

## Paragénesis de zeolitas alcalinas en un afloramiento de basaltos olivínicos amigdaloides de Junín de Los Andes, Neuquén, Patagonia, Argentina

María E. Vattuone<sup>1,2,\*</sup>, Pablo R. Leal<sup>1,3</sup>, Sabrina Crosta<sup>4</sup>, Yanina Berbeglia<sup>1</sup>, Ernesto Gallegos<sup>1</sup> y Carmen Martínez-Dopico<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Cátedra de Mineralogía, Departamento de Ciencias Geológicas, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1428EHA, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup> Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR). Av. Julio Argentino Roca 651, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1067ABB, Argentina.

\* elena@gl.fcen.uba.ar

### RESUMEN

Se estudiaron las características ópticas, difracción de rayos X, celda unidad, características químicas y condiciones de cristalización de paragénesis zeolíticas alcalinas. Las zeolitas se encuentran rellenas en amígdalas y en la matriz de basaltos olivínicos de edad terciaria de Junín de los Andes, Patagonia Argentina. Los minerales secundarios (albita, pumpellyita, interstratificados clorita esmectita (C/S), esmectita, iddingsita, magnetita y hematita) reemplazan a fenocristales de plagioclasa y olivino, y a los minerales de la matriz de las rocas. Las zeolitas son de composición sódica, calcosódica y potásica. Chabazita sódica, analcima, Ca-K phillipsita y paulingita son las primeras zeolitas en cristalizar y posteriormente lo hicieron las zeolitas aciculares-fibrosas natrolita/gonnardita sódica, thomsonita, mesolita y escolecita. Las zeolitas granulares se formaron a baja temperatura (<110 °C) y baja presión (<0.1 GPa) y fueron generadas por fluidos alcalinos (pH 9–10) hidrotermales/geotermales de origen meteórico que fueron favorecidos en su circulación por fracturas tensionales. La actividad de Si fue disminuyendo durante el proceso y la temperatura se fue incrementando hasta llegar a unos 200 °C, lo que favoreció la formación de analcima y posteriormente de la paragénesis natrolita/gonnardita sódica, thomsonita, mesolita y escolecita.

Palabras clave: zeolitas alcalinas, basaltos, Junín de Los Andes, Patagonia, Argentina.

### ABSTRACT

The optical characteristics, X-ray diffraction, unit cell, chemistry and crystallization conditions of an alkaline zeolite assemblage were studied. The zeolites have been found infilling amygdaloids and in the matrix of Tertiary olivine basalts from Junín de los Andes, Patagonia. The secondary minerals (albite, pumpellyite, interstratified chlorite/smectite (C/S), smectite, iddingsite, magnetite and hematite) are replacing phenocrysts of plagioclase, olivine and the matrix of the rocks. Zeolites are sodic, calco-

sodic and potassic in composition. Na-chabazite, analcime, Ca-K phillipsite and paulingite are the first zeolites that crystallized. They were followed by acicular-fibrous zeolites as natrolite/Na-gonnardite, thomsonite, mesolite and scolecite. The formation of the first zeolites is consistent with low temperature (<100 °C), low pressure (<0.1 GPa) and alkaline (pH 9–10) hydrothermal/geothermal meteoric fluids, which were favored by tensional fractures. The activity of Si decreased during the alteration process and the temperature increased toward 200 °C allowing the analcime formation followed by the equilibrium assemblage natrolite/Na-gonnardite-thomsonite-scolecite and mesolite.

**Key words:** alkaline zeolites, basalts, Junín de Los Andes, Patagonia.

## INTRODUCCIÓN

Se hallaron afloramientos de basaltos olivínicos amigdaloides, en las cercanías de la localidad de Junín de los Andes, Neuquén (Vattuone *et al.*, 2005, 2006a, 2006b, 2007a, 2007b). Estos basaltos son portadores de zeolitas alcalinas, y en este trabajo se estudia la mineralogía, el quimismo, la paragénesis y sus condiciones de formación.

Los basaltos amigdaloides se encuentran infrayacentes a la Formación Chimehuin definida por Turner (1976) como de edad miocena, aunque Cucchi y Leanza (2005) ubican esta unidad en el Mioceno medio–Plioceno inferior; tanto los basaltos amigdaloides como la Formación Chimehuin están cubiertos en forma discordante por basaltos pleistocenos de relleno de valle pertenecientes a la Formación Hueyeltue (Turner, 1965, 1973) del Pleistoceno inferior. Posteriormente, Cucchi y Leanza (2005) ubicaron esta unidad en el Pleistoceno medio. Debemos destacar que las dimensiones del afloramiento estudiado no alcanzan la escala suficiente para ser representado en el mapa de la Figura 1 (señalado por un asterisco); este afloramiento se haya rodeado por la formación Hueyeltue aunque no forma parte de la misma.

