

Gustavita, $\text{PbAgBi}_3\text{S}_6\text{-P2}_1/\text{c}$, con los minerales de bismuto y plata en el 'skarn' Los Guindos, Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina (31°11'S/64°33'W)

Ricardo Sureda

Cátedra de Mineralogía, Facultad de Ciencias Naturales, CONICET,
Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina
sureda@sinectis.com.ar

Raúl Lira

Museo de Mineralogía y Geología 'Dr. Alfredo Stelzner', CONICET
Universidad Nacional de Córdoba, Avda. Vélez Sarsfield 249, 5000 Córdoba, Argentina
rira@com.uncor.edu

Fernando Colombo

fosfatos@yahoo.com.ar

RESUMEN

Se reporta el hallazgo de bismutinita, tetradimita, andorita, gustavita, kettnerita y lillianita entre los minerales metalíferos del 'skarn' cálcico-silicatado del Complejo Metamórfico La Falda (Precámbrico superior-Cámbrico), incluido dentro del grupo minero polimetálico Los Guindos, en la Pampa de Olaen, provincia de Córdoba, Argentina. Gustavita, $\text{PbAgBi}_3\text{S}_6\text{-P2}_1/\text{c}$, se menciona por primera vez en Argentina. Se describe la paragénesis mineral de sulfuros y se brindan análisis químicos con microsonda electrónica de las especies bismutinita, gustavita, lillianita, andorita y tetradimita. Scheelita fue la mena wolframífera principal en una minería que tuvo su apogeo durante la Segunda Guerra Mundial, pero que hoy se encuentra inactiva. La evolución metalogénica de este grupo minero se inicia en el Proterozoico, con el depósito de unos protolitos volcánogénicos exhalativos (W, Sb, Hg) durante el ciclo Pannotiano, y culmina en el Paleozoico con el plutonismo asociado a las orogénias Famatiniana y Achaliana y al desarrollo del 'skarn' (W >> Zn, Pb, Bi, Ag, Sb, Te, Cu, Sn, Cd, Se) durante el ciclo Gondwaniano.

Palabras claves: Sulfuros y sulfosales de Bi-Pb-Ag-Te, Gustavita, 'Skarn', Scheelita, Neoproterozoico, Paleozoico, Argentina.

ABSTRACT

Gustavite, $\text{PbAgBi}_3\text{S}_6\text{-P2}_1/\text{c}$, with the bismuth and silver minerals at Los Guindos mining group, Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina (31°11'S/64°33'W). Bi-Pb-Ag-Te oxides, sulfides and sulfosalts are relatively uncommon accessory minerals in the scheelite-bearing skarn of the La Falda Metamorphic Complex (Late Precambrian-Cambrian) of the Los Guindos mining group, Pampa de Olaen, Córdoba province, Argentina. Chemical composition measured with SEM-EDS and electron microprobe, physical and textural features with XRD and ore microscopy of bismuthinite, andorite, gustavite, kettnerite, lillianite and tetradymite are described. It is the first report of gustavite, $\text{PbAgBi}_3\text{S}_6\text{-P2}_1/\text{c}$, in Argentina. On the broad scale, scheelite was the major ore mineral of the wolfram mining closed today, but with a summit activity in the Second World War years. The metallogenetic evolution of these calcic skarn starts in the Neoproterozoic with a model of W-Sb-Hg strata-bound deposits related to a contemporaneous submarine volcanism in the Pannotian cycle. Later, the formation of the calcic tungsten skarn is associated with monzogranite plutons and retrograde sulfide assemblages (Zn, Bi, Ag, Pb, Sb, Te, Cu, Sn, Cd, Se), in hydrothermal-metasomatic environments of Paleozoic age, related to the Famatinian and Achalean orogenies in the Gondwanian cycle.

Key words: Bi-Pb-Ag-Te sulfides and sulfosalts, Gustavite, Scheelite, Skarn, Neoproterozoic, Paleozoic, Argentina.

Revista Geológica de Chile, Vol. 33, No. 1, p. 141-160, 5 Figs., 5 tablas, Enero 2006.

INTRODUCCIÓN

El grupo minero Los Guindos o distrito scheelítico de Olaen, junto al vecino grupo minero Los Mogotes-Characato (wolframita) (Fig. 1a, b, c), han sido importantes productores de tungsteno en la provincia de Córdoba, Argentina, a partir del año 1935 hasta la primera mitad de la década de 1960. Entre los principales antecedentes publicados, la primera mención de minerales de tungsteno de este distrito corresponde a Olsacher (1938), quien cita en Pampa de Olaen (Fig. 1a, b) la existencia de cristales de scheelita de hasta 5 cm de diámetro. Abundante información de carácter geológico-económico está contenida mayoritariamente en informes inéditos de la Dirección Nacional de Geología y Minería (Gamba 1996, 1999a y referencias allí citadas). El grupo scheelítico Los Guindos cuenta con más de 45 pertenencias mineras (Valdéz, 1984) donde se labraron numerosas labores de exploración y desarrollo, desde simples destapes y trincheras, hasta laboreos subterráneos como el de la mina Mogote de la Picaza.

La primera mención de minerales de Ag y Sn del distrito la realiza Gamba (1996), identificando, por vía óptica y microanalítica, matildita AgBiS_2 , y k sterita $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$, en la mina Loma Pajosa. También analiza bismutinita en esta paragénesis, especie ya mencionada junto a bismuto para la zona de Cosquín (Fig. 1a), sin localización específica, pero cuya muy posible procedencia sea de este distrito (Olsacher 1938). La existencia de bismutinita en la mina Mogote de la Picaza ha sido inferida por Ocampo (2000), basándose en la presencia de pseudomorfo de bismutita. Los carbonatos de bismuto son frecuentes como alteración deutérica de las fases sulfurosas. El primer hallazgo de kettnerita, $\text{CaBi}[(\text{CO}_3)\text{OF}]$, acontece en la pegmatita SD-2, próxima a Villa Santa Cruz del Lago, en Punilla (Fig. 1a; Colombo *et al.*, 2002), con lo cual su presencia en Los Guindos configura la segunda cita en Argentina y la primera vinculada con la mineralogía del 'skarn'. De igual modo, bismutinita ha sido supuesta para el grupo wolfram fero Characato-Olaen (Brodtkorb y Pezzutti, 1991), cuyo centro dista 15 km al noroeste del grupo minero Los Guindos, a partir de la existencia de bismutita (Angelelli, 1984). Valdéz

(1984) realizó el segundo hallazgo de helvita $\text{Mn}^{2+}_4\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{S}$, del distrito minero en la mina El Minerito, apenas ca. 2 km al noroeste del hallazgo original en la mina Chingolo (Gay y Gordillo, 1979). En la mina Los Caudillos, el mismo autor describe una nueva tipomorfa de berilo formando haces radiales prismáticos intercrecidos con los silicatos cálcicos del 'skarn'. También Valdéz (1984) infirió la presencia ocasional de Mo en la scheelita por su fluorescencia amarilla bajo luz ultravioleta de longitud de onda corta. Revisiones recientes de los minerales metalíferos en Argentina han sido publicadas por Sureda (1999) y Brodtkorb (2002).

La génesis de la mineralización de scheelita ha sido tradicionalmente asociada a procesos metasomáticos generadores de 'skarns' o tactitas (Oliveri, 1957, *in* Angelelli, 1984; Valdéz, 1984). Sin embargo, Brodtkorb y Pezzutti (1991) incluyeron al grupo scheelítico de Los Guindos dentro de la tipología de mineralizaciones de tungsteno de una naturaleza singenética-sinsedimentaria. Gamba (1996, 1999a, b) también interpret  su génesis como depósitos estratoligados de tungsteno asociados a vulcanismo exhalativo submarino en neta coincidencia y respaldo de la tesis sinsedimentaria sostenida por Brodtkorb y Pezzutti (1991) para éste y otros distritos mineros, principalmente los de la Sierra de San Luis. Los principales fundamentos delineados por Gamba (1996, 1999a, b) son la asociación de scheelita a rocas calcosilicáticas y ortoanfibolitas en relación de yacencia concordante con mármoles, esquistos micáceos y paragneises (también cita otros protolitos metamorfizados de filiación volcánica como turmalinitas y lampr fros), y la geometría lentiforme de los cuerpos de amplia distribución areal. Gamba (1999a, b), sobre la base de una datación U/Pb de 509 ± 2 Ma efectuada por Fantini *et al.* (1998) en titanitas de rocas calcosilicáticas localizadas al este de Candelaria (~25 km al noroeste de Los Guindos), le atribuye a la mineralización primaria de scheelita una edad paleozoica inferior vinculada a la Orogenia Pampeana, con una posterior removilización y concentración durante eventos tectonometam rficos paleozoicos, que fueron afectados tardíamente por procesos magmático-hidrotermales producidos por la intrusión del batolito de Achala (véase el cuadro

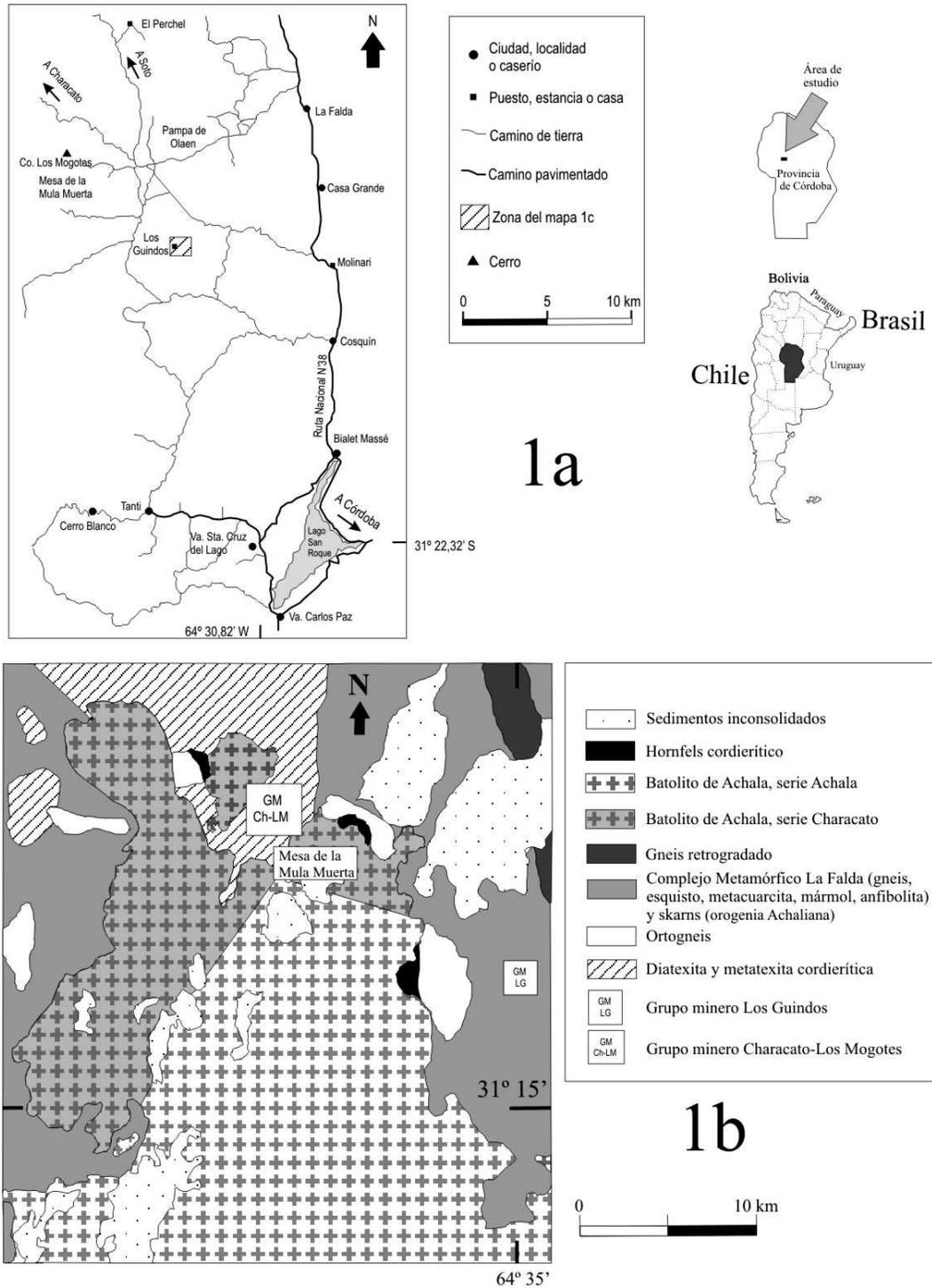
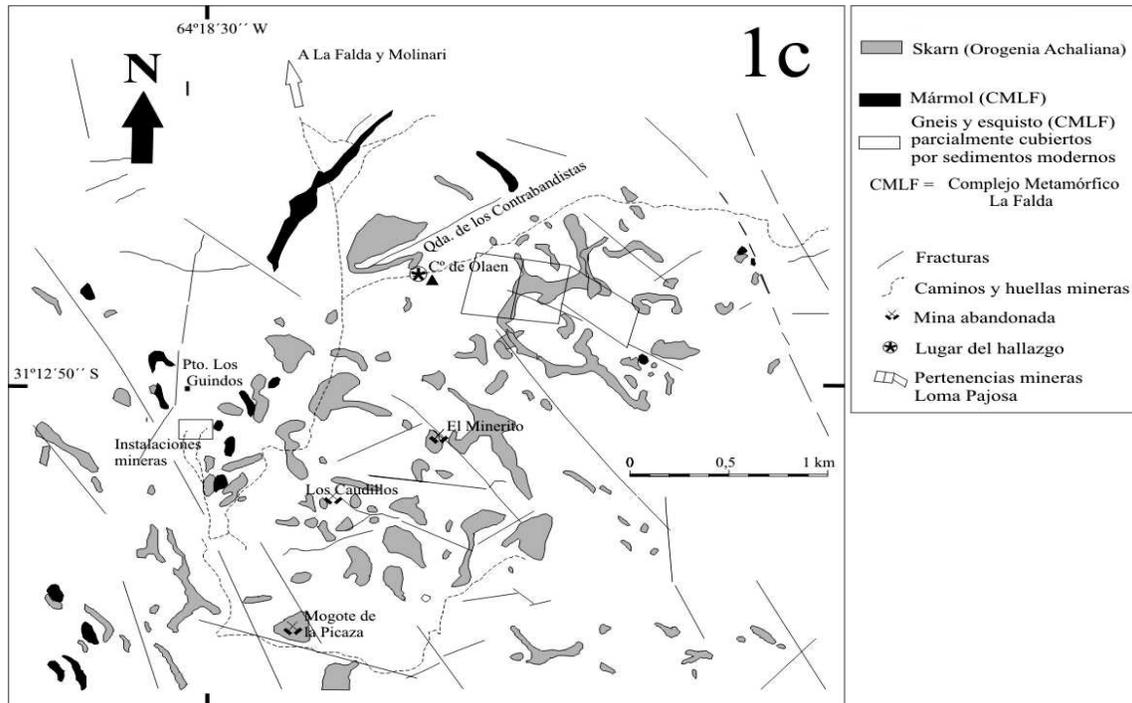


FIG. 1. Ubicación del grupo minero Los Guindos, en la Pampa de Olaen, Departamento Punilla, Provincia de Córdoba, Argentina. Se ilustra la posición de los parajes citados en el texto y las unidades geológicas que afloran en la comarca.

(continuación Fig. 1)



estratigráfico en la figura 2).

En ocasión de una excursión geológica al distrito (Mogessie *et al.*, 2000), uno de los autores (RL) encontró algunos sulfuros de características poco comunes para los minerales conocidos del sector, en uno de los numerosos afloramientos de rocas del skarn carentes de laboreo minero situado en el faldeo noroeste del cerro de Olaen (Fig. 1c). Estos minerales constituyen el objeto de estudio de la presente contribución, que consta de la determinación óptica de sus propiedades, de sus relaciones texturales y su composición por vía analítica instru-

mental. La asociación identificada corresponde a especies ya conocidas (esfalerita, bismutinita, pirita, calcopirita y covellina) y los hallazgos de minerales de Bi-Pb-Ag que dan a conocer la existencia de gustavita para Argentina, andorita y lillianita para la Provincia de Córdoba y la primera cita de tetradimita y kettnerita para el grupo minero Los Guindos. La primera mención argentina de tetradimita también es de la provincia de Córdoba, en una de las pegmatitas del Cerro Blanco, cerca de Tanti (Ahlfeld y Olsacher, 1944).

MARCO GEOLÓGICO

El grupo minero Los Guindos se encuentra en el departamento Punilla, Provincia de Córdoba, a ca. 16 km hacia el oeste de Molinari o una distancia poco mayor al suroeste de la localidad de La Falda, accediendo en ambos casos por caminos de tierra (Fig. 1a). Yace en una propiedad catastral de la Fundación San Roque. Los afloramientos del grupo

recién aparecen en el borde austral de la Pampa de Olaen, un relicto de peneplanización cretácica cubierto por loess durante el Pleistoceno tardío (Carignano *et al.*, 1999). El acceso hacia el puesto, ex-campamento minero y planta de concentración de scheelita Los Guindos se logra a partir del camino principal que conduce desde Molinari hacia

Período Geológico	Tiempo (Ma)	Orogenia	Litologías y episodios en Pampa de Olaen, Córdoba	Ciclo Geotectónico	
Triásico	248	Orogenia Achaliana	Skarns (W, Zn, Bi, Ag, Te, Sn) Pegmatitas achalianas Magmatismo calcolcalino peraluminoso (Batolito de Achala)	PANGEA	
Pérmico					
Carbonífero	290			Acreción de Pangea	
Devónico	354				
Silúrico	417			Gondwaniano	
Ordovícico	443	Orogenia Famatiniana	Pegmatitas famatinianas deformadas		
			Tonalita Las Tunas		
Cámbrico	495	Orogenia Pampeana	Metamorfismo regional Complejo Metamórfico La Falda	Pannotiano	
					S
					M
	545			Dispersión de Rodinia	
Proterozoico	750		¿Protolitos volcánicos exhalativos? ¿Mineralización de W? Migmatitas		
				S	
	1000			RODINIA	

FIG. 2. Esquema estratigráfico con los episodios geológicos acontecidos y las unidades litológicas aflorantes en la Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina (modificado de Sureda *et al.*, 2002).

Characato y Soto por Pampa de Olaen (Fig. 1a), después de recorrer 16 km, desviando aproximadamente 2 km al sudoeste, se alcanzan las canteras de mármol Los Guindos. El afloramiento portador de los minerales objeto del estudio yace sobre la ladera noroeste del Cerro de Olaen, a la derecha de la huella vehicular que desvía al este, hacia las pertenencias mineras Loma Pajosa, a ca. 300 m de la intersección con la huella principal que conduce al Puesto Los Guindos, el cual se ubica en las coordenadas 31°11'20''S/64°33'50''W (Fig. 1c).

El distrito mineralizado está alojado en el Complejo Metamórfico La Falda (Bonalmi *et al.*, 1998), unidad asignada al Precámbrico superior - Cámbrico y conformada mayoritariamente por gneises biotíticos, biotítico-granatíferos y sillimaníticos (metapelitas en zona de sillimanita-feldespato potásico), agrupados como Gneis Capilla de Olaen; mármoles y ortoanfibolitas son abundantes en el bloque referido. Gamba (1999a) distingue, además, la presencia de esquistos micáceos y para-anfibolitas (Fig. 1b). El mapa geológico más

reciente que incluye este distrito mineralizado, agrupa como Formación Quilpo al Complejo Metamórfico La Falda, integrado por paragneises, mármoles, rocas calcosilicáticas y anfibolitas (Candiani *et al.*, 2000). A unos 5 km hacia el Oeste de Los Guindos afloran granitos del borde oriental del batolito de Achala (Devónico tardío - Carbonífero temprano), definidos por Demange *et al.*, (1996) como pertenecientes a la serie Achala. A unos 7 km hacia el Noroeste se encuentran los granitos de la serie Characato, dentro de los cuales se incluyen leucogranitos y granitos alcali-feldespáticos como los de la Mesa de la Mula Muerta, descritos por Monsberger (1990). Una detallada cartografía del grupo minero Los Guindos realiza Valdez (1984), resaltando las relaciones de yacencia entre los 'skarns', mármoles, anfibolitas y gneises-esquistos del basamento. Tanto Valdez (1984), como Gamba (1996, 1999a) y Ocanto (2000), señalan la existencia de pegmatitas. Según Gamba (1999a) existen pegmatitas segregadas durante la orogenia Famatiniana (Ordovícico) y pegmatitas vinculadas a la orogenia Achaliana (Devónico-Carbonífero).

La intrusión de pegmatitas graníticas tabulares de hasta 2 m de potencia, ricas en muscovita y portadoras de berilo, que cortan al Complejo Metamórfico La Falda, han sido corroboradas en el

presente estudio en la Quebrada de Los Contrabandistas (Fig. 1c) y son vinculadas al magmatismo coetáneo con el emplazamiento del batolito de Achala.

METODOLOGÍA

Los minerales metalíferos (Tablas 1, 2, 3, y 4) fueron analizados con una microsonda electrónica JEOL Superprobe JXA-8600 operando con el sistema ELX-Link, en corriente de 20 kV, 30 nA, con tiempo de recuento entre 20 s (pico) y 7 s (fondo), perteneciente al Departamento de Geografía, Geología y Mineralogía, de la División de Mineralogía y Ciencias de los Materiales, de la Universidad de Paris Lodron de Salzburgo, Austria. Los elementos medidos y las líneas empleadas fueron Bi ($L\alpha$), Pb ($K\alpha$), Cu ($K\alpha$), Ag ($L\alpha$), Fe ($K\alpha$), Cd ($L\beta$), Sb ($L\alpha$), S ($K\alpha$), Se ($K\alpha$) y Te ($L\alpha$). Al registrar variaciones químicas importantes las sulfosales de las series homólogas, se analizaron veintiséis puntos o granos minerales distribuidos de la siguiente manera: cuatro en bismutinita, cuatro en tetradimita, seis en gustavita y doce en lillianita, proporcionalmente al grado de varianza en la composición de cada especie analizada.

Para los estudios de difracción se emplearon dos difractómetros: un Rigaku-Denki Modelo D-Max II-C (Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios-LANAIS de la Universidad Nacional de Salta, Argentina) y un equipo Rigaku-Denki modelo MiniFlex (Departamento de Físico-Química de la Facultad de Ciencias Químicas (Universidad Nacional de Córdoba, Argentina). Ambos operan con radiación Cu $K\alpha$ filtrada con Ni. El diagrama de difracción de los minerales secundarios de bismuto se corrió entre 3 y $100^\circ 2\theta$, con un paso de $0,03^\circ 2\theta$ y un tiempo de conteo de 15 s por paso.

El control semicuantitativo de los elementos mayoritarios en la composición de kettnerita se efectuó mediante un equipo de microscopía electrónica Philips SEM 515 con analizador EDAX modelo PV 9900, con rango de detección instrumental entre Na y U (Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina).

EL 'SKARN' DE TUNGSTENO Y SU PARAGÉNESIS METALÍFERA Bi-Pb-Ag-Te

En los 'skarns' de Olaen, el principal mineral de mena es scheelita, intercrecido con cuarzo y asociado con silicatos cálcicos, en especial granate (serie grosularia-andradita), epidota (destacándose los cristales excepcionalmente bien formados y diáfanos de la mina Mogote de la Picaza), vesuvianita, piroxenos y anfíboles cálcicos. Asociaciones minerales tardías como fluorita, cuarzo y calcita por lo común rellenan drusas y geodas, junto a escasos sulfuros (predominantemente esfalerita) y sulfosales de Bi en cumulos lentiformes. En la clasificación de skarn basada en la asociación mineral calcosilicatada dominante, los 'skarns' metalíferos como el skarn cálcico de tungsteno de la Pampa de Olaen configuran una subclase que, como las de metales de base, los skarns de cobre y los 'skarns' de zinc-plomo, son notablemente escasas dentro del

contexto común de los 'skarns' de calcio y los de magnesio (Einaudi *et al.*, 1981).

La asociación metalífera objeto de esta contribución se halló diseminada dentro de una masa constituida por una asociación de silicatos cálcicos, cuarzo, fluorita, scheelita y calcita, de reducida extensión areal. En orden decreciente de abundancia, los minerales presentes son cuarzo > anfíbol cálcico > epidota, fluorita > scheelita > calcita > esfalerita, bismutinita > piroxeno > otros sulfuros. El cuarzo forma agregados compactos blanco agrisados, mientras que la epidota se presenta como cristales centimétricos aplanados de típico color verde oliva, frecuentemente incluidos dentro del cuarzo. El anfíbol cálcico (ópticamente identificado como de la serie tremolita-ferroactinolita) se encuentra en masas compactas de cristales finos

TABLA 1. ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE GUSTAVITA $PbAgBi_2S_6$ - P2./c.

Gustavita						
Elemento	1a		1b		2	3
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% en peso	% en peso
Bi	27,48	55,07	27,47	55,46	51,71	53,2
Pb	9,26	18,41	9,19	18,40	22,00	19,9
Cu	0,35	0,22	0,36	0,22	--	--
Ag	8,41	8,70	8,38	8,73	7,37	9,4
Fe	0,04	0,00	0,00	0,00	--	--
Cd	0,03	0,10	0,00	0,00	--	--
Sb	0,03	0,74	0,00	0,00	--	--
S	54,32	16,70	54,44	16,86	17,27	17,4
Se	0,03	0,95	0,00	0,00	--	--
Te	0,03	0,79	0,15	0,19	--	--
Total (%)	100,00	99,28	100,00	99,86	98,35	99,9

1a-b- 'skarn' de Los Guindos, Córdoba (dos muestras); 2- Ivigtut, SO de Groenlandia (Karup-Møller, 1970); 3- Camsell River, Canadá (Harris y Chen, 1975).

TABLA 2. ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE GUSTAVITA Y DE TETRADIMITA Bi_2Te_2S - R3 m.

Gustavita			Tetradimita			
Elemento	1c		1		2	3
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% en peso	% en peso
Bi	29,91	61,80	40,01	58,48	58,95	57,7
Pb	3,24	6,64	0,21	0,31	0,00	0,6
Cu	1,22	0,77	0,00	0,01	0,03	1,9
Ag	11,60	12,38	0,14	0,11	0,03	0,0
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	--	0,1
Cd	0,00	0,08	0,32	0,25	(As 0,32)	(Zn 0,1)
Sb	0,00	0,04	0,14	0,13	0,00	0,4
S	53,46	16,95	21,03	4,72	5,43	4,2
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	--	--
Te	0,55	0,70	38,14	34,04	36,04	34,7
Total (%)	100,00	99,36	100,00	98,05	100,80	99,7

1c - 'skarn' de Los Guindos, Córdoba (tercera muestra); 1. Localidad de tetradimita; 2- 'skarn' de Portillo Argentino, Mendoza (Brodthorb y Wiechowski, 1998). 3- Mina Julio Verne (Sureda *et al.*, 1994).

de color verde grisáceo oscuro. Calcita y fluorita forman masas espáticas incoloras, similares entre sí, pero distinguibles bajo luz ultravioleta de onda corta por la fluorescencia rojo intenso de la calcita. Se ha observado piroxeno y, también, scheelita formando granos blanquecinos, muy similares al cuarzo. Esfalerita y bismutinita (únicos sulfuros de esta paragénesis visibles macroscópicamente) forman mosaicos policristalinos anhedrales a subhedrales. Los productos de alteración en los cuerpos

calcosilicáticos están representados por masas limoníticas de textura esponjosa, sin otros minerales secundarios y no necesariamente procedentes de la destrucción de sulfuros.

Ocanto (2000) identificó bismutita en muestras procedentes del Mogote de la Picaza. Son pseudo-morfos con forma prismática alargada, muy probablemente según bismutinita (aunque no persisten relictos del mineral primario), de aspecto cripto-cristalino y que presentan una cubierta verdosa a

TABLA 3. ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE BISMUTINITA Bi_2S_3 -PBNM.

Bismutinita						
1a			1b		2	3
Elemento	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% en peso	% en peso
Bi	37,72	77,60	38,30	77,91	73,69	78,72
Pb	1,60	3,27	1,31	2,64	4,39	1,31
Cu	1,51	0,95	1,30	0,80	1,24	--
Ag	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	--
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	--	--
Cd	0,2	0,23	0,00	0,09	--	--
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	--	0,67
S	58,95	18,60	59,09	18,44	18,51	18,75
Se	0,00	0,0	0,00	0,07	--	--
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	(As 0,95)	--
Total (%)	100,00	100,65	100,00	99,96	98,85	99,45

1a-b- 'skarn' de Los Guindos, Córdoba (dos muestras); 2- 'skarn' del Portillo Argentino, Mendoza (Brodtkorb y Wiechowski, 1998). Mina Pirquitas, Rinconada, Jujuy (Paar *et al.*, 1996).

TABLA 4. ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LILLIANITA $Pb_3Bi_2S_6$ Y ANDORITA $PbAgSb_3S_6$.

Lillianita (LHS)						
1				2	3	
Elemento	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% en peso	% en peso
Bi	24,13	46,51	24,15	46,68	26,92	32,50
Pb	16,48	31,49	16,19	31,02	30,25	44,40
Cu	0,23	0,14	0,27	0,16	0,00	0,04
Ag	5,05	5,03	5,33	5,32	9,21	0,75
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	--	1,65
Cd	0,00	0,05	0,00	0,13	(As 1,55)	(As 0,02)
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	14,64	0,84
S	53,86	15,93	53,84	16,40	19,14	13,00
Se	0,00	0,01	0,00	0,00	As: 1,55	6,00
Te	0,25	0,30	0,22	0,26	0,00	--
Total (%)	100,00	99,45	100,00	99,97	100,06	99,20

1- 'skarn' de Los Guindos, Córdoba; 2- El Quevar, Salta (Robl, 2003). (99/100-z3-dh); 3- Prospecto Sargent, Tierra del Fuego (Ametrano *et al.*, 2000).

Andorita	Bi	Pb	Cu	Ag	As	Sb	S	Te	Total
% en peso	8,02	23,11	0,23	9,77	0,59	34,62	23,14	0,38	99,86
% atómico	3	8,82	0,27	7,18	0,64	22,55	57,27	0,27	100,00

amarilla y un núcleo gris oscuro. Mediante difracción de rayos X se constató que consisten de una mezcla de kettnerita, $CaBi[(CO_3)OF]$, con bismutita, $Bi_2(CO_3)_2O_2$ y otras fases minerales no identificadas en pequeña proporción. No se observaron diferencias entre muestras de distintos colores. La identificación de la kettnerita se basó en la presencia de picos diagnósticos (principalmente el localizado en 13,562 Å) y el refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X empleando los modelos

estructurales determinados por Grice *et al.* (1999, kettnerita) y Grice (2002, bismutita). La presencia de Ca y Bi en kettnerita (Fig. 3) fue confirmada mediante espectroscopía dispersiva de energía, hallándose también trazas de Cu. Las tablas 5a, b y c ilustran los datos obtenidos mediante técnicas de DRX, se dan los espaciados interplanares y sus correspondientes intensidades para bismutinita, tetradimita y kettnerita, en este último mineral con el refinamiento Rietveld. Debe tenerse en cuenta

que hay una marcada superposición de muchas reflexiones de la bismutita y la kettnerita, debido a dimensiones de celda similares y a la simetría pseudotetragonal (estrictamente es ortorrómbica, grupo espacial *Pmmn*, Grice *et al.*, 1999) de la kettnerita y tetragonal (grupo espacial *Imm2*, Grice, 2002) de la bismutita. La presencia de algunas reflexiones propias de una u otra fase en regiones sin interferencias permite confirmar la coexistencia de ambos minerales.

