

# PRESENCIA DE ARGIRODITA Y PEARCEÍTA, EN LA PERFORACIÓN M-DDH-51, CERRO MOGOTE, DISTRITO AURÍFERO LA CAROLINA, PROVINCIA DE SAN LUIS, ARGENTINA.

GALLARD, M. C \*, ROQUET, M. B. \*\* y URBINA, N. E. \*\*

\* CONICET-Universidad Nacional de San Luis. Dpto. Geología. Chacabuco 917 (5700), San Luis, Argentina. e-mail: [mcgallard@unsl.edu.ar](mailto:mcgallard@unsl.edu.ar).

\*\*Universidad Nacional de San Luis. Dpto. Geología. Chacabuco 917 (5700), San Luis, Argentina. e-mail: [belenroquet@gmail.com](mailto:belenroquet@gmail.com) y [urbina@unsl.edu.ar](mailto:urbina@unsl.edu.ar).

## ABSTRACT

Cu(Ag)-rich sulphosalt, Ag-rich sulphosalt and Ag-Ge sulphide have been recognized from a 106.45 metre-deep drill hole core sample, in the southeastern area of La Carolina gold-bearing district. The electron microprobe analyses show that the chemistry of Cu(Ag)-rich sulfosalt is very consistent with a tennantite composition. Ag-Ge sulphide and Ag-rich sulphosalt analyses allow to identify the minerals as argyrodite and pearceite, respectively. The occurrence of these specimens in La Carolina mineralization is coherent with the characteristic mineralogy of gold and silver low sulphidation epithermal deposits.

**Palabras clave:** Au-Ag Epitermal – La Carolina – tennantita – pearceíta - argirodita

**Key words:** Epithermal Au-Ag – La Carolina – tennantite – pearceite - argyrodite

## INTRODUCCIÓN

Debido a la difícil determinación óptica de varios minerales presentes en brechas hidrotermales del Cerro Mogote, se realizaron estudios de microsonda electrónica. En esta contribución se presentan los resultados analíticos preliminares correspondientes a dos especies mineralógicas no mencionadas hasta la fecha para el distrito: el sulfuro de plata y germanio argirodita y la sulfosal rica en plata pearceíta. También, se define la presencia de la especie mineral tennantita caracterizando al término de la serie enriquecido en arsénico.

En este trabajo no se ha podido determinar si la sulfosal rica en Ag corresponde a pearceíta-*T2ac* o pearceíta-*M2a2b2c* (Bindi *et al.*, 2007), debido a la falta de datos estructurales a causa de la escasa cantidad del mineral en la muestra. Por lo tanto su identificación fue realizada únicamente mediante microsonda y microscopía electrónica.

Para este estudio se utilizó una microsonda electrónica CAMEBAX SX50 del Laboratorio de Geología y Geoquímica de la Universidad de Oviedo, España. La misma cuenta con cuatro espectrómetros dispersores de longitud de onda. Los tiempos de conteo fueron de 10 segundos en el pico y 5 segundos en el fondo para elementos

mayores y de 20 segundos en el pico y 10 segundos en el fondo para los elementos traza. La tensión de aceleración utilizada fue de 20 kV y la intensidad del haz de electrones de 20 nA. Además, se utilizó el microscopio LEO 1450 VP perteneciente a la Universidad Nacional de San Luis, donde se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis semicuantitativos con detectores dispersivos en energía (EDS).

## UBICACIÓN Y MARCO GEOLÓGICO

El distrito aurífero La Carolina se halla ubicado a 90 km de la ciudad capital de San Luis, en el departamento Pringles. Está localizado en el extremo occidental de la Faja Metalogenética de San Luis entre los 32° 47' 23" y 32° 48' 20" LS y los 66° 04' 20" y 66° 04' 23" LO (Fig. 1A). Dicha faja se encuentra directamente asociada con la actividad volcánica terciaria que, como consecuencia de la horizontalización de la placa de Nazca entre los 27° y 33° LS a partir del Mioceno temprano (Jordan *et al.* 1983, Kay *et al.* 1987, 1988, Ramos *et al.* 2002, entre otros), se manifiesta en San Luis, a 750 km al este de la trinchera. El volcanismo es de tipo calcoalcalino normal a alto K y shoshonítico. Se inició a los 12-13 Ma en la mitad occidental de la faja y finalizó a

los 1,9 Ma en la parte oriental de la misma, indicando un rápido desplazamiento del frente volcánico (Urbina y Sruoga, 2009 y referencias allí citadas). Las volcanitas están representadas por rocas lávicas y volcanoclásticas de composición andesítica, laciandesítica, lacítica y traquítica. La caja de las volcanitas está constituida por rocas del basamento ígneo-metamórfico de edad precámbrica-paleozoica.

El distrito La Carolina representa un sistema de maar-diatrema que fue disturbado por el emplazamiento póstumo de domos.

Al sur de Cerro Mogote se ha reconocido la presencia de brechas hidrotermales (Fig. 1B). En estas brechas hidrotermales, Fabricaciones Militares realizó hacia fines de la década de 1980, tres perforaciones, de las cuales, se escogió la perforación M-DDH-51 para hacer un estudio mineralógico de detalle por considerarse que exhibe una mineralogía representativa.