Algunos de los autores del presente trabajo han corroborado, en basaltos de edad Terciario superior de los Andes Nordpatagónicos, la presencia de amígdalas o venas rellenas por zeolitas alcalinas acompañadas en algunos casos por otros minerales secundarios alcalinos.

Según Latorre *et al.* (1990), en afloramientos situados en la localidad de Rucachoroi (Neuquén), se encuentran basaltos de edad miocena brechados y como cemento de la brecha se hallan zeolitas alcalinas (analcime, thomsonita y natrolita, entre otras). También se ha comprobado, en volcánicas paleógenas de las cercanías de Confluencia (Neuquén), un primer evento metamórfico de bajo grado en facies de zeolita que alcanzó temperaturas superiores a 220 °C, con zeolitas cálcicas como laumontita, yugawaralita, wairakita, escolecita y mesolita, y un segundo evento alcalino sódico que depositó barrerita, tetranatrolita/gonnardita, paranatrolita y analcime. (Vattuone *et al.*, 2001a, 2001b).

En basaltos de edad Jurásico/Cretácico al noroeste de la provincia de Chubut, con metamorfismo de facies esquistos verdes, actinolita-pumpellyita y prehnita-pumpellyita,

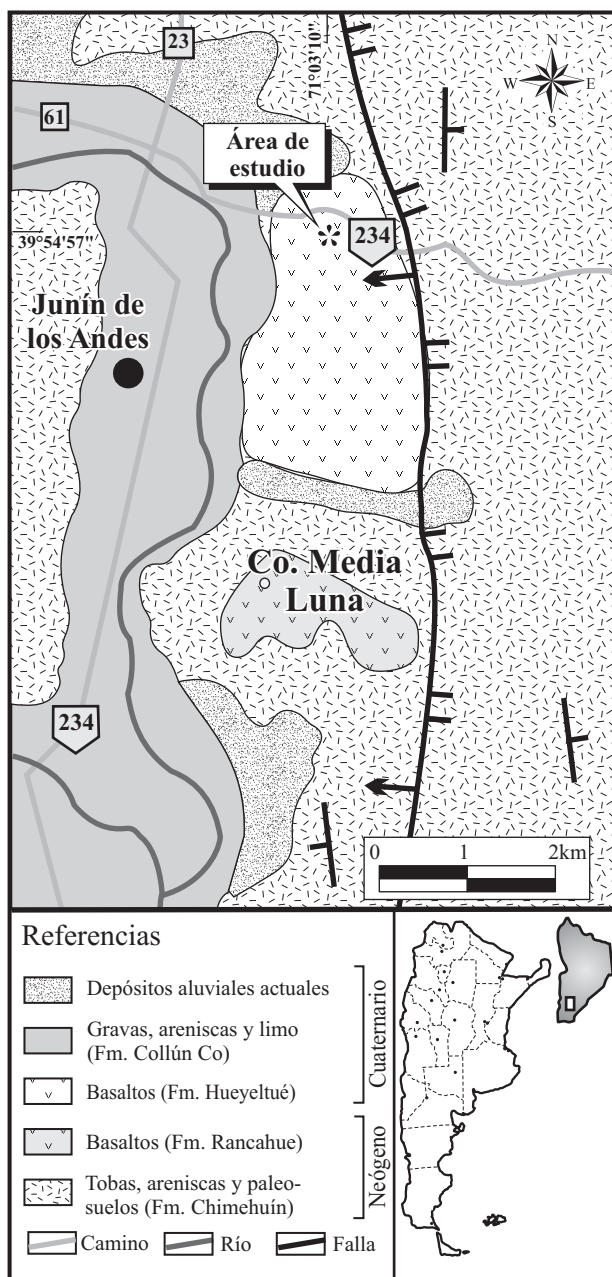


Figura 1. Mapa geológico del área de estudio (modificado de Cucchi y Leanza, 2005) en el que se indica el área específica donde se hallaron las paragénesis estudiadas.

un evento alcalino posterior depositó adularia y, en facies de zeolita, produjo zeolitas alcalinas sódicas (barrerita y offretita) de edad probablemente terciaria (Latorre *et al.*, 2000; Vattuone y Latorre, 2002; Vattuone *et al.*, 2005).

## METODOLOGÍA

La metodología empleada consistió en el reconocimiento geológico del área y el muestreo de los afloramientos de basalto. Se extrajeron unas treinta muestras para petrografía y mineralogía. En el laboratorio se procedió al estudio de las zeolitas bajo la lupa binocular, para observar su morfología, cristalografía e identificar las asociaciones. Se determinaron ópticamente bajo el microscopio petrográfico y electrónico y por difracción de rayos X (DRX); casi en su totalidad fueron determinados los parámetros de la celda elemental. Los difractogramas fueron realizados utilizando un equipo Siemens D5000 con filtro curvo de grafito con paso de lectura de  $0.02^\circ 2\theta$  y radiación de cobