

NOTA BREVE

Hallazgo de concreciones con micas vanadiníferas en sedimentitas de la Formación Patquía (Pérmico), sierra de Maz, Provincia de La Rioja

Alberto T. CASELLI, Carlos O. LIMARINO y Liliana N. CASTRO

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, 1428 Buenos Aires

ABSTRACT. *Vanadiniferous micaceous concretions in the Patquia Formation (Permian), Sierra de Maz, Province of La Rioja.* These concretions form discrete spherical bodies 2 to 20 cm in sizes, within medium grained massive sandstone (arkosic arenite). Three concentric zones are recognized: a) dark green to black core composed of quartz and feldspar cemented by illite and roscoelite, b) an intermediate pale red zone of hematite-coated quartz, and c) a white, iron-leached outer zone. Edax and ICP analyses reveal high concentrations of vanadium mainly in zones a) and b) (60340 and 2582 ppm respectively), uranium (237 and 163 ppm), rubidium (252ppm) and copper (178ppm). The concretions are interpreted as formed under diagenetic conditions before the development of haematite cement which gave the red colour to the host rock.

Introducción

La presente contribución tiene por objeto dar a conocer el hallazgo de concentraciones geoquímicas anómalas de vanadio en rocas sedimentarias de edad pérmica de la cuenca Paganzo, además de efectuar algunas consideraciones acerca del posible origen de este elemento a la luz de los datos existentes.

Las rocas en cuestión conforman una secuencia de bancos rojos que afloran en el extremo suroccidental de la sierra de Maz (provincia de La Rioja), en la zona conocida como cerro Guandacol, correspondientes a la sección superior del Grupo Paganzo (Azcu y Morelli 1970; *nom. subs.* Bodenbender 1911) y específicamente a la Formación Patquía (Frenguelli 1944). En determinados tramos estratigráficos de la sección inferior de la citada Formación, se presentan una serie de concreciones esféricas de color gris verdoso hasta gris oscuro. Estas concreciones presentan características y composiciones muy peculiares; estudios geoquímicos y de difracción de rayos X de estas estructuras indican una importante concentración de vanadio (como micas de vanadio) asociada a otros elementos tales como uranio y cobre, conformando una típica asociación uranio-vanadio-cobre.

Marco geológico y características de las concreciones

Como puede observarse en el bosquejo geológico de la Figura 1a, la estratigrafía del área es relativamente simple. Las rocas más antiguas, de edad precámbrica, están representadas por el basamento metamórfico denominado como Formación El Espinal (Turner 1964), el cual está compuesto por micacitas, esquistos granatíferos, calizas metamórficas, anfibolitas y migmatitas, las que conforman el núcleo de la sierra de Maz. Sobre él se apoya discordantemente una secuencia sedimentaria homoclinal de edad paleozoica tardía-triásica. Esta secuencia se compone, en orden ascendente, por las sedimentitas del Grupo Paganzo (Carbonífero-Permico), integrada por las Formaciones Guandacol, Tupe y Patquía (Frenguelli 1944), seguidas en discordancia por las Formaciones Talampaya y Tarjados (Romer y Jensen 1966) de edad triásica temprana, cubiertas discordantemente por sedimentitas de edad triásica media a tardía que integran el Grupo Agua de la Peña (Bossi 1971).

Dentro de esta pila sedimentaria, la Formación Patquía está formada por un espeso conjunto de bancos rojos, en los que se puede diferenciar una serie de