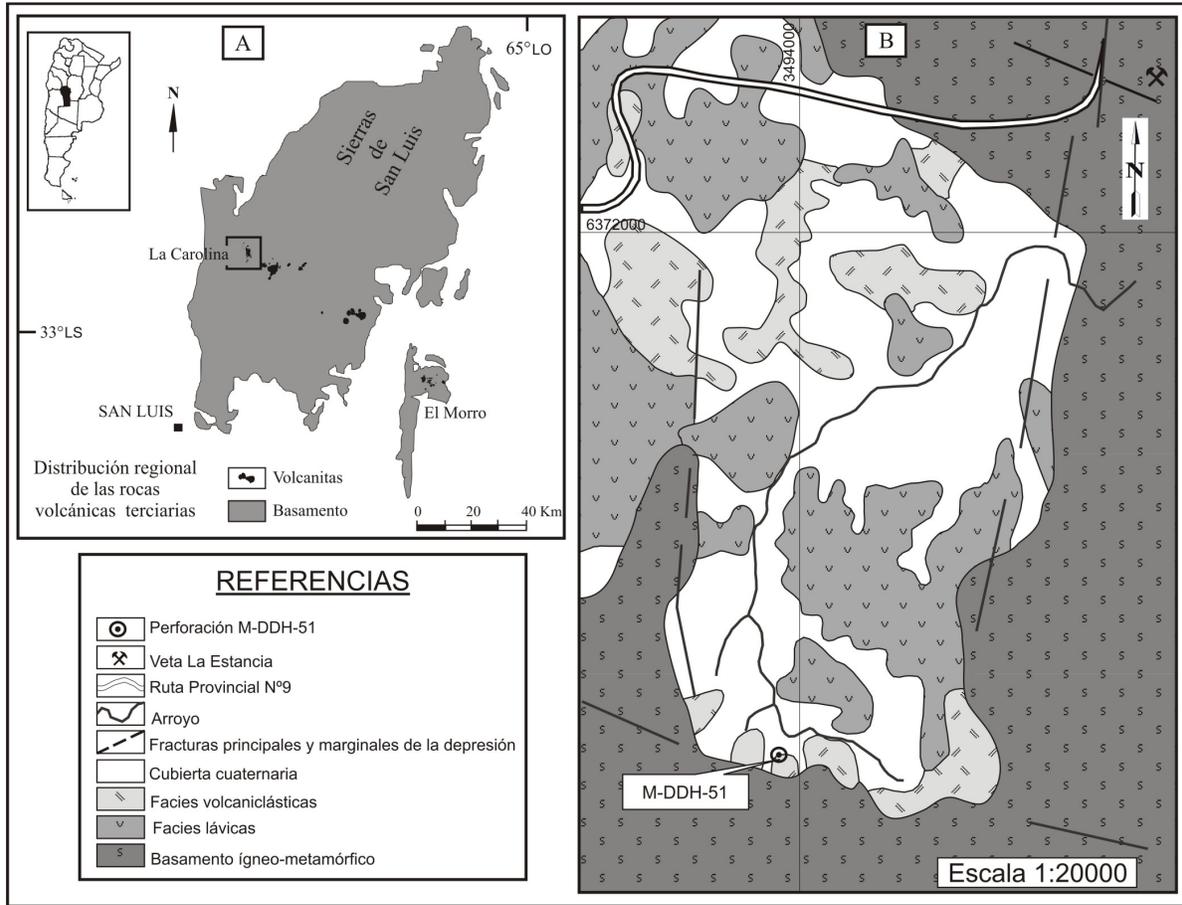


Figura 1. A. Mapa esquemático de la Sierra de San Luis, con la ubicación del distrito La Carolina. B. Mapa geológico del sector sureste del distrito La Carolina, con la localización de la perforación estudiada.

### BRECHA HIDROTHERMAL CERRO MOGOTE

En el área del Cerro Mogote la mineralización se encuentra íntimamente ligada a una brecha hidrotermal que se encuentra en contacto neto con el basamento ígneo-metamórfico. Esta brecha aflora irregularmente al sur y suroeste del C<sup>o</sup> Mogote. Es una brecha polimíctica, con predominio de fragmentos del basamento metamórfico, en las adyacencias del contacto, donde presenta textura *jigsaw* (foto 1). La brecha

es masiva y posee mala selección textural, ya que el tamaño de los líticos varía de 10 cm hasta 1 m, con un tamaño promedio de 52 cm. La matriz está compuesta por harina de roca, encontrándose silicificada y parcialmente impregnada por goethita y hematita terrosas, mientras que los clastos se hallan argilizados y cloritizados. Se han estudiado muestras de la perforación M-DDH-51 con azimut 180°, buzamiento de 45° hacia el sur y con una profundidad de 120m (Gallard *et al.*, 2009).

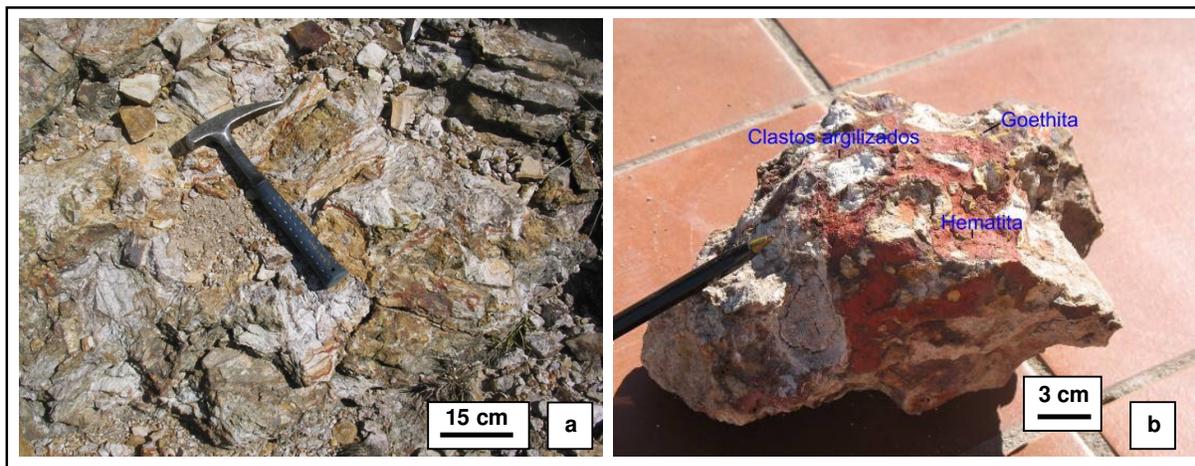


Foto 1. Brechas hidrotermales: a. Textura *jigsaw* desarrollada en el contacto con el basamento metamórfico y b. Brecha con clastos completamente argilizados y el cemento impregnado de limonitas.