La minerografía en secciones pulidas documenta, para el 'skarn' Los Guindos, una asociación metasomática en un ensamble mineral poligranular, inhomogéneo y blastoseriado, con una granometría entre 5 cm y 4 μ m en donde prevalecen los minerales transparentes (95%), en su mayoría silicatos del 'skarn'. Los minerales opacos se reducen a pequeñas segregaciones elongadas de sulfuros y sulfosales, de pocos centímetros y de distribución aleatoria, en donde predominan esfalerita y bismutinita. Los accesorios mayores de esta paragénesis son tetradimita y lillianita, mientras que gustavita, andorita, calcopirita y pirita constituyen minerales accesorios menos frecuentes. Covellina, hematita y un mineral problemático, no identificado, son muy escasos.

La bismutinita es el mineral principal en cristales prismáticos largos, centimétricos a milimétricos, que muestran frecuentes texturas de corrosión y reemplazo por piroxeno (Fig. 4a, b). Fue confirmado por difracción de rayos X, y al igual que tetradimita

exhiben una concordancia aceptable con las fichas PDF respectivas. Esfalerita le sigue en abundancia, en mosaicos poligranulares anhedrales, a veces con muchas inclusiones de calcopirita en gotas pequeñas y en una típica sintaxia de exsolución (Fig. 4c). Tetradimita, andorita, lillianita y gustavita son los accesorios intercrecidos preferentemente con bismutinita. Lillianita muestra color gris blanco amarillento, débil pleocroísmo y una anisotropía de color muy característica (Fig. 4d). Tetradimita se destaca por su excelente clivaje basal {0001}, el poder de reflexión más alto de la paragénesis de minerales de bismuto y dureza mayor que bismutinita (Fig. 4e-f). Gustavita, en un extremo de la serie homóloga de la lillianita, es de color gris azulado y posee la reflectividad más baja de estas sulfosales de bismuto (Fig. 4b). Algunos análisis muestran un déficit de Pb y exceso de Ag. Andorita aparece en granos xenomorfos blancos anisótopos, semejantes a galena, pero con dureza y reflectividad menores que bismutinita y lillianita. Un sólo análisis de microsonda, para la diagnosis mineral, arrojó un porcentual en peso de: Bi = 8,02; Pb = 23,11; Cu = 0,23; Ag = 9,77; As = 0,59; Sb = 34,62; S = 23,14; Te = 0,38; Total = 99,86. El porcentual atómico correspondiente es: Bi = 3; Pb = 8,82; Cu = 0,27; Ag = 7,18; As = 0,64; Sb = 22,54; S = 57,27; Te = 0,27; Total = 100,00 (Fig. 5a). La fórmula empírica resultante, calculada con once átomos para andorita de Los Guindos, es:



Las texturas hipergénicas están casi ausentes, apenas una paragénesis de oxidación esbozada en las trazas diminutas de covellina en bordes de esfalerita y de escasa hematita asociada a pirita (Fig. 4g). Hay un mineral muy escasamente representado, que no pudo ser precisamente identificado, pues no pudo ser localizado en la microsonda. Es un único cristal subidiomorfo rectangular pequeño, de 30 μ m de arista mayor, color gris pardo oliva, con birreflectancia y anisotropía apenas distintiva e inclusiones blancas, en una posible asociación wittichenita-bismuto (Fig. 4h). Las tablas 1, 2, 3 y 4 muestran los análisis químicos de gustavita, tetradimita, bismutinita y lillianita, junto con análisis de otras yacencias argentinas o extranjeras que se ilustran con fines comparativos.

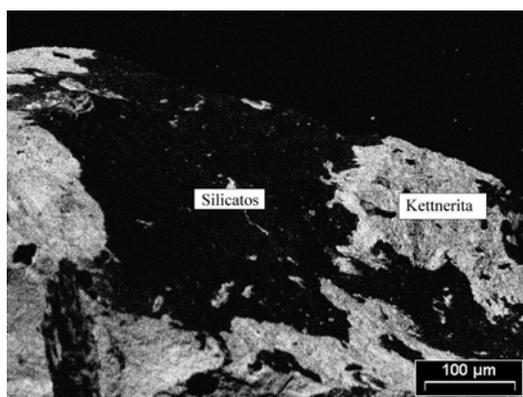


FIG. 3. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) con kettnerita y los silicatos del skarn, mina Mogote de La Picaza, Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina. Se ilustra el ensamble mineral carbonato-silicato y una escala gráfica en micrómetros.

TABLA 5A. DATOS RÖNTGENOGRÁFICOS DE BISMUTINITA EN LOS GUINDOS, CÓRDOBA, ARGENTINA, COMPARADOS CON PDF 17-0320.

Bismutinita PDF #17-0320		Bismutinita Los Guindos	
d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
5,604	20	5,654	49
5,566	6		
5,040	20	5,046	18
3,967	40	3,973	30
3,748	18	3,757	8
3,569	100	3,576	100
3,530	60	3,531	47
3,253	16		
3,118	80	3,123	40
2,824	14		
2,812	50	2,810	22
2,717	30	2,720	8
2,709	4		
2,641	18	2,642	7
2,521	40	2,523	37
2,499	12		
2,456	10	2,460	5
2,305	20	2,305	10
2,258	30	2,258	17
2,241	12		
2,188	6		
2,130	8		
2,118	10	2,125	6
2,096	10	2,097	10
2,075	10	2,079	7
1,990	18	1,989	7
1,985	16		
1,953	40	1,955	18
1,945	30		
1,937	16		
1,932	10	1,933	11
1,919	18	1,919	8
1,884	25	1,886	40
1,857	14	1,858	10
1,853	16		
1,834	10		
1,785	4	1,788	5
1,780	8		
1,765	6		
1,750	8	1,742	7
1,738	35	1,736	10
1,683	5	1,682	5

TABLA 5B. DATOS RÖNTGENOGRÁFICOS DE TETRADIMITA EN LOS GUINDOS, CÓRDOBA, ARGENTINA, COMPARADOS CON PDF 19-1330.

Tetradimita PDF #19-1330		Tetradimita Los Guindos	
d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
4,86	30		
3,61	30		
3,26	30		
3,10	100	3,2	80
2,756	30		
2,592	30		
2,453	30		
2,292	100	3,01	100
2,159	50	2,166	30
2,111	75	2,120	40
1,965	75	2,012	40
1,929	75	1,940	40
1,825	30		
1,776	30		
1,743	50	1,753	20
1,679	10		
1,638	75b	1,640	30
1,603	50	1,610	10
1,569	50	1,572	10
1,556	50		
1,513	10		
1,441	50		
1,426	30		
1,407	10		
1,383	10		
1,369	30		
1,348	75	1,352	20
1,297	75	1,302	20
1,258	50b		
1,232	10		
1,222	10		
1,212	75	1,219	10
1,184	30		
1,172	10		
1,108	10		
1,096	10		
1,085	30		
1,053	50		
1,015	75	1,027	<10
1,003	30		
0,9861	30		
0,9728	10 + 8 líneas		

GUSTAVITA EN EL 'SKARN' DE LOS GUINDOS

La gustavita es una sulfosal de Pb-Bi-Ag hallada por primera vez en las pegmatitas de Ivigtut y nominada así por G.A. Hageman (1842-1916), ingeniero químico durante los orígenes de la industria del aluminio en el clásico yacimiento de criolita de Ivigtut, que se localiza en el suroeste de

Groenlandia (Karup-Møller, 1970). Posteriormente, del estudio cristalquímico de la subclase sulfosales, gustavita se ubica en la serie homóloga de la lillianita (LHS) (Makovicky y Karup-Møller 1977a, b). La estructura modular en las moléculas complejas de los sulfuros y sulfosales muestra el

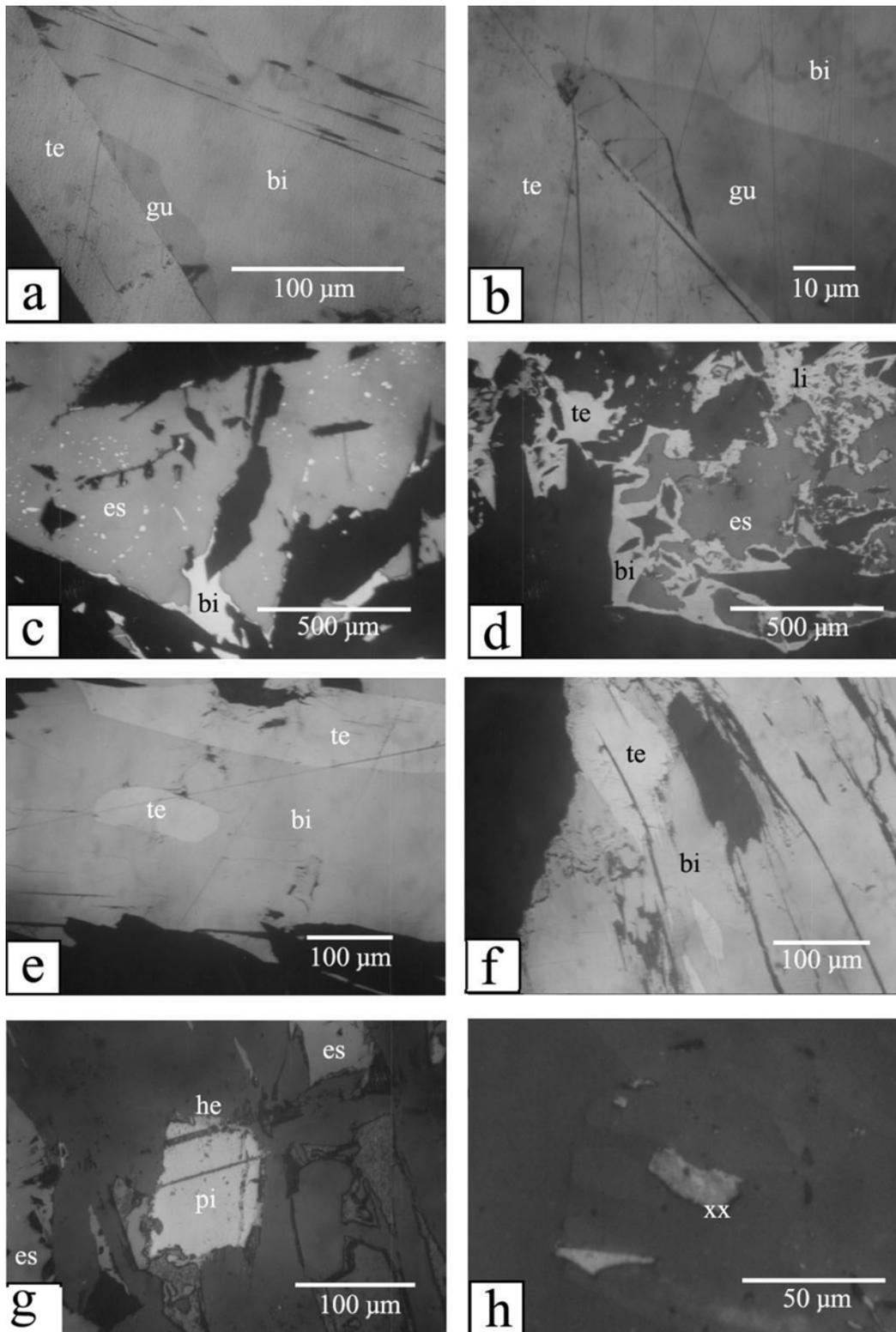
TABLA 5C. DATOS RÖNTGENOGRÁFICOS DE KETTNERITA EN LOS GUINDOS, CÓRDOBA, ARGENTINA, COMPARADOS CON PDF 89-6526.