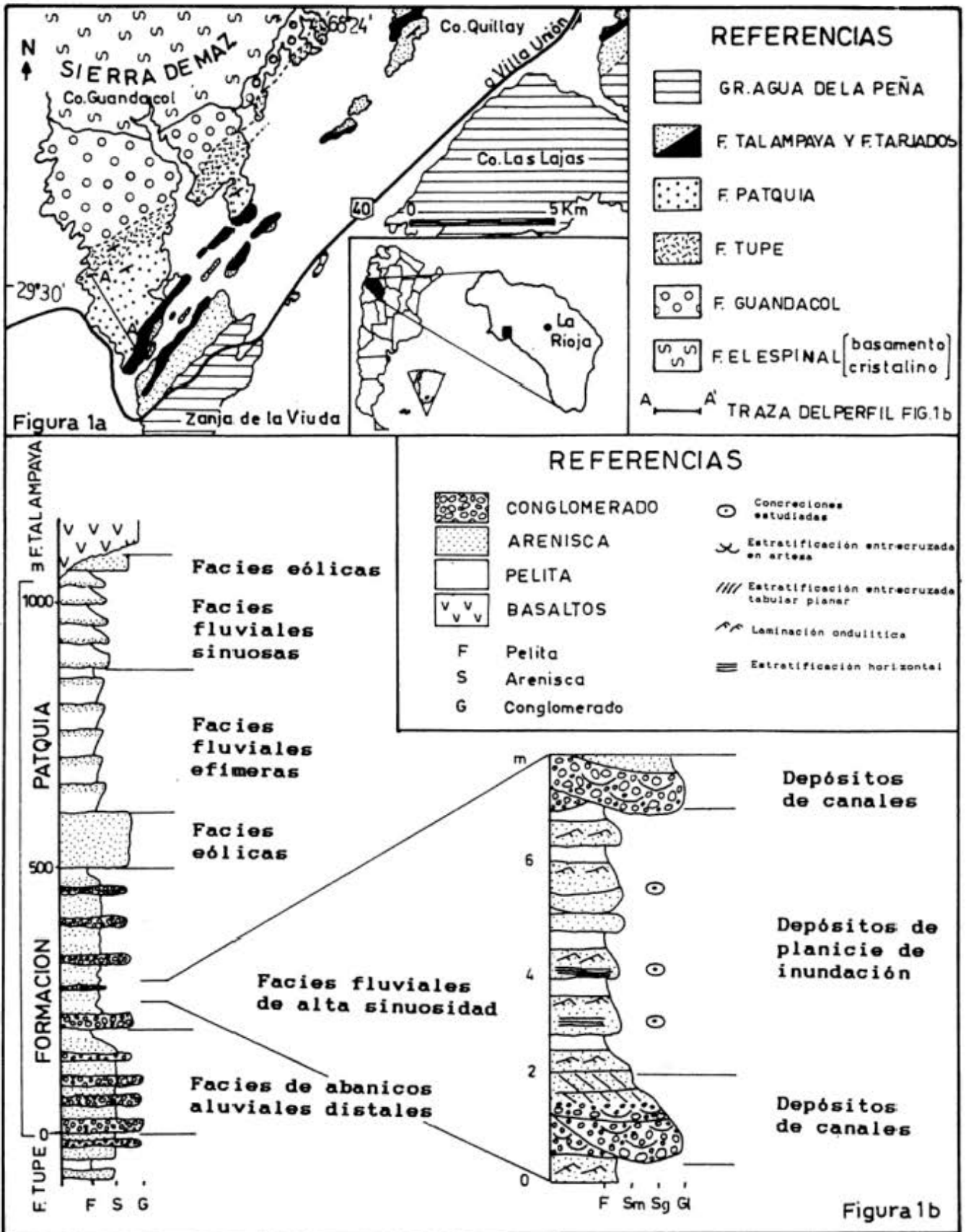


Figura 1: a, Mapa geológico del área con ubicación de la traza del perfil; b, Perfil columnar esquemático mostrando la localización de las concreciones.

facies sedimentarias (Fig. 1b) interpretados como depósitos de abanicos aluviales distales seguidos por sistemas fluviales de alta sinuosidad, eolianitas y sistemas fluviales efímeros.