### PRESENCIA DE TENNANTITA, ARGIRODITA Y PEARCEÍTA EN EL NIVEL 106,45 DE LA PERFORACIÓN M-DDH-51

El estudio microscópico de la perforación M-DDH-51 permitió identificar los siguientes minerales de mena: pirita, esfalerita, galena, calcopirita, un término intermedio de la serie tennantita-tetraedrita, covellita y bornita, en ganga de cuarzo (Gallard *et al.*, 2009). Ciertas especies minerales presentes en pequeñas masas, no pudieron ser determinadas ópticamente aún usando la máxima magnificación. Del mismo modo, tampoco fue posible especificar la composición estequiométrica del mineral correspondiente a la serie tennantita-tetraedrita.

Por esta razón y, sobre el nivel 106,45 m de la perforación M-DDH-51, que presentó las mejores exposiciones de dichas especies desconocidas, se realizaron análisis de microsonda electrónica. Como resultado, se caracterizó la especie tennantita y se identificaron dos especies minerales que, hasta el momento, no han sido citadas para el distrito: argirodita y pearceíta. Los resultados obtenidos por análisis de microsonda electrónica fueron a su vez confirmados por estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis semicuantitativos con detectores dispersivos en energía (EDS), como podrá apreciarse a continuación.

Debe destacarse que se efectuaron 10 análisis químicos, 6 sobre tennantita, 2 sobre pearceíta y 2 sobre argirodita. Si bien todos permiten arribar a las mismas fórmulas empíricas, fueron seleccionados aquellos más representativos considerando el error experimental. El resultado de los análisis de

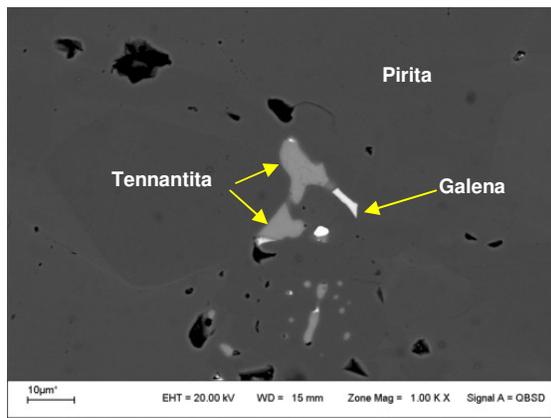
microsonda electrónica está representado en el cuadro 1.

**Tennantita**  $-Cu_6[Cu_4(Fe,Zn)_2]As_4S_{13}$ , esta especie cristaliza en el sistema cúbico y forma una serie isomorfa con tetraedrita. Su nombre alude al químico inglés Smithson Tennant (1761-1815).