Kettnerita PDF #89-6526		Kettnerita Los Guindos	
d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/I _o
13,569	999	13,562	999
6,785	88	6,781	110
3,657	118	3,669	175
3,392	40	3,391	61
3,314	157	3,323	223
2,908	393	2,913	600
2,714	45	2,700	62
2,685	120	2,696	186
2,634	92	2,649	148
2,530	51	2,532	77
2,262	20	2,260	34
2,105	104	2,109	165
1,899	71	1,905	158
1,7297	72	1,729	148*
1,7265	78		
1,5899	84	1,594	155

El diagrama de referencia No. 89-6526 fue calculado partiendo de los datos estructurales obtenidos mediante difracción de cristal único por Grice *et al.* (1999). Las reflexiones con intensidad <5% fueron omitidas.

ensamble mayor de bloques, barras o capas de estructuras arquetípicas simples, por principios cristaloquímicos de gran escala en celdas elementales grandes, con frecuencia macladas, que configuran estas estructuras recombinadas de orden superior (Lima de Faría *et al.*, 1990). El caso que nos ocupa es una serie acrecional extensiva cuyos miembros son sulfosales de Pb-Bi-Ag donde las estructuras consisten en capas alternadas del arquetipo PbS dispuestas paralelas a $(311)_{\text{PbS}}$, planos que también representan, según el caso, la reflexión y el contacto en macla de la celda elemental. Los distintos homólogos de la serie difieren en el espesor de las capas del arquetipo PbS, situación expresada por el número N de octaedros en la cadena de octaedros que corta diagonalmente cada capa arquetípica individual y es paralela a $[011]_{\text{PbS}}$, donde el traslape de octaedros adyacentes sobre el plano de simetría es remplazado por prismas en doble capa PbS_{6+2} en coordinación trigonal y con los átomos de Pb en el plano de reflexión (Otto y Strunz, 1968). Cada homólogo se identifica como $N_1.N_2L$ donde N_1 y N_2

son los valores de N para los dos conjuntos de capas adyacentes y alternantes, y no necesariamente deben ser iguales. La fórmula química es $\text{Pb}_{N-1-2x}\text{Bi}_{2+x}\text{Ag}_x\text{S}_{N+2}$ ($Z = 4$), donde $N = (N_1 + N_2)/2$ y x es el coeficiente de la sustitución $\text{Bi} + \text{Ag} = 2\text{Pb}$, donde el parámetro es máximo cuando $X_{\text{max}}(38) = (N-2)/2$. Los valores de N se calculan a partir de la relación Pb:Bi:Ag en el mineral investigado (Makovicky y Karup-Møller, 1977b). La existencia de estos homólogos en el grupo de la lillianita depende de los tamaños adecuados en los poliedros de coordinación de orden 6 (octaedros *versus* prismas trigonales), el cierre efectivo del balance de valencias locales en la celda y la facilidad consecuente de un apilamiento octaédrico regular del arquetipo, que para lillianita ideal es $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, con simetría rómbica y $N_1;N_2=4;4$ (Takagi y Takéuchi, 1972). Así, en gustavita ideal la fórmula es PbAgBiS_3 , también con $N_1;N_2=4;4$, pero con una distorsión importante en la celda reflejada en una simetría monoclinica donde $\beta=107,2^\circ$ (Kupcic y Steins, 1990).



En el grupo minero los Guindos se ha identificado homólogos de lillianita y de gustavita, con diferente grado de sustitución de elementos afines en diadocia, como fases minerales ópticamente bien contrastadas y características. Gustavita se presenta en granos xenomorfos a groseramente tabulares, de color gris azulado con birreflectancia distintiva y anisotropía de intensidad débil. De reflectividad mediana, muestra el poder reflector más bajo entre los minerales de bismuto examinados en Los Guindos (Fig. 4c, d). Lillianita yace en granos gris amarillento muy claros, anhedrales a idiomorfos de hábito fibroso (Fig. 4e). Tiene un pleocroísmo poco distintivo, una anisotropía de color débil y una reflectividad medianamente alta. Las tablas 1, 2 y 4 muestran los análisis

químicos representativos realizados sobre 18 puntos de microsonda electrónica en minerales de la serie homóloga ^{4,4}L. La fórmula empírica, calculada con once átomos y más ajustada a la fórmula ideal para gustavita de Los Guindos, es:



La figura 5a exhibe los resultados en el diagrama ternario galena-bismutinita-argentita y compara los minerales de Pb, Bi y Ag de Los Guindos con análisis de minerales afines de otras localidades argentinas. La figura 5 b-c ilustra, en vista capital [001], la estructura modular en gustavita y lillianita, los términos extremos de esta serie acrecional homóloga.

COMPARACIÓN CON OTRAS YACENCIAS ARGENTINAS

El único antecedente de un sulfo-telururo en la Pampa de Olaen lo constituye una muestra de tetradimita depositada en la Colección del Museo de Mineralogía 'Dr. Alfredo Stelzner' de la Universidad Nacional de Córdoba (número de catálogo 64). Supuestamente procede de la mina Ameghino en Pampa de Olaen, aunque tal nombre no se corresponde con ninguno de los detallados registros de pertenencias mineras efectuados por Valdez (1984) sobre la base de información de la Dirección Provincial de Minería de Córdoba.

Las primeras especies argento-bismutíferas de la serie homóloga de la lillianita en Argentina se han citado para el prospecto polimetálico epitermal Oro del Sur, Mendoza (Wiechowski *et al.*, 1996) y luego, con una variedad selenífera de lillianita, en los depósitos estratoligados polimetálicos

volcanogénicos (SMV) del prospecto Sargent, de la isla de Tierra del Fuego (Ametrano *et al.*, 2000). Recientemente se ha determinado la presencia de miembros de la LHS en la mina Armonía del volcán El Quevar, Salta, si bien no participan de la mena metalífera principal (Robl, 2003, 2004). Es interesante señalar que, al recalcular algunos análisis adscritos a esta serie por Robl (2003), se advierten varios ejemplares próximos al extremo de gustavita, esto es, lillianitas bismutíferas ubicadas entre la gustavita de Los Guindos y la lillianita bismutífera de Oro del Sur (Fig. 5a). Otros de los minerales más abundantes descritos en esta contribución para Los Guindos, como bismutinita y tetradimita, aparecen también en las rocas del skarn (diópsido-granate) del Portillo Argentino, Mendoza (Brodtkorb y Wiechowski, 1998), junto a

FIG. 4. **a**- fotomicrografía que muestra gustavita (**gu**), gris oscuro, entre bismutinita (**bi**), gris claro, con líneas visibles de clivaje {010}MB y un cristal tabular de tetradimita (**te**), con clivaje {0001}MB. Nícoles paralelos, en aceite. Los Guindos, Córdoba, Argentina; **b**- Detalle de a) con el punto triple entre gustavita, bismutinita y tetradimita. Nícoles paralelos, en aceite; **c**- vista panorámica que ilustra esfalerita predominante (**es**) con inclusiones gotiformes de calcopirita y bismutinita marginal blanca. Alrededor de esfalerita, diminutos cristales de covellina forman bordes discontinuos hacia los minerales transparentes. Nícoles paralelos, en aire; **d**- vista del arreglo textural entre los sulfuros metálicos y los minerales calcosilicatados transparentes del 'skarn'. Esfalerita con gotas de calcopirita, bismutinita, tetradimita, lillianita (**li**) en agregados cristalinos fibrosos y escasa gustavita en el sector superior izquierdo. Nícoles paralelos, en aceite; **e**- detalle de un desarrollo paralelo entre bismutinita y tetradimita. Nícoles paralelos, en aceite; **f**- detalle del desarrollo, con posible reemplazo, entre bismutinita y tetradimita mostrando el estrecho paralelismo de sus clivajes. Nícoles paralelos, en aceite; **g**- inclusión de pirita (**pi**) subidiomorfa con una delgada corona de hematita (**he**). Nícoles paralelos, en aceite. **h**- cristal anisótropo indeterminado (**xx**), gris oliva oscuro, con inclusiones granulares blancas (posible wittichenita incluida por bismuto). Nícoles paralelos, en aceite.