Las concreciones, motivo del presente estudio, se encuentran en la base de dicha formación (Fig. 1b), incluida en la facies fluvial de alta sinuosidad. Esta facies esta compuesta de un conjunto de canales sabulíticos-conglomerádicos finos, arcósicos, de color rosado pálido, que se intercalan en potentes sucesiones de areniscas y pelitas rojas, correspondientes a depósitos de planicie de inundación. Estas concreciones están alojadas en areniscas finas a muy finas rojas, con estratificación horizontal y macizas, y con menor frecuencia, en psamitas con estratificación ondulática. Genéticamente las litofacies corresponden a depósitos de intercanal, que por su asociación con pelitas rojas laminadas y macizas, se interpretan como episodios de flujos tractivos con natural desaceleración, correspondientes a eventos de creciente (lóbulos de desbordamiento o *crevasse splay*).

Las concreciones presentan un diámetro entre 2 y 20 cm y pueden distinguirse tres zonas concéntricas bien diferenciadas (Fig. 2): (A) un núcleo de color verde oscuro a negro, (B) una zona intermedia de color rosado

tenué, separado de la externa por un halo verde milimétrico, y (C) la zona exterior, de mayor volumen, de color blanco y cuyo pasaje a la roca hospedante roja es neto.

Petrográficamente las areniscas hospedantes son arenitas arcósicas (Dott 1964; Pettijohn *et al.* 1987) que presentan textura clástica con contactos rectos a cóncavo-convexo y están compuestas por clastos subredondeados a subangulosos de cuarzo, feldespatos alterados totalmente a carbonato o arcillas (illita, caolinita), plagioclasas y minerales opacos. Se han identificado al menos dos tipos de cementos: 1) una primera etapa de cementación ferruginosa que forma una delgada capa (*coating*) sobre la superficie de los granos (cemento hematítico, *cf.* Limarino *et al.* 1987); 2) crecimiento secundario de cuarzo que en ocasiones incluye la pátina ferruginosa; 3) una cementación carbonática de origen telodiagenética que corroee a los clastos y reemplaza parcialmente el cemento.

La textura y composición de las zonas B y C de las concreciones (Fig. 2) es similar a la roca hospedante, aunque hay una total ausencia de cemento hematítico, siendo este reemplazado por minerales del grupo de las cloritas. En la fracción clástica se observa que existe abundante feldespato alcalino, muchas veces parcial o