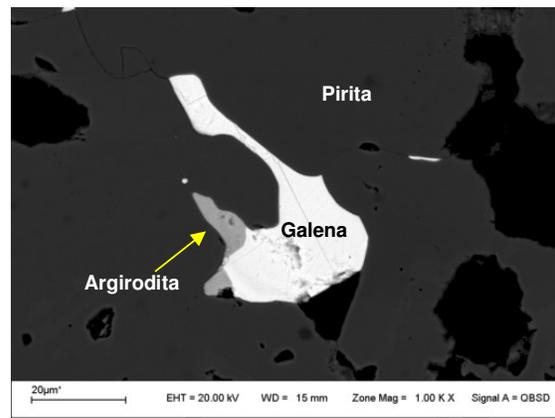
La determinación en primera instancia de un miembro de la serie tennantita-tetraedrita, fue realizado en base a sus propiedades ópticas: color gris con tinte verde azulado, no es pleocroico, es isótropo y no posee reflejos internos. Se presenta diseminado junto con pirita, galena, calcopirita y esfalerita. En venillas de pirita suele hallarse en cantidades subordinadas, acompañando a esfalerita y calcopirita. También se observa como pequeñas masas de bordes irregulares que junto con esfalerita y galena se encuentran dentro de pirita masiva. La mayoría de las veces reemplaza mediante contacto inverso de caries y centripetamente a pirita, esfalerita y calcopirita.

El espectro de energía dispersiva (EDS), permitió identificar las líneas K $\alpha$  y L de Cu, Ag, Fe, Zn, As, Sb y S (foto 2 y Fig. 2).

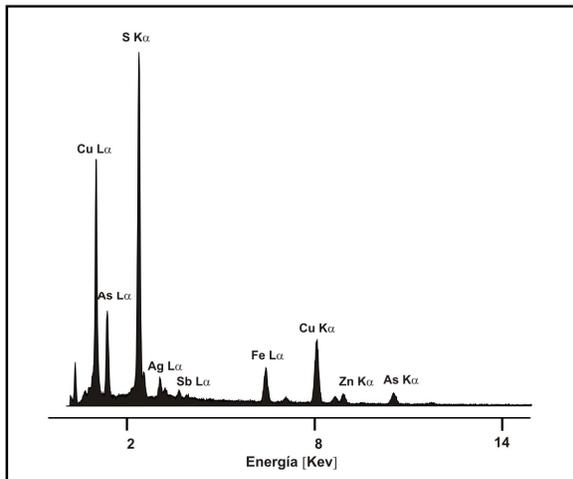
La composición química promedio determinada mediante microsonda electrónica de los tres análisis de tennantita es: Cu 33,96 %; Ag 8,19 %, Fe 14,80 %; Zn 5,06 %; Cd 0,14 %; Mn 0,01 %; As 18,16 %; Sb 1,00 %; Se 0,08 %; Te 0,01 % y S 26,99 % (cuadro 1). La fórmula empírica determinada en base a veintinueve átomos se expresa en el cuadro 2, para cada uno de los tres análisis.



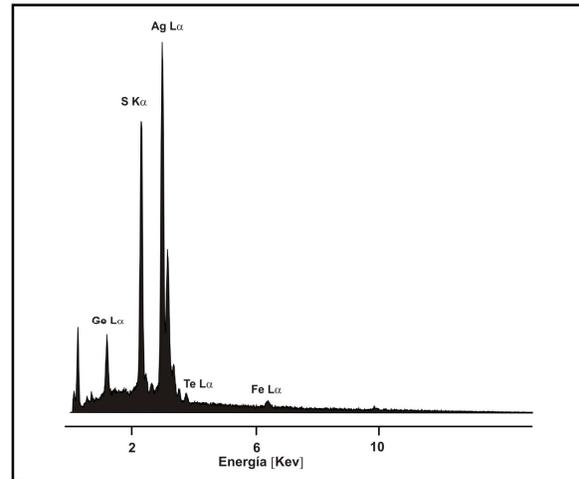
**Foto 2.** Microfotografía de tennantita en contacto con masas de pirita.



**Foto 3.** Microfotografía de argirodita en asociación con galena.



**Figura 2.** EDS de tennantita.



**Figura 3.** EDS argirodita.

**Argirodita** - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ -, cristaliza en el sistema rómbico, forma serie con candfieldita y su nombre alude al término griego “contiene plata”.

Esta especie mineral fue identificada en forma similar a pearceíta, se halla en cristales xenomórficos íntimamente asociados a masas de galena que reemplaza a pirita desarrollando contacto inverso de caries (foto 3).

