1,11	-
Rb/Sr	31,34	-	34,24	12,9	-	9,93	7,15	-
K/Rb	62,8	-	79,3	54,7	-	97	119	-
ΣREE	12,18	-	461,24	85,72	210,46	263,73	184	-
Eu/Eu*	0,098	-	0,077	0,172	-	0,25	0,34	-
T <sub>1</sub>	1,087	-	1,055	1,072	-	1,142	1,286	-
T <sub>3</sub>	1,386	-	1,133	1,253	-	1,139	1,210	-
T <sub>1,3</sub>	1,228	-	1,094	1,159	-	1,140	1,247	-

**Tabla 2.** Elementos mayores (%), elementos traza y tierras raras (ppm), de los granitos La Quebrada; promedio granito La Quebrada (Fogliata, 1999); granito San Blas; promedio granito San Blas (Toselli *et al.*, 2006); granito Huaco; promedio granito Huaco.

Los valores de aluminosidad A/CNK para los tres granitos del área de estudio indican que todos son peraluminosos con valores mayores a 1,1 para el granito La Quebrada y la facies aplítica de San Blas (Tabla 2).

Es conocida la relación que existe en la variación en los contenidos de algunos elementos traza consideradas como indicadores de potencial mineralizador en las rocas graníticas. Existen numerosos trabajos al respecto (Tischendorf *et al.*, 1972 en Tischendorf, 1977; Tauson y Kozlov, 1973; Dall Agnol *et al.*, 1994). En las áreas de estudio se analizaron en los tres granitos los siguientes elementos traza indicadores: Sn, W, U, Rb, Ba y Sr (Tabla 2). Se proyectaron en un diagrama de multielementos (figura 3) los contenidos de algunos elementos trazas normalizados con un granito normal según Krauskopf (1967 en Kamilli y Criss, 1996), donde se observa lo siguiente:

Los valores de Sn son superiores en los tres granitos estudiados a los contenidos normales de las rocas graníticas observándose que los mayores valores corresponden a la facies aplítica del granito San Blas y al granito La Quebrada.

El contenido de W es mayor a los valores de los granitos normales en el granito La Quebrada, el granito San Blas y la facies aplítica de éste. No se cuenta con valores de W para el granito Huaco.

En cuanto al U, el granito La Quebrada y la facies aplítica del granito San Blas presentan contenidos normales para este tipo de roca (4,8 ppm según Krauskopf, 1967, en Kamilli y Criss, 1996). Los mayores valores se observan en la facies central del granito San Blas y en el granito Huaco que presenta mayor enriquecimiento en este elemento. Los contenidos de Th+U son de 3,1 ppm para el granito La Quebrada, 68,7 ppm para la facies central y 40,6 ppm para la facies aplítica del granito San Blas y 47,5 y 31,9 ppm para el granito Huaco, siendo los valores de los granitos San Blas y Huaco mayores al valor de Clarke de 21 ppm para rocas graníticas (Scheepers, 2000).

El enriquecimiento en Rb es otro indicador de potencial mineralizador en las rocas graníticas. El contenido de este elemento en las muestras estudiadas supera en todos los casos los valores normales para un granito según Tischendorf (1977).

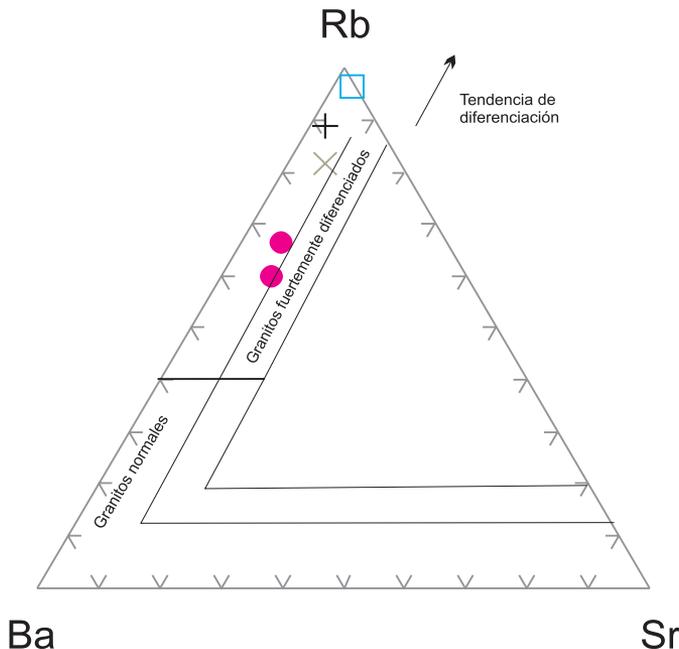


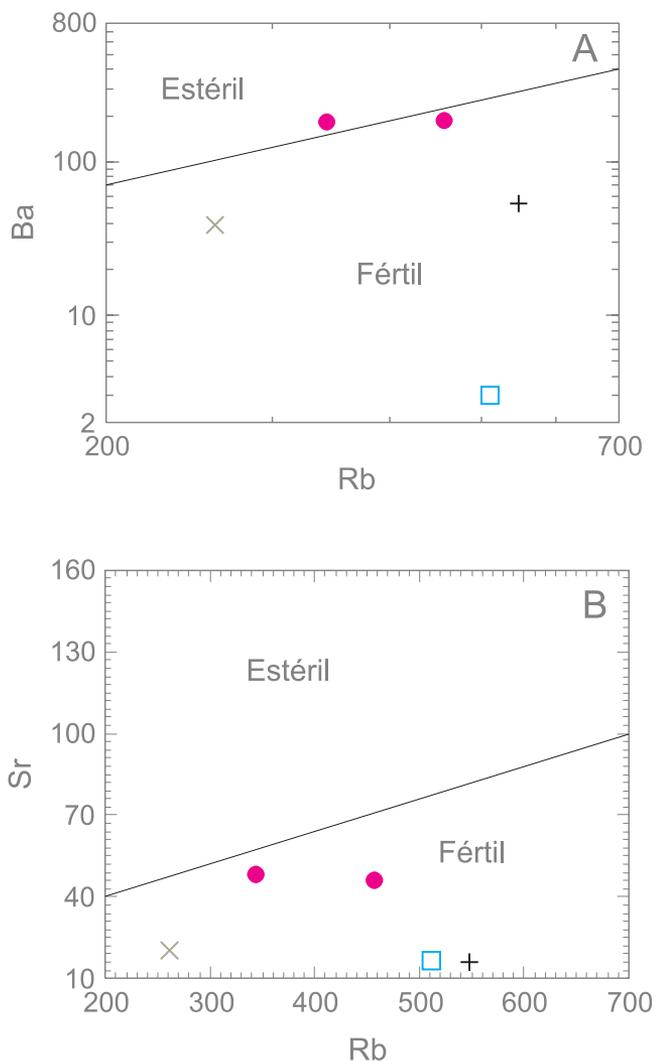
Figura 4. Diagrama Rb-Ba-Sr El Bousely y El Sokary (1975).

Con respecto al Ba, se observa un empobrecimiento en este elemento en todos los granitos estudiados. Ellos presentan contenidos inferiores a los valores normales de Ba para un granito. La mayor disminución de este elemento corresponde al granito La Quebrada y a las dos facies del granito San Blas.

En cuanto a los valores de Sr en todos los granitos estudiados se observa un fuerte empobrecimiento, observándose que todos los contenidos son inferiores a los valores de Sr normales para un granito.

Proyectando los contenidos de las muestras estudiadas en el diagrama ternario Rb, Ba y Sr (figura 4) modificado de El Bousely y El Sokkary (1975) se observa que todos los valores caen dentro del campo de los granitos fuertemente diferenciados, aunque el granito La Quebrada y ambas facies del granito San Blas presentan mayor diferenciación que el granito Huaco.

Las relaciones de algunos de los elementos traza fueron volcadas en los diagramas Ba/Rb y Sr/Rb de las figuras 5A y 5B (Tauson y Kozlov, 1973; Dall Agnol *et al.*, 1984;



**Figura 5.** A) Diagrama Ba-Rb. B) Diagrama Sr-Rb (Tauson y Kozlov, 1973; Dall Agnol *et al.*, 1984; Dall Agnol *et al.*, 1994).

Dall Agnol *et al.*, 1994). En ellos se observa que la mayoría de las muestras analizadas caen en el campo de los granitos fértiles. Asimismo, en la Tabla 2 se muestra la relación K/Rb para los tres granitos estudiados. Una relación K/Rb < 100 corresponde a granitos estanníferos y granitos mineralizados (Tischendorf, 1977; Olade, 1980).

*Tierras Raras.*— Los elementos de tierras raras han sido utilizados como herramienta de exploración en granitos mineralizados y con alteración hidrotermal (Irber, 1999; Takahashi *et al.*, 2002; Monecke *et al.*, 2002). Los contenidos de tierras raras totales en los granitos estudiados varían entre 85,72 y 461,24 ppm para el granito San Blas, 12,18 ppm para el granito La Quebrada y entre 263,73 ppm y 184 ppm en el granito Huaco. Las relaciones  $La_N/Lu_N$  normalizadas al condrito C1 (según Anders y Grevesse, 1989) son para el granito Huaco (6,8 y 9,8), para el granito San Blas (4,5 y 7,8), mientras que la menor relación corresponde al granito La Quebrada (2,03).

Las anomalías de Eu, calculadas a través de la expresión  $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ , en todos los casos son negativas, con valores de 0,098 para el granito La Quebrada, 0,077 y 0,172 para San Blas y 0,25 y

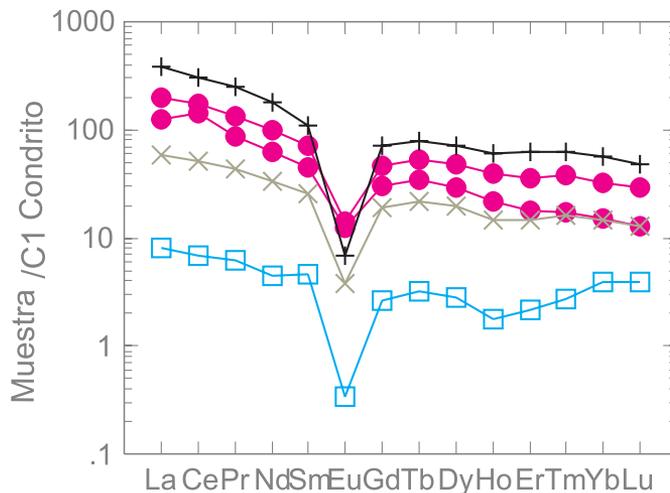
0,34 para el granito Huaco (Tabla 2).

En el diagrama de representación de las tierras raras normalizadas al condrito C1 (según Anders y Grevesse, 1989) se observa que los diseños son paralelos entre la facies central del granito San Blas y el granito Huaco. Por otra parte, se asemejan los diseños del granito La Quebrada con la facies aplítica del granito San Blas, mostrando un aumento en tierras raras pesadas más marcado en el granito La Quebrada.

En la figura 6 se destaca un patrón de distribución llamado efecto tetraada. La presencia de este efecto en rocas graníticas, sumado a otras características geoquímicas permite evaluar su grado de evolución y la asociación con un sistema hidrotermal (Irber, 1999).

Este efecto puede causar una separación en el patrón de tierras raras normalizada a condrito en cuatro segmentos llamados tetradas ( $T_1$ : La, Ce, Pr, Nd;  $T_2$ : Sm, Eu, Gd;  $T_3$ : Gd, Tb, Dy, Ho, y  $T_4$ : Er, Tm, Yb, Lu). Los segmentos pueden ser cóncavos o convexos y generar un patrón de distribución lantánida en forma de M o en forma de W respectivamente (Masuda e Ikeuchi, 1987).