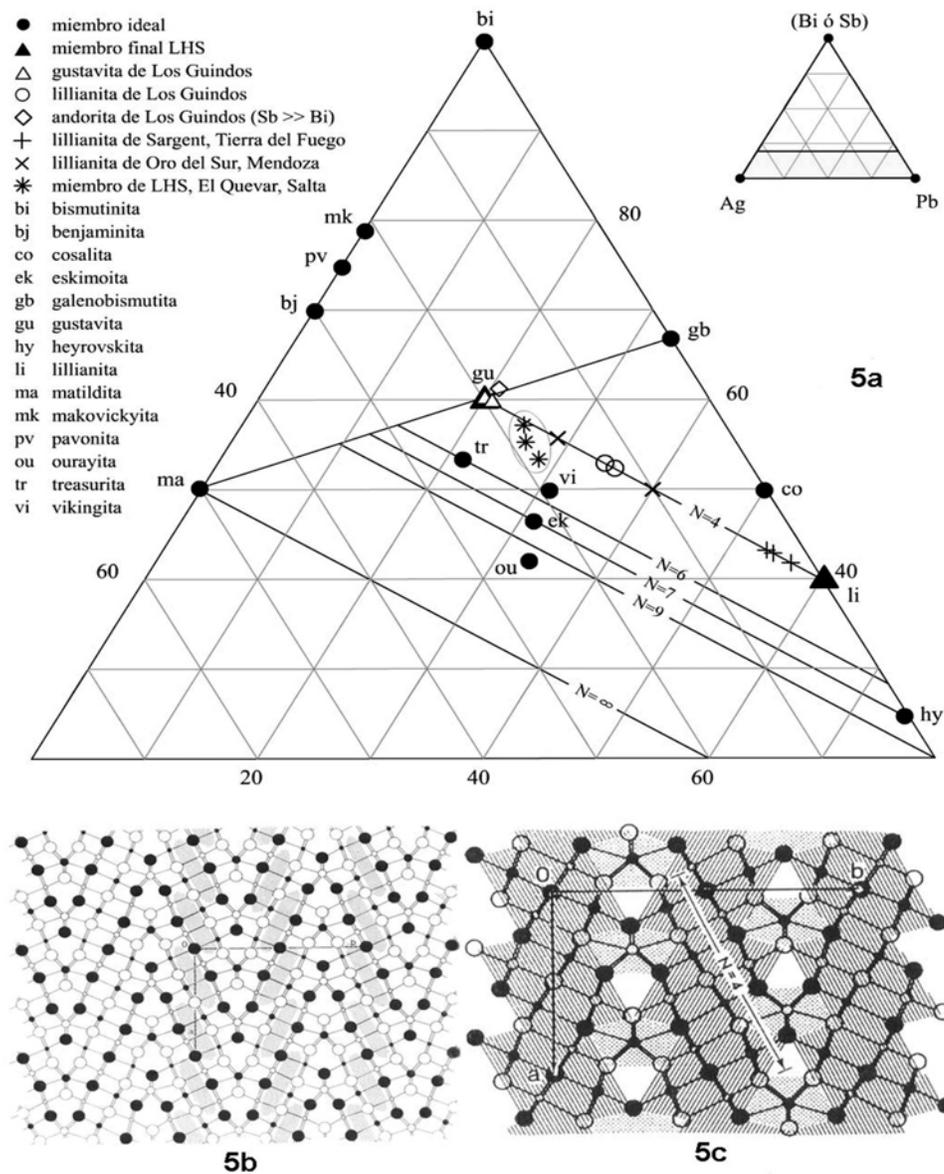


FIG. 5. **a**- el diagrama ternario galena-bismutinita-argentita ilustra la composición de las sulfosalas de plata y bismuto del grupo mineral Los Guindos y de otros yacimientos metalíferos argentinos con minerales afines para su comparación. **b**- estructura de gustavita. Dos niveles atómicos de la subcelda separados por 2 Å. Círculos de tamaño decreciente: S, Pb, Bi y Ag. El punteado indica recintos alargados con pares electrónicos de Bi (Kupcik y Stein, 1990); **c**- estructura de lillianita. Los círculos llenos y vacíos indican átomos en $z = 0$ y $1/2$, respectivamente, con eje vertical $z = 4,1$ Å y $N_1:N_2 = 4:4$ en la serie acrecional homóloga. Círculos de tamaño decreciente: S; Pb y (Pb,Bi). Capas de arquetipo galena rayadas; bicapas de prismas de coordinación trigonal punteadas (Takagi y Takéuchi, 1972).

galenobismutita y cosalita. Andorita ya ha sido citada en la provincia de Jujuy, formando una asociación de sulfuros con calcosina, plata, stromeyerita, galena y cerargirita, en depósitos epitermales (Ag, Cu), de mina La Providencia

(Peralta y Sureda 1992) y en brechas hidrotermales silicificadas de la mina Miyuyo, asociada con estibinita, valentinita y cervantita (Ramírez *et al.*, 1998).

Comparando las composiciones químicas, se observa que la bismutinita de Olaen posee más Bi y menos Pb que la de Portillo Argentino. De igual modo en lillianita, las de Olaen tienen más plata y telurio, están exentas de Fe y los contenidos de Se y Cu son menores de los registrados en la lillianita fueguina (Ametrano *et al.*, 2000); mientras que en Oro del Sur lillianita muestra dos variedades contrastadas: un mineral tiene Ag y Cu en proporción mayor que Olaen y la otra variedad registra contenidos inferiores de ambos metales (Wiechowski *et*

al., 1996). En las menas subvolcánicas de El Quevar (Robl, 2003), existen miembros de las LHS, PHS y AHS con las estructuras zonales frecuentes de estas sulfosales accesorias, cuyo tenor metálico también, como sucede en Los Guindos, suele ser comparativamente muy alto en bismuto y plata. En tetradimita las diferencias más notables radican en el contenido mayor de Ag y Sb del mineral de Los Guindos. En el Portillo Argentino tetradimita posee 0,32% de As (Brodtkorb y Wiechowski, 1998), mientras que en Olaen posee hasta 0,25% de Cd.

DISCUSIÓN Y CONSIDERACIONES GENÉTICAS

Las observaciones realizadas se corresponden con una evolución metalogénica en varios episodios que se extenderían desde el Neoproterozoico al Paleozoico Superior. Brodtkorb y Pezzutti (1991) han sido las primeras autoras en señalar la precipitación sinsedimentaria de scheelita finamente diseminada y concordante con un skarn cálcico-silicático de grano grueso y diseño groseramente tabular o estratiforme en el sector Los Guindos de la Pampa de Olaen. La posibilidad de una metalogenia volcánogénica submarina por exhalaciones hidrotermales en una cuenca precámbrica, afectada luego por orogénias posteriores, se infiere desde otros depósitos de wolframio de la sierra de San Luis (Gamba, 1999a), en donde los protolitos son reconocibles bajo la forma de metavulcanitas: **a)** meta-andesitas en Pampa del Tamboreo (Hack *et al.*, 1991); **b)** metabasaltos toleíticos en las anfibolitas de la Sierra del Morro oeste (Delakowitz *et al.*, 1991); **c)** meta-riolitas en Paso del Rey (Fernández *et al.*, 1991). La singénesis de las menas de wolframio habría acontecido en un arco volcánico desarrollado antes o durante la orogenia Pampeana (Proterozoico superior-Cámbrico inferior; Aceñolaza y Toselli, 1976), en los episodios efusivos del ciclo Pannotiano (Stump, 1987; Sureda y Omarini, 1999). Esta tipología de depósitos minerales surgió de la Escuela de Munich (Maucher 1965, 1976; Höll, 1966, 1977; Schenk y Höll, 1991), como los depósitos estratoligados alpinos (Sb-W-Hg), con grandes yacimientos económicos. Entre estos destaca la mina Felbertal, Mittersill, Austria, al presente en actividad, que ha producido desde 1975 más de 7 Mt de menas con ley media de 0,5%

WO₃, a razón de 400.000 t/año (Ebner *et al.*, 2000). Estos depósitos de scheelita se describen como de origen sinsedimentario-volcanogénico, luego metamorfizados, donde las recientes investigaciones radiométricas e isotópicas identifican dos episodios metalogénicos separados para el wolframio (Eichhorn *et al.*, 1999, Höll y Eichhorn 2000; Eichhorn *et al.*, 2000; Raith *et al.*, 2001).

Las relaciones geológicas actuales y las propiedades de un 'skarn' cálcico oxidado de tungsteno con scheelita, dominante en el grupo Los Guindos, revelan su formación a partir del desarrollo metasomático del 'skarn' dentro del área de influencia de los plutones graníticos, que afloran unos 5 km al oeste y posiblemente registrando una menor distancia en profundidad. Las temperaturas de homogeneización obtenidas sobre la epidota proporcionan valores de 282 a 341°C, con una media de 315°C y con salinidades entre 6,2 y 12,3 % eq. en peso de NaCl, en Mogote de la Picaza; y de 316 a 361°C, con una media de 339°C±14°C y con una salinidad de 6,2 a 8,2% equivalente en peso de NaCl, en El Minerito (Ocanto, 2000). Las texturas y la paragénesis revelan una historia térmica compleja en el 'skarn', con diaforesis y dos picos de temperaturas altas como mínimo. Existe una alteración hidrolítica retrógrada marcada, que suele ser muy frecuente en los sucesos deutéricos durante la formación de los 'skarn' cálcicos de tungsteno (Einaudi *et al.*, 1981); y aquí se aprecia en el predominio de la epidota, anfíbola actinolítica, vesubianita y grandita sobre los piroxenos diopsídicos, con una cristalización notable de scheelita granular gruesa, pobre en molibdeno. Entre los

minerales opacos destacan esfalerita y sulfosales de bismuto, siendo posible asociar la presencia de kettnerita como un producto frecuente de alteración de minerales portadores de Bi en presencia de soluciones ricas en Ca y F, aunque comúnmente confundido con bismutita (cf. Colombo *et al.*, 2002). La litofacies granítica dominante en Achala (monzogranito porfírico) ha sido datada mediante U/Pb en zircones, con 368±2 Ma (Dorais *et al.*, 1997). Una edad muy próxima registran los monzogranitos evolucionados de Characato, mediante isocrona de Rb/Sr, con 358±9 Ma (Rapela *et al.*, 1991). Éstos son granitos calcoalcalinos según Lira y Kirschbaum (1990), se han emplazado durante la orogenia Achaliana y pertenecen al ciclo Gondwaniano. Al presente no parece posible identificar los eventuales protolitos volcanogénicos precámbricos en las rocas del 'skarn', a excepción de las anfibolitas que, según Gamba (1999b), son ortoanfobolitas que podrían representar basaltos tipo N-MORB metamorfizados. Tampoco se pudo hallar turmalinitas en el grupo minero junto a las

metamorfitas que integran la Formación Quilpo (paragneises, mármol, rocas calcosilicáticas y anfibolitas) del Complejo Metamórfico La Falda. A nivel mundial es interesante observar cierta correlación geoquímica positiva entre metales como W, Mo y Bi en paragénesis semejantes. Así, sulfosales de bismuto muy poco frecuentes y menos abundantes, como acontece con gustavita, suelen coexistir con scheelita y/o molibdenita y/o powellita en diferentes yacimientos, típicamente en skarn e hidrotermales polimetálicos de mineralogía muy variada, citados al presente en Argentina, Austria, EE.UU (California y Nevada), Perú y Rumania (Czamanske y Hall, 1975; Crowley *et al.*, 1997; Cook, 1998; Stolburg, 1984; Dunning *et al.*, 1991, Ebner *et al.*, 2000). Los 'skarns' de tungsteno y aún los de metales de base, son característicos en las orogenias de márgenes continentales activos, junto a la subducción y a la evolución cortical de magmas graníticos, tal como habría acontecido en la Pampa de Olaen, Córdoba, durante la historia paleozoica del Gondwana.