El espectro de energía dispersiva (EDS), permitió identificar las líneas  $K\alpha$  y  $L$  de Ag, Ge, Te, Fe y S (Fig. 3).

La composición química determinada mediante microsonda electrónica para argirodita es: Ag 70,77 %, Fe 2,69 %; Te 2,75 %; Cd 0,87 %; Zn 0,13 %, Ge 7,85 %; S 18,66 %, Mn 0,04 % y Se 0,005 % (cuadro 1). La fórmula empírica determinada en base a quince átomos se expresa en el cuadro 2, para el análisis seleccionado.

**Pearceíta** - $[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag,Cu})_6(\text{As,Sb})_2\text{S}_7]$ -, el nombre pearceíta es aplicado al miembro del grupo mineral pearceíta-polibasita que contienen  $\text{As} > \text{Sb}$  (Bindi *et al.*, 2007). Su nombre hace referencia al químico norteamericano Richard Pearce (1837-1827).

Se encuentra como agregados xenomórficos de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  incluida en un mosaico de pirita (foto 4).

El espectro de energía dispersiva (EDS), permitió identificar las líneas  $K\alpha$  y  $L$  de Ag, Cu, Fe, Cd, Zn, As y S (Fig. 4).

La composición química determinada mediante microsonda electrónica para pearceíta es: Ag 63,11 %, Cu 3,56 %; Fe 7,23 %; Cd 0,83 %; Zn 0,20 %; Ge 0,02 %; Au 0,03 %; As 10,82 %; Te 0,08 %; S 16,33 % y Se 0,04 % (cuadro 1). La fórmula empírica determinada en base a veintinueve átomos se expresa en el cuadro 2, para el análisis seleccionado.

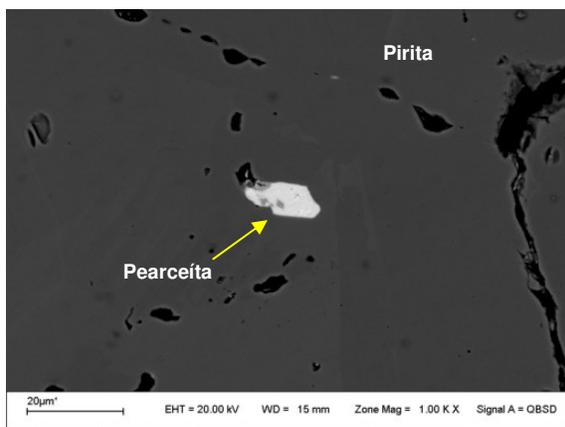


Foto 4. Microfotografía de pearceíta incluida en un mosaico de pirita.

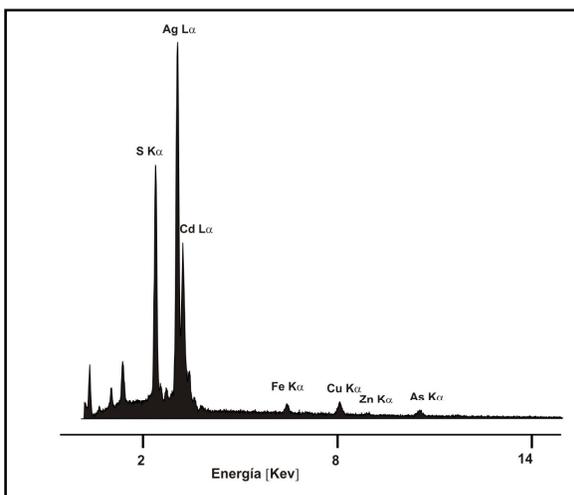


Figura 4. EDS de pearceíta.

## CONSIDERACIONES FINALES

En este trabajo se identificaron y caracterizaron dos especies mineralógicas no mencionadas hasta la fecha para el distrito: el sulfuro de plata y germanio argirodita y la sulfosal rica en plata pearceíta. También, se define la presencia de la especie mineral tennantita caracterizando al término de la serie enriquecido en arsénico.