Para cuantificar el efecto tetraada utilizamos el método propuesto por Irber (1999), especialmente desarrollado para rocas gra-



**Figura 6.** Diagrama de Tierras Raras normalizada al condrito C1 (Anders y Grevesse 1989) donde se observa el efecto tetraada en las muestras estudiadas.

níticas, el cual determina la desviación de un patrón de tierras raras con efecto tetrada a partir de un patrón hipotético de tierras raras sin dicho efecto. De las cuatro tetradas, sólo la primera y la tercera se usan para la cuantificación. Este método considera que para que el efecto tetrada esté presente, los valores calculados combinando la primera y tercera tetrada deben ser mayores a 1,1.

El patrón de tierras raras normalizado a condrito C1 (Anders y Grevesse, 1989) muestran un "efecto tetrada" con valores de  $T_{1,3} = 1,228$  para el granito La Quebrada, 1,159 para una facies aplítica del plutón San Blas y 1,14, 1,24 para el granito Huaco. Es interesante resaltar que el plutón San Blas en la zona de Casa Pintada presenta valores de  $T_{1,3}$  menores a 1,1 sin un efecto tetrada visible.

#### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los granitos La Quebrada, San Blas y Huaco corresponden a cuerpos intrusivos postorogénicos emplazados durante el carbonífero en el ambiente de Sierras Pampeanas Occidentales y asociados a mineralización estanno-wolframífera y a pegmatitas mineralizadas en el caso del granito Huaco. Son rocas con altos valores en  $\text{SiO}_2$ , valores moderados a altos en  $\text{K}_2\text{O}$  y bajos contenidos en  $\text{CaO}$ . Varían de débilmente peraluminosos a peraluminosos.

La asociación de las rocas graníticas con la mineralización de Sn y W y procesos de alteración hidrotermal es conocida con diversos ejemplos en nuestro país y en el mundo. En el área de estudio el granito La Quebrada se asocia a mineralización de estaño y wolframio, el granito San Blas está asociado a mineralización de estaño y el Huaco a wolframio. Solamente en los dos primeros existe alteración hidrotermal, mientras que en el caso del granito Huaco no se ha reconocido hasta el presente.

Indicadores geoquímicos como Sn, W, U, Rb, Ba, y Sr han sido utilizados por diferentes autores para distinguir entre granitos fértiles y estériles (Olade, 1980; Dall Agnol *et al.*, 1984; Dall Agnol *et al.*, 1994; Sheepers, 2000) y permiten reconocer en nuestro caso

el potencial mineralizador de las rocas graníticas, evidenciado por el enriquecimiento en Sn, W y Rb y los bajos valores en Ba y Sr.

En los sectores estudiados se verifica que los granitos fuertemente diferenciados y asociados a mineralización de Sn y/o W presentan efecto tetrada con valores de  $T_{1,3}$  mayores a 1,1. Para el granito San Blas sólo se observa el efecto tetrada en la facies aplítica.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación del Proyecto del CIUNT dirigido por el Dr. J. Ávila y de la Fundación Miguel Lillo. Asimismo agradecemos al INSUGEO.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Amos, A. J. y R. A. Zardini 1962. Geología de algunos depósitos de arcillas de La Rioja. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 17 (1-2): 47-83.
- Anders, E. y N. Grevesse 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. Geochimica et Cosmochimica Acta 53: 197-214.
- Báez, M.; M. A. Basei; A. J. Toselli y J. N. Rossi 2004. Geocronología de granitos de la sierra de Velasco (Argentina): reinterpretación de la secuencia magmática. Simposio Cuarenta Años de Geocronología no Brasil (CPGeo). Universidade de São Paulo (USP), Actas, 85.
- Báez, M. A.; L. I. Bellos; P. Grosse y F. G. Sardi 2005. Caracterización petrológica de la sierra de Velasco. En: Dahlquist, J., Rapela, C., Baldo, E. (Eds.): Geología de la provincia de La Rioja -Precámbrico-Paleozoico Inferior. Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación especial N° 8: 123-130.
- Bellos, L.; P. Grosse; A. Ruíz; J. N. Rossi y A. Toselli 2002. Petrografía y geoquímica de granitoides del flanco sud-occidental de la sierra de Velasco, La Rioja, Argentina. XV Congreso geológico Argentino, Calafate. Actas 2: 81-86.
- Cravero, O. 1983. Manifestación estannífera "Casa Pintada". Dirección Nacional de Geología y Minería, Plan La Rioja. Informe N° 182, (inédito). 3p.
- Dahlquist, J. A.; R. J. Pankhurst; C. W. Rapela; C. Casquet; C. M. Fanning; P. H. Alasino y M. Báez 2006. The San Blas Pluton: An Example of the Carboniferous