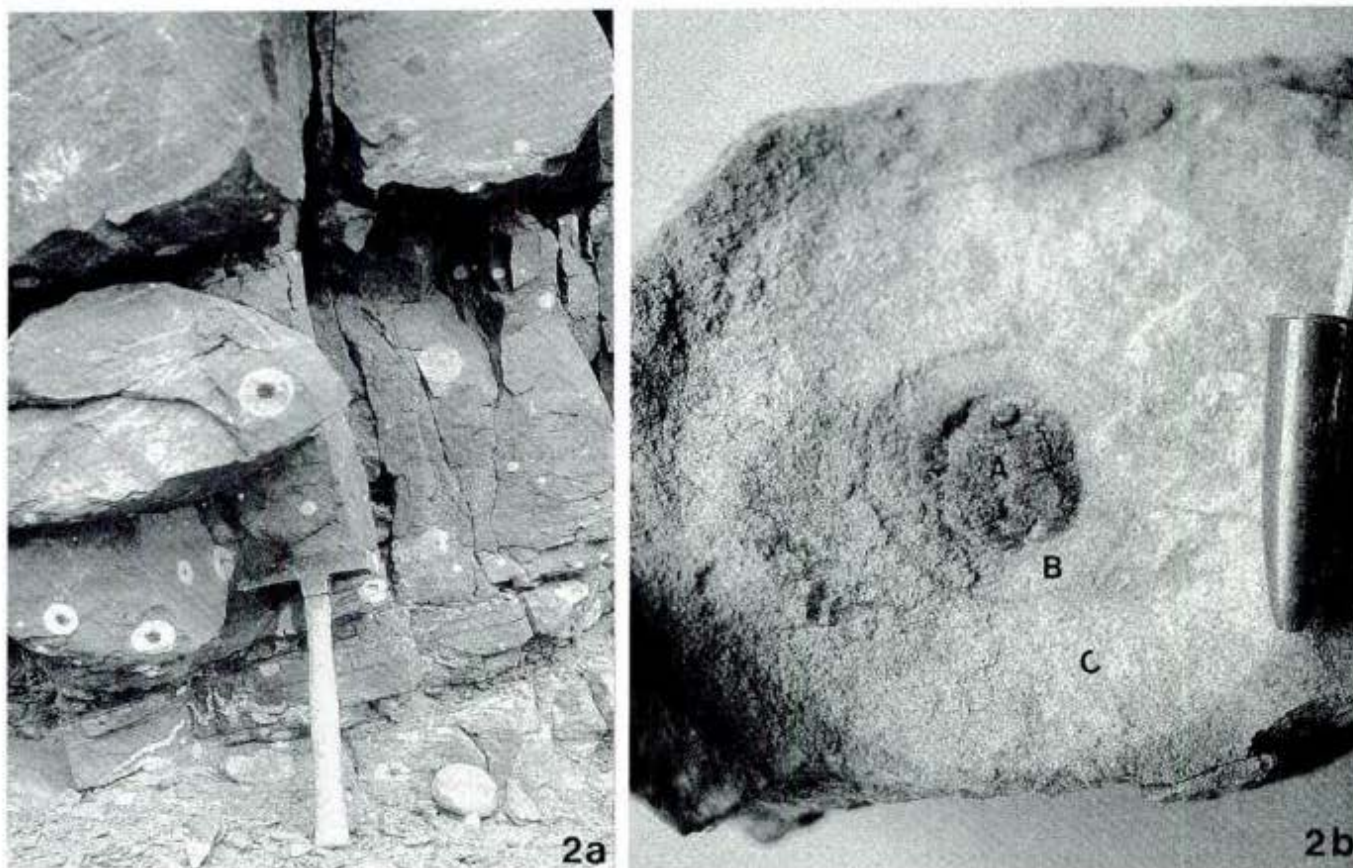


Figura 2: Concreciones vanadiníferas: aspecto general y detalle con la ubicación del núcleo (A), zona intermedia (B) y exterior (C). Para explicación véase el texto.

totalmente reemplazado por illita o caolinita de gran tamaño, y gran cantidad de circones. El núcleo (zona A, Fig. 2) presenta textura clástica flotante, donde el esqueleto (50%) está compuesto fundamentalmente por cuarzo totalmente corroído y engolfado por el cemento junto a clastos de plagioclasa, minerales opacos y circón. El cemento, que conforma prácticamente el 50% del núcleo, está compuesto por una compleja trama de minerales micáceos y arcillosos de grano fino que por medio de estudios de difracción de rayos X, se ha podido establecer que se trata de, illita y roscoelita (Fig. 3). Este último mineral, que es una de las principales menas de vanadio, se trata de una variedad de moscovita, donde el aluminio es intercambiado por el vanadio $K(V, Al, Mg)_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (Berkman 1989) llegando a contener hasta un 20 % de V_2O_5 .

Como se mencionó anteriormente, uno de los más remarcables rasgos de estas estructuras es la singular anomalía en vanadio que presentan en el núcleo, que sin lugar a dudas proviene de esta variedad de moscovita. Análisis por Inductivity Couple Plasma (ICP) indican concentraciones elevadas de este elemento en las zonas "A" y "B" (60340 y 2582 ppm. respectivamente), en contraste con la escasa proporción del mismo, tanto en la zona "C" (276 ppm.) como en la roca hospedante (77 ppm.). Asociado a esta anomalía de vanadio se encontró, comparando también con la roca hospedante, elevados valores de uranio (237 a 163 ppm.), cobre (178 ppm), rubidio (252 ppm) y algunos elementos del grupo de las tierras raras (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb).