La existencia de argirodita, pearceíta y tennantita comprobadas experimentalmente en el nivel 106,45 m de la perforación M-DDH-51 se hace extensiva a toda la perforación por cuanto

dichas especies minerales fueron observadas ópticamente a lo largo del pozo. De la misma manera, resulta razonable esperar que dichos minerales se encuentren en todo el distrito aurífero de La Carolina.

El hallazgo de estas dos nuevas especies minerales amplía la asociación paragenética ya conocida para dicho distrito, indicando al mismo tiempo, que la participación de Ag no se encuentra tan subordinada a la del Au como se suponía previamente.

La determinación del término rico en arsénico de la serie tennantita-tetraedrita, en asociación con pirita arsenical y con otros sulfuros como calcopirita, esfalerita, galena, no sólo es indicativa del importante rol que tiene el arsénico en estas mineralizaciones sino que es revelador respecto del estado de sulfuración de los fluidos.

Finalmente, el descubrimiento de estas especies minerales permite confirmar la clasificación de la brecha hidrotermal del Cerro Mogote como depósito epitermal de baja sulfuración de metales preciosos.

Cuadro 1. Composición química de las especies minerales analizadas (Wt%).

N	1	2	3	4	5
S	28,10	26,73	26,15	18,66	16,33
Ge	0,00	0,00	0,00	7,85	0,02
Fe	8,48	6,07	7,65	2,69	7,23
Cu	34,88	34,47	32,54	0,00	3,56
As	17,18	17,74	19,56	0,00	10,82
Sb	2,11	0,89	0,00	0,00	0,00
Zn	4,49	4,95	5,73	0,13	0,20
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,00	0,02	0,03	2,75	0,08
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,09	0,09	0,05	0,005	0,04
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	6,17	10,05	8,35	70,77	63,11
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,14	0,17	0,11	0,87	0,83
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,004	0,03	0,00	0,04	0,00
<b>Total</b>	<b>101,66</b>	<b>101,21</b>	<b>100,17</b>	<b>103,76</b>	<b>102,25</b>

Referencias. 1-2-3 análisis de microsonda electrónica de tennantita; 4 análisis de argirodita y 5 análisis de pearceíta.

**Cuadro 2.** Fórmulas minerales correspondientes a los análisis de microsonda electrónica del cuadro 1.

Análisis	
1	$(\text{Cu}_{5,156}\text{Ag}_{0,850})_{\Sigma 6,000}(\text{Cu}_{3,004}\text{Fe}_{2,256}\text{Zn}_{1,021}\text{Cd}_{0,019}\text{Mn}_{0,001})_{\Sigma 6,301}(\text{As}_{3,406}\text{Sb}_{0,258})_{\Sigma 3,664}$ $(\text{S}_{13,018}\text{Se}_{0,018})_{\Sigma 13,036}$
2	$(\text{Cu}_{4,578}\text{Ag}_{1,422})_{\Sigma 6,000}(\text{Cu}_{3,695}\text{Fe}_{1,658}\text{Zn}_{1,154}\text{Cd}_{0,023}\text{Mn}_{0,008})_{\Sigma 6,538}(\text{As}_{3,611}\text{Sb}_{0,111}\text{Te}_{0,002})_{\Sigma 3,724}$ $(\text{S}_{12,719}\text{Se}_{0,018})_{\Sigma 12,737}$
3	$(\text{Cu}_{4,814}\text{Ag}_{1,186})_{\Sigma 6,000}(\text{Cu}_{3,030}\text{Fe}_{2,0096}\text{Zn}_{1,343}\text{Cd}_{0,015})_{\Sigma 6,397}(\text{As}_{3,999}\text{Te}_{0,003})_{\Sigma 4,002}(\text{S}_{12,498}$ $\text{Se}_{0,010})_{\Sigma 12,508}$
Composición teórica: ‡ $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$	Mineral: tennantita
4	$(\text{Ag}_{6,901}\text{Fe}_{0,507}\text{Cd}_{0,081}\text{Zn}_{0,021})_{\Sigma 7,509}\text{Ge}_{1,137}(\text{S}_{6,122}\text{Te}_{0,226}\text{Se}_{0,001})_{\Sigma 6,349}$
Composición teórica: ‡ $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	Mineral: argirodita
5	$[\text{Ag}_9\text{Cu}_1\text{S}_4][(\text{Ag}_{2,814}\text{Cu}_{0,132}\text{Fe}_{2,612}\text{Zn}_{0,061}\text{Cd}_{0,148}\text{Ge}_{0,004}\text{Au}_{0,003})_{\Sigma 6,110}(\text{As})_{2,915}(\text{S}_{6,282}$ $\text{Te}_{0,013}\text{Se}_{0,01})_{\Sigma 6,305}]$
Composición teórica: † $[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag,Cu})_6(\text{As,Sb})_2\text{S}_7]$	Mineral: pearceita