CONCLUSIONES

- La paragénesis de sulfuros de bismuto y plata en el grupo minero Los Guindos es compatible con una alteración hidrolítica retrógrada, típica en los sucesos terminales de la formación de los 'skarn' cálcicos de tungsteno, en donde scheelita es la mena dominante. Las rocas del 'skarn' revelan el metasomatismo de los protolitos calcáreos y silico-clásticos en áreas de influencia de granitos calcoalcalinos, que se vinculan con la orogenia Achaliana.
- La historia térmica del 'skarn' es compleja, con una paragénesis de estadio retrógrado oxidado caracterizada por epidota, cuarzo, actinolita, calcita, scheelita y fluorita, pero con neoblastesis de

piroxeno en reemplazo de bismutinina que sugiere un pico térmico posterior. El tema está abierto a nuevas investigaciones.

- El hallazgo de andorita, gustavita, kettnerita, lillianita y tetradimita, acompañando los sulfuros predominantes esfalerita y bismutinina, confirma que tras Bi y Zn, Ag y Te son también oligoelementos metálicos destacados en la paragénesis polimetálica de un estadio hidrolítico deutérico (Bi, Zn, Ag, Pb, Sb, Te, Cu, Cd, Sn, Sb, Se), en los 'skarns' de tungsteno que se han formado en la Pampa de Olaen de la provincia de Córdoba.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Dr. W.H. Paar y al Dr. D. Topa el apoyo brindado y el acceso al equipamiento analítico de la División de Mineralogía y Ciencias de los Materiales, Universidad de Salzburgo, Austria, durante una residencia

académica (RS); a los Dres. R.E. Carbonio, P. König y N. Menegatti (Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires y Universidad Nacional de Salta, Argentina) por su colaboración con las determinaciones por difracción de rayos X; y al

técnico principal del CONICET R. Domínguez por los cortes delgados y probetas minerográficas. Se reconoce a los árbitros de la Revista Geológica de Chile, Dr. M. Suárez (Servicio Nacional de Geología y Minería, Chile) y Sr. F. Henríquez (Universidad de Santiago de Chile), además de un tercer revisor anónimo, las importantes sugerencias que han mejorado la versión definitiva del manuscrito

original. Finalmente, el reconocimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) por los subsidios recibidos y el soporte institucional proporcionado a los autores mediante PIP personales y el marco del convenio internacional vigente entre el CONICET (Argentina) y el 'Fond zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Austria' (FWF).

REFERENCIAS

- Aceñolaza, F.G.; Toselli, A.J. 1976. Consideraciones estratigráficas y tectónicas sobre el Paleozoico inferior del Noroeste Argentino. *In Congreso Latinoamericano de Geología, No. 2, Actas 2: 755-766*. Caracas.
- Ahlfeld, F.; Olsacher, J. 1944. Tetradimita de la Sierra de Córdoba. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias 7 (3):150-161*. Córdoba.
- Ametrano, S.; Etcheverry, R.O.; Echeveste, H. 2000. Lillianita selenífera y otros minerales portadores de Bi, Se y Ag en manifestaciones polimetálicas SMV de Tierra del Fuego, Argentina. *Mineralogía y Metalogenia 2000, Instituto de Recursos Minerales (INREMI) (6): 32-35*. La Plata.
- Angelelli, V. 1984. Yacimientos metalíferos de la República Argentina (colaboraron R. Etcheverry; C. Tommasi; A. González). *Comisión de Investigación Científica y F.C.N. y Museo de La Plata, Instituto de Geología Aplicada, Universidad Nacional de La Plata 2: 642-643*. La Plata.
- Bonalumi, A.A.; Sfragulla, J.; Martino, R.; Zarco, J.; Carignano, C.; Baldo, E.A.; Kraemer, P.; Escayola, M.; Tauber, A.; Cabanillas, A.; Juri, E.; Torres, B. 1998. Hoja geológica 3166-IV Villa Dolores. Provincias de Córdoba y La Rioja. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), Programa Nacional de Cartas Geológicas, Versión Preliminar, 122 p*.
- Brodtkorb, M.K. de. 2002. Las especies minerales de la República Argentina. Tomo 1. Clase 1. *In Elementos, Clase 2 Sulfuros y Sulfosales (Brodtkorb, M.K.; editor). Asociación Mineralógica Argentina: 246 p*. Buenos Aires.
- Brodtkorb, M.K. de; Wiechowski, A.M. 1998. Quimismo de los minerales de bismuto del Portillo Argentino, provincia de Mendoza. *In Reunión de Mineralogía y Metalogenia, No. 4 (1): 321-322*. Bahía Blanca.
- Brodtkorb, M.K. de; Pezzutti, N. 1991. Yacimientos scheelíticos en rocas calcosilicáticas asociadas a anfibolitas, provincias de San Luis y Córdoba. *In Geología de yacimientos de tungsteno de las provincias de San Luis y Córdoba, Argentina (Brodtkorb, M.K. de.; editor). Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Recursos Minerales (INREMI) 1: 169-184*. La Plata.
- Candiani, J.C.; Zarco, J.; Gamba, M.T.; Jerez, D. 2000. Hoja Geológica 3166-24: Pampa de Olaen. Boletín 234-bis. Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina 1:100.000. *Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, 129 p*.
- Carignano, C.; Cioccale, M.; Rabassa, J. 1999. Landscape Antiquity of the Central-Eastern Sierras Pampeanas (Argentina): Geomorphological Evolution since Gondwanic Times. *Zeitschrift der Geomorphologie N.F., Supplement 118: 245-268*. Berlin.
- Cook, N.J. 1998. Bismuth sulphosalts from hydrothermal vein deposits of Neogene age, N.W. Romania. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft 143: 19-39*. Viena.
- Colombo, F.; Carbonio, R.E.; Pannunzio Miner, E.V.; Lira, R. 2002. Kettnerita, clinobisvanita y bismutita de la pegmatita SD-2 (Córdoba): descripción mineralógica y cuantificación de los componentes de una mezcla con el método Rietveld. *In Mineralogía y Metalogenia 2002 (Brodtkorb, M.K. de; Koukharsky, M.; Leal, P.R.; editores). Universidad Nacional de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (1): 94-104*. Buenos Aires.
- Crowley, J.A.; Currier, R.H.; Szenic, T. 1997. Mines and Minerals of Peru-Julcani District (p: 87-89). *The Mineralogical Record 28 (4): 1-98*. Tucson.
- Czamanske, G.K.; Hall, W.E. 1975. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California. *Economic Geology 70 (6): 1092-1110*. Lancaster.
- Delakowitz, B.; Höll, R.; Brodtkorb, M.K. de.; Brodtkorb, A. 1991. Geología y génesis de yacimientos scheelíticos en la Sierra del Morro oeste, provincia de San Luis. En: Geología de yacimientos de tungsteno de las provincias de San Luis y Córdoba, Argentina (Brodtkorb, M.K. de, editor). *Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Recursos Minerales (INREMI) 1: 49-96*. La Plata.
- Demange, M.; Álvarez, J.O.; López, L.; Zarco, J.J. 1996. The Achala Batholith (Córdoba, Argentina): a composite intrusion made of five independent magmatic