Estructuras similares en secuencias de bancos rojos han sido mencionadas en el Permo-Triásico de Estados Unidos (Fischer y Stewart, 1961), Gran Bretaña (Harrison 1975) y Canadá (Van de Poll y Sutterland 1976). Varios mecanismos de formación han sido sugeridos para estas concreciones enriquecidas con metales, incluyendo la actividad del H_2S , bacterias reductoras de sulfato, etc. Aunque estudios más detallados de las concreciones son necesarios para resolver su génesis, es muy probable que estas se hallan desarrollado en condiciones eodiagenéticas, previo a la formación de la hematita pigmentante, responsable del color de los bancos rojos. Avalan esta génesis la forma esférica de las concreciones, su concentración en determinados bancos arenosos con muy probable porosidad inicial y la totalidad falta de relación entre los cuerpos concrecionales y la estructura (diques, venillas, etc.) que pudieran indicar aporte hidrotermal.

El color de la roca hospedante está dado fundamentalmente por una pátina hematítica alrededor de los clastos (*coating*) y en menor grado como parches en la matriz o cemento. Según Limarino *et al.* (1987) son los óxidos de Fe hidratados (goethita, lepidocrosita y fenohidrita) de origen detrítico, provenientes del área fuente, los que por posterior

deshidratación darían lugar a la formación de la hematita pigmentante. Inducido muy probablemente por restos de materia orgánica, se generaron en las rocas aquí analizadas puntos de reducción, que podrían haber inhibido la formación de hematita (Schwertmann 1965) y explicaría la falta de pigmentación roja que muestra tanto el núcleo como la zona B y C. Finalmente, las concentraciones anómalas de vanadio que presentan estas concreciones se deben muy probablemente a la migración de V^{4+} (en medio oxidante) en una etapa temprana de la diagénesis (eodiagénesis) y una posterior precipitación como V^{2+} en estos núcleos, debido al microambiente reductor que generó el material carbonoso.

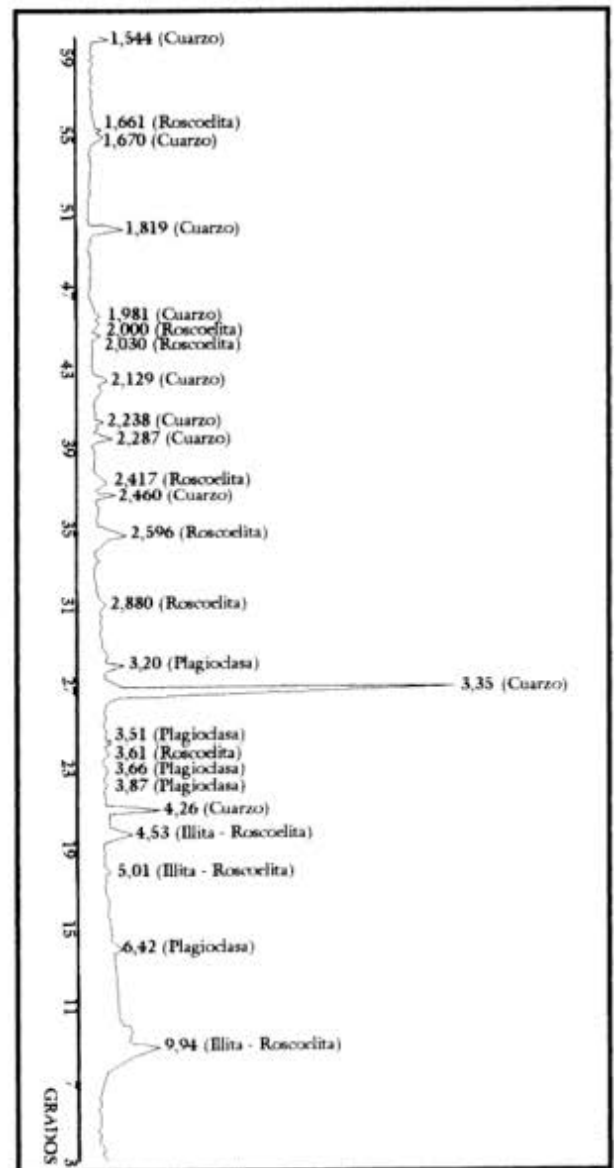


Figura 3: Difractograma de rayos X del núcleo de la concreción.