Referencias: ‡ Moëlo Y. *et al.*, 2008; † Uytendogaardt & Burke, (1985) y Brodtkorb M. K. de, (2002); † Bindi *et al.*, 2007.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio de Geología y Geoquímica de la Universidad de Oviedo, España y al Laboratorio de Microscopía Electrónica (LABMEN) de la Universidad Nacional de San Luis. Al Dr. Fernando Colombo por las valiosas correcciones y sugerencias.

## BIBLIOGRAFÍA

Bindi, L., Evain, M., Spry, P. G. and Menchetti S., 2007. The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules. *American Mineralogist*, 92: 918-925.

Brodtkorb, M. K. de, 2002. Las especies minerales de la República Argentina 1ª edición.

Gallard, C., Urbina, N., Sruoga, P., 2009. Geología y metalogénesis del sector sureste del distrito aurífero La Carolina, provincia de San Luis, Argentina. IX Congreso Argentino de Geología Económica. Actas CD-ROM: 33-36

Jordan, T. E. Isacks, B. L., Allmendinger, R.W., Brewer, J. A., Ramos, V. A. y Ando, C. J., 1983. Andean tectonics related to geometry of subducted Nazca plate. *Geological Society of America Bulletin* 94: 341-361.

Kay, S. M., Makshev, V., Moscoso, R., Mpodozis, C. y Nasi, C., 1987. Probing the evolving Andean lithosphere: Mid-late Tertiary magmatism in Chile (29°-30° 30' S) over the

modern zone of subhorizontal subduction. *Journal of Geophysical Research* 92: 6173-6189.

Kay, S. M., Makshev, V., Moscoso, R., Mpodozis, C., Nasi, C. y Gordillo, C. E. 1988. Tertiary Andean magmatism in Argentina and Chile between 28°-33° S: Correlation of magmatic chemistry with a changing Benioff zone. *Journal of South American Earth Sciences* 1: 21-38.

Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N. N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., Karup-Møller, S., Balic-Zunic, T., Mumme, W. G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K. and Shimisu, M., 2008. Sulfosalt systematic: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral* 20, 7-46.

Ramos, V. A., Cristallini, E. O. y Pérez, D. J. 2002. The Pampean flat-slab of the Central Andes. *Journal of South American Earth Sciences* 15:59-78.

Urbina, N. E. y Suoga, P. 2009. La Faja Metalogénica de San Luis, Sierras Pampeanas: Mineralización y Geocronología en el contexto metalogénico regional. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64 (4): 635-645.

Uytendogaardt, W. & Burke, E. A. J., 1985. Tables for microscopic identification of ore minerals. Second revised edition. 430 p. Dover Publication, Inc. New York.