- suites. Magmatic evolution and deuteric alteration. *Journal of South American Earth Sciences* **9** (1-2): 11-25.
- Dorais, M.J.; Lira, R.; Chen, Y.; Tingey, D. 1997. Origin of biotite-apatite-rich enclaves, Achala batholith, Argentina. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **130**: 31-46.
- Dunning, G.E.; Moss, G.E.; Cooper, J.F. 1991. The Outlaw Mine, Nye County, Nevada. *The Mineralogical Record* **22** (3): 171-182. Tucson.
- Ebner, F.; Cerny, I.; Eichhorn, R.; Götzinger, M.; Paar, W.H.; Prochaska, W.; Weber, L.; 2000. Mineral Resources in the Eastern Alps and Adjoining Areas. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **92**: 157-184.
- Eichhorn, R.; Höll, R.; Loth, G.; Kennedy, A. 1999. Implications of U-Pb SHRIMP zircon data on the age and evolution of the Felbertal tungsten deposit (Tauern Window, Austria). *International Journal of Earth Science* **88**: 496-512.
- Eichhorn, R.; Loth, G.; Höll, R.; Finger, F.; Schermaier, A.; Kennedy, A.; 2000. Multistage Variscan magmatism in the central Tauern Window (Austria) unveiled by U/Pb SHRIMP zircon data. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **139**: 418-435.
- Einaudi, M.T.; Meinert, L.D.; Newberry R.J. 1981. 'Skarn' Deposits. *Economic Geology* **75**: 317-391. Lancaster.
- Fantini, R.; Gromet, P.L.; Simpson, C.; Northrup, C.J. 1998. Timing of the high-temperature metamorphism in the Sierras Pampeanas of Córdoba, Argentina: implications for Laurentia-Gondwana interactions. *In Congreso Latinoamericano de Geología, No. 10, y Congreso Nacional de Geología Económica, No. 6, Actas 2*: 388-392. Buenos Aires.
- Fernández, R.; Pezzutti, N.; Brodtkorb, M.K. 1991. Geología, petrografía y yacimientos entre Pampa del Tamboreo-Paso del Rey, provincia de San Luis. In: Geología de yacimientos de tungsteno de las provincias de San Luis y Córdoba, Argentina. (Brodtkorb, M.K. de.; editor). *Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Recursos Minerales (INREMI)* **1**: 153-170. La Plata.
- Gamba, M.T. 1996. Minerales de Ag, Bi y Sn en la mina Loma Pajosa, distrito minero scheelítico Los Guindos, Córdoba, Argentina. *In Reunión de Mineralogía y Metalogenia, No. 3, Publicación del INREMI, Universidad Nacional de La Plata* (5): 119-121. La Plata.
- Gamba, M.T. 1999a. Distrito scheelítico Pampa de Olaen, Córdoba. *In Recursos Minerales de la República Argentina* (Zappettini E.O.; editor). *Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales* **35**: 251-256. Buenos Aires.
- Gamba, M.T. 1999b. Vinculación volcanigénica de los yacimientos de scheelita de Pampa de Olaen, Córdoba, Argentina: interpretación geoquímica de los protolitos metamorfizados. *Simpósio Sobre Vulcanismo e Ambientes Asociados N° 1*: p. 96. Brasil.
- Gay, H.D.; Gordillo, C.E. 1979. Hallazgo de helvita (Mn, Fe, Zn)₈[S₂(BeSiO₄)₆] en la mina Chingolo, Cosquín, Córdoba. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*, Córdoba, Tomo 53 (1-2): 71-76. Córdoba.
- Grice, J.D. 2002. A solution to the crystal structures of bismutite and beyerite. *Canadian Mineralogist* **40**: 693-698.
- Grice, J.D.; Cooper, M.A.; Hawthorne, F.C. 1999. Crystal structure determination of twinned kettnerite. *Canadian Mineralogist* **37**: 923-927.
- Hack, M.; Brodtkorb, M.K. de.; Höll, R.; Brodtkorb, A. 1991. Geología y consideraciones genéticas de los yacimientos scheelíticos entre el dique La Florida y Pampa del Tamboreo, Provincia de San Luis. *In Geología de yacimientos de tungsteno de las provincias de San Luis y Córdoba, Argentina* (Brodtkorb, M.K. de.; editor). *Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Recursos Minerales (INREMI)* **1** (66): 113-152. La Plata.
- Harris, D.C.; Chen, T.T. 1975. Gustavite: two Canadian occurrences. *The Canadian Mineralogist* **13**: 411-414.
- Höll, R. 1966. Genese und Altersstellung von Vorkommen der Sb-W-Hg-Formation in der Türkei und auf Chios/Griechenland. *Bayerische Akademie der Wissenschaft Mathematische und Naturwissenschaftliche Abhandlung* **127**: 118 p. Munich.
- Höll, R. 1977. Early Paleozoic Ore Deposits of the Sb-W-Hg Formation in the Eastern Alps and their Genetic Interpretation. *In Time and Strata Bound Ore Deposits*. (Klemm, D.D.; Schneider, H.J.; editores). *Springer Verlag*: 169-198.
- Höll, R.; Eichhorn, R.; 2000. Tungsten mineralization and metamorphic remobilization in the Felbertal scheelite deposit, Central Alps, Austria. *In Chapter 11* (Spry, B.G.; Marschall, B.; Vokes, F.M.; editores). *Review in Economic Geology* (11): 233-264. Littleton.
- Karup-Møller, S. 1970. Gustavite, a new mineral from Greenland. *The Canadian Mineralogist* **10**: 173-190.
- Kupcic, V.; Stein, M. 1990. Verfeinerung der Kristallstruktur von Gustavit $Pb_{1.5}Ag_{0.9}Bi_{2.5}Sb_{0.1}S_6$. *Berliner Deutscherische Mineralogische Gesellschaft* (2): 151-157.
- Lima de Faría, J.; Hellner, E.; Liebau, F.; Makovicky, E.; Parthé, E. 1990. Nomenclature of inorganic structure types. Report of the IUCr-Commission on Crystallographic Nomenclature, Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Crystallographica* **A46**: 1-11.
- Lira, R.; Kirschbaum, A.M. 1990. Geochemical evolution of granites from the Achala batholith of the Sierras Pampeanas, Argentina. *In Plutonism from Antarctica to Alaska* (Kay, S.M.; Rapela, C.W.; editors). *Geological Society of America, Special Paper* (241): 67-76. Boulder, Colorado.
- Makovicky, E.; Karup-Møller, S. 1977a. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. 1. General properties and definitions. *Neues Jahrbuch*

- für *Mineralogie Abhandlung* **130**: 264-287.
- Makovicky, E.; Karup-Møller, S. 1977b. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part II. Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite and treasurite. Redefinition of shirmerite and new data on lillianite-gustavite solid solution series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlung* **131**: 56-82.
- Maucher, A. 1965. Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehungen zu Magmatismus und Geotektonik. *Freiberger Forschungshandlung C* **186**: 173-188.
- Maucher, A. 1976. The strata-bound cinnabar-stibnite-scheelite deposits (discussed with examples from the Mediterranean region). In *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits* (Wolf, K.H.; editor). *Elsevier* **7** (10): 477-503. Amsterdam.
- Mogessie, A.; Felfernig, A.; Hauzenberger, C.A.; Monsberger, G.; Domej, E.; Povoden, E.; Schafflechner, J.; Leber, T.; Ofner, P.; Wilflingseder, P.; Rabitsch, R.; Koch, U.; Bjerg, E.; Gregori, D.; Lira, R.; Martino, R. 2000. Geologie-, Petrologie-, und Lagerstätten-Exkursion nach Zentral-Argentinien. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **145**: 49-81. Viena.
- Monsberger, G. 1990. Geología del granito de la Mesa de Mula Muerta y su entorno encajonante, Pampa de Olaen, departamento Punilla, Provincia de Córdoba. *Escuela de Ciencias Geológicas, F.C.E.F. y N. Universidad Nacional de Córdoba*: 96 p.
- Ocanto, C. 2000. Estudio de aspectos físico-químicos del proceso metasomático-hidrotermal de epidotización en rocas de variada naturaleza. *Escuela de Ciencias Geológicas, F.C.E.F. y N. Universidad Nacional de Córdoba* 111 p.
- Olsacher, J. 1938. Los Minerales de la Sierra de Córdoba. *Boletín de la Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **1**: 79-146. Córdoba.
- Otto, H.H.; Strunz, H. 1968. Zur Kristallchemie synthetischer Blei-Wismut-Spiessglanze. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlung* **108**: 1-19.
- Paar, W.H.; Brodtkorb, M.K. de; Topa, D.; Sureda, R.J. 1996. Caracterización mineralógica y química de algunas especies metalíferas del yacimiento Pirquitas, provincia de Jujuy, República Argentina. Parte 1. In *Congreso Geológico Argentino, No. 13 y Congreso de Exploración de Hidrocarburos, No. 3, Actas, 3*: 141-158. Buenos Aires.
- Peralta, C.M.; Sureda, R.J. 1992. Mina La Providencia, un yacimiento argentífero en la Puna de Jujuy, República Argentina. In *Congreso Nacional, No. 4 y I Latinoamericano de Geología Económica, No. 1, Actas, 1*: 116-125. Huerta Grande, Córdoba.
- Raith, J.G.; Stein, H.J.; Höll, R.; 2001. Re-Os ages for molybdenites from the Felbertal tungsten deposit, Tauern Window, Austria. European Union of Geosciences(EUG) Assembly, N° 11, Strasbourg. In Symposium FMF5 The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen, Acta 1: 263 p.
- Ramírez, A.; Coira, B.L.; Díaz, A. 1998. Manifestaciones minerales del complejo lávico-dómico Caucani-Solteerío, Puna septentrional. In *Congreso Geológico Boliviano, No. 13, Memorias 2*: 499-503. Potosí.
- Rapela, C.W.; Pankhurst, R.J.; Kirschbaum, A.; Baldo, E.G.A. 1991. Facies intrusivas de edad carbonífera en el batolito de Achala: ¿Evidencia de una anatexis regional en las Sierras Pampeanas? In *Congreso Geológico Chileno, No. 6, Resúmenes Ampliados 1*: 40-43. Viña del Mar.
- Robl, K.P. 2003. Miozäne Ag-Pb-Mineralisationen des El Quevar Stratovulkan Komplex, Salta, Argentinien. *Dissertation Paris Lodron Universität Salzburg*: 262 p. Salzburg.
- Robl, K.P. 2004. La paragénesis Pb-Zn-Sb del distrito El Quevar, Salta. Avances en Mineralogía, Metalogenia y Petrología. In *Congreso de Mineralogía y Metalogenia, No. 7, Actas 1*: 121-124. Río Cuarto.
- Schenck, P.; Höll, R. 1991. Metamorphe, hydrothermale Eruptionsbreccien in der Scheellitlagerstätte Felbertal/Ostalpen (Österreich). *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **81**: 93-107. Viena.
- Stolburg, C.S. 1984. The mines and minerals of Darwin, California. *The Mineralogical Record* **15** (1): 5-18. Tucson.
- Stump, E. 1987. Construction on the Pacific margin of Gondwana during the Pannotian cycle. In *Gondwana Six: Stratigraphy, sedimentology and paleontology* (McKenzie, G.D.; editor). *American Geophysical Union, Geophysical Monograph* **41**: 77-87.
- Sureda, R.J. 1999. Los Minerales Opacos de las Menas Metalíferas. Mineralogía Sistemática en las Clases I y II. Identificación y yacencia de sus minerales en la República Argentina. *Asociación Geológica Argentina, Serie B Didáctica y Complementaria* (23): 124 p. Buenos Aires.
- Sureda, R.J.; Paar, W.H.; Brodtkorb, M.K. 1994. Aikinita, benjaminita, emplectita, matildita y tetradimita de la paragénesis mineral bismutífera de la mina Julio Verne, provincia de Salta, Argentina. In *Congreso Geológico Chileno, No. 7, Actas 2*: 1229-1233. Concepción.
- Sureda, R.; Omarini, R.H.; Matteini, M. 2002. La evolución magmática del basamento en el Noroeste Argentino y sus implicancias geológicas para el Precámbrico de los Andes Centrales. In *Congreso Peruano de Geología, No. 11*. CD-volumen de Presentaciones Multimedia: 13 p. Lima.
- Sureda, R.J.; Omarini, R.H. 1999. Evolución geológica y nomenclatura pre-Gondwánica en el noroeste de Argentina (1800-160 Ma). Geología de los Andes Centrales meridionales. El Noroeste Argentino. (Colombo, F.; Queralt, I.; Petrinovich, I.A.; editores). *Acta Geológica Hispánica* **34** (2-3): 197-227. Barcelona.

- Takagi, J.; Takéuchi Y. 1972. The crystal structure of lillianite. *Acta Crystallographica* **B28**: 649-651.
- Valdéz, M.A. 1984. Cartografía geológica y estudio petro-mineralógico del Distrito Minero Los Guindos (Departamento Punilla, Provincia de Córdoba). *Escuela de Ciencias Geológicas*, F.C.E.F. y N. *Universidad Nacional de Córdoba*: 65 p.
- Wiechowski, A.M.; Brodtkorb, M.K.; Donnari, E. 1996. Lillianita-gustavita (sulfuros de Pb-Bi-Ag) de Oro del Sur, Provincia de Mendoza. *In Reunión de Mineralogía y Metalogenia, No. 3, Instituto de Recursos Minerales (INREMI)-Universidad Nacional de La Plata*, Publicación (5): 299-301. La Plata.