Conclusiones

1. Concreciones con notables concentraciones de vanadio, asociado a anomalías de uranio, cobre y tierras raras, se hallaron en la secuencia de bancos rojos aflorantes en el extremo sur de la sierra de Maz, correspondientes a la Formación Patquía.

2. Estas concentraciones de metales se formaron probablemente favorecidos por la presencia de restos de materia orgánica, las que generaron un microambiente reductor, donde precipitó el vanadio junto a los otros elementos mencionados.

3. Un control depositacional en la distribución de estas concreciones es evidente, por la estrecha asociación de estas concreciones en areniscas porosas de ambientes fluviales, que permitieron la migración de estos elementos metálicos hacia estos puntos de reducción que dieron origen a las concreciones.

4. El mineral de vanadio hallado es roscoelita, siendo la primera cita en Argentina.

5. Si bien estas concreciones tienen contenido anómalo de vanadio (276 ppm), comparado con la mayoría de las rocas y meteoritos que contienen valores menores a 100 ppm, (Dunn *et al.* 1956), solo mayores estudios podrán indicar su interés económico.

6. Estas concreciones con anomalías de vanadio, podrían ser utilizadas como guías de prospección para futuros hallazgos.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Azcuy, C.L. y Morelli, J.R., 1970. Geología de la comarca Paganzo-Amaná. Grupo Paganzo, Formaciones que lo componen y sus relaciones. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 25: 405-429.
- Berkman, D.A., 1989. Field geologists manual. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Monograph 9. Victoria, Australia.

- Bodenbender, G., 1911. Constitución geológica de la parte meridional de La Rioja y regiones limítrofes, República Argentina. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, 19 (1): 5-220.
- Bossi, G.E., 1971. Análisis de la Cuenca Ischigualasto - Ischichuca. Actas Primer Congreso Hispano-luso-americano de Geología Económica, 2, 1 (Geol.): 611-626. Buenos Aires.
- Dott, R., 1964. Wacke, graywacke and matrix - what approach to immature sandstone classification? Journal Sedimentary Petrology, 34: 625-632.
- Fischer, R.P. y Stewart, F.H., 1961. Copper, vanadium and uranium deposits in sandstone - their distribution and geochemical cycles. Economic Geology, 56: 509-520.
- Frenguelli, J., 1944. Apuntes acerca del Paleozoico superior del noroeste argentino. Revista del Museo La Plata, 213-265.
- Harrison, E.D., 1975. Concretionary concentrations of the rarer elements in Permo-Triassic red beds of south-west England. Bulletin Geological Survey Great Britain, 52: 1-26.
- Limarino, C.O., Morelli, J.R. y Alonso, M.S., 1987. El color rojo de la sección superior del Grupo Paganzo (Pérmico): su origen y probable significado. Revista de la Asociación de Mineralogía, Petrología y Sedimentología, 18 (1/4): 1-10.
- Pettijohn, F., Potter, P. y Siever, R., 1987. Sand and sandstone. Springer-Verlag, 553 p., New York.
- Romer, A.S. y Jensen, J.A., 1966. The Chañares (Argentina). Triassic reptiles fauna II. Sketch of the geology of the Río Chañares-Río Gualo región. Breviora, 252. Cambridge.
- Schwertmann, W.C. 1965. Zur goethit-und Hämatitbildung aus amorphen Eisen (III) - hydroxide. Phanzenernährung, Dúngung, Bodenkunde, 108: 37-45.
- Turner, J.C.M., 1964. Descripción geológica de la Hoja 15 c, Vinchina (Provincia de La Rioja). Dirección Nacional de Geología y Minería, Boletín 100, 76p., Buenos Aires.
- Van de Poll, A.T. y Sutterland, D.C., 1976. Cupriferous reduction spheres in Upper Mississippian red beds of the Hopewell Group at Dorchester Cape New Brunswick. Canadian Journal Earth Science, 13: 781-789.

Recibido: 4 de junio, 1996

Aceptado: 11 de febrero, 1997