- Plutonism in The Sierras Pampeanas, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 20: 341-350.
- Dall Agnol, R.; W. Schuckmann; M. Basei y T. Scheller, 1984. Novos dados geocronológicos e estudo de elementos traços de maciços graníticos anorogênicos da Amazônia Oriental, Estado do Pará (Brasil). *Simp. Geol. Amaz.*, 2, Manaus, 1984. Anais, Manaus, SBG, Núcleo Norte, pp. 59-74.
- Dall Agnol, R.; J. M. Lafon y M. J. B. Macambira 1994. Proterozoic and orogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian Craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineralogy Petrology*, 50:113-138.
- De Alba, E. 1979. Descripción geológica de la Hoja 16 d "Chilecito" (provincia de La Rioja). Dirección Nacional de Minería y Geología, boletín N° 163.
- El Bouseily, A. M. y A. A. El Sakkary. 1975. The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks. *Chemical Geology*, 16: 207-219.
- Fogliata, A. S. 1999. Estudio geológico económico de los recursos mineros de la Sierra de Mazán. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales e Instituto M. Lillo, Universidad Nacional de Tucumán (inédito). 203 p.
- Fogliata, A. S. y J. Ávila. 1997. Manifestaciones minerales de la ladera occidental del cerro Mazán, provincia de La Rioja, Argentina. VIII Congreso Geológico Chileno. Antofagasta, Chile, II: 961-965.
- Fogliata, A. S. y J. Ávila. 2001. Caracterización del greisen asociado a depósitos de estaño y wolframio paleozoicos, Sierra de Mazán (La Rioja, Argentina). *Boletín Geológico y Minero de España*. 112-1: 19-32.
- González Bonorino, F. 1950. Algunos problemas geológicos de las Sierras Pampeanas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 5 (3): 81-110.
- González Bonorino, F. 1951. Una nueva formación precámbrica en el noroeste argentino. *Comunicaciones Científicas Museo*, 5, La Plata.
- Grosse, P. y F. Sardi. 2005. Geología de los granitos Huaco y Sanagasta, sector centro-oriental de la Sierra de Velasco, La Rioja. *Simposio Bodenbender, Serie de Correlación Geológica (INSUGEO)*, 19:221-238.
- Grosse P.; F. Söllner; M. Báez; A. Toselli; J. Rossi y J. D. de La Rosa. 2008 (en prensa). 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*. Heidelberg. Volume 97, Online.
- Irber, W. 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3-4: 489-508.
- Kamilli, R. J. y R. E. Criss 1996. Genesis of the Sisilah Tin Deposit, Kingdom of Saudi Arabia. *Economic Geology* 91: 1414: 1434.
- Keidel, H. y W. Schiller 1913. Los yacimientos de casiterita y wolframita de Mazán en la provincia de La Rioja (República Argentina). *Revista museo de La Plata*, XX: 124-150.
- López J. P y A. J. Toselli. 1993. La faja milonítica TIPA: faldeo oriental del Sistema de Famatina, Argentina, XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Mendoza, Actas III: 39-42.
- Masuda, A. and Y. Ikeuchi. 1978. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13: 19-22.
- Monecke, T.; U. Kempe; J. Monecke; M. Sala y D. Wolf. 2002. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 7, pp. 1185-1196.
- Olade, M. A. 1980. Geochemical characteristics of tin bearing and tin-barren granites, Northern Nigeria. *Economic Geology* 75, 71-82.
- Pankhurst, R.; C. Rapela y C. Fanning. 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.
- Ramos, V. 1999. Las provincias geológicas del territorio argentino. En: Caminos, R. (editor), *Geología Argentina*, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio geológico Minero Argentino, Anales 29: 41-96, Buenos Aires.
- Ricci, M. 1971. Geología y evaluación preliminar de las pegmatitas de la sierra de Velasco, Departamento Capital, Sanagasta y Castro Barros, La Rioja. Dirección Provincial de Minería (Inédito). 50 p.
- Sardi, F. G. 2005. Petrografía y caracteri-

- zación de la mena del distrito pegmatítico Velasco, La Rioja, Argentina. XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Actas V: 231-238.
- Sardi, F. G. y P. Grosse. 2005. Consideraciones sobre la clasificación del distrito Velasco de la Provincia Pegmatítica Pampeana, Argentina. XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Actas V: 239-242.
- Schalamuk, I.; A. J. Toselli; J. Saavedra; H. Echebeste y R. Fernández. 1989. Geología y mineralización del sector este de la sierra de Mazán, La Rioja, Argentina. *AMPS 20* n° 1-4: 1-12.
- Sheepers, R. 2000. Granites of Saldaña mobile belt, South Africa: ratio elements and P as discriminators applied to maturation. *Journal of Geochemical Exploration*, 68: 69-86.
- Söllner, F., A. Gerdes; P. Grosse y A. J. Toselli. 2007. U-Pb age determinations by LA-ICP-MS on zircons of the Huaco granite, Sierra de Velasco (NW-Argentina): A long-term history of melt activity within an igneous body. *XX Colloquium on Latin American Earth Sciences*, Kiel, Alemania. Abstracts: 57-58.
- Stipanovic, P. y E. Linares. 1975. Catálogo de edades radiométricas determinadas para la República Argentina I: años 1960-1974. *Revista de la Asociación Geológica Argentina, Serie B* (3): 42.
- Takahashi, Y.; H. Yoshida; N. Sato; K. Hama; Y. Yusa y H. Shimizu. 2002. W- and M- Type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, Central Japan. *Chemical Geology* 184: 311-335.
- Tauson, L. V. y V. D. Kozlov. 1973. Distribution functions and ratios of trace elements, concentrations as estimates of ore bearing potencial of granites, in *Geochemical Exploration 1977*. Institute of Mining Metallurgy, London, 37-44.
- Tischendorf, G. 1977. Geological and petrographic characteristics of silicic magmatic rocks with rare element mineralization. In: Stempok, M., Burnol, L. and Tischendorf, G. (Eds.): *Metalization associated with acid magmatism*. Geological Survey, 2: 41-96. Prague.
- Toselli A. J. y J. Rossi de Toselli 1986. A proposal for the Systematization of the Upper Precambrian – Lower Paleozoic Basement in the Sierras Pampeanas, Argentina. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I*, 9 (10), 1227-1233.
- Toselli, G. A. y A. J. Toselli. 1990. Deformación dúctil en los granitoides de la sierra de Mazán, La Rioja, Argentina. *XI Congreso Geológico Argentino*, San Juan, Actas V: 147-177.
- Toselli, A.; A. Sial y J. Rossi. 2002. Ordovician magmatism of the Sierras Pampeanas, Sistema de Famatina and Cordillera Oriental, NW of Argentina. In: Aceñolaza, F. (editor.). *Aspects of the Ordovician System in Argentina*. Serie de Correlación Geológica INSUGEO, 6: 313-326.
- Toselli, A. ; Rossi, J.; Báez, M.; Grosse, P. y F. Sardi. 2006. El batolito carbonífero Aimogasta, Sierra de Velasco, La Rioja, Argentina. *Serie de Correlación Geológica INSUGEO*, 21: 137-154.
- Verdecchia, S.; E. Baldo; J. Benedetto y P. Borghi 2007. The first shelly fauna from metamorphic rocks of the Sierras Pampeanas (La Cébila Formation, Sierra de Ambato, Argentina): age and paleogeographic implications. *Ameghiniana*, 44: 493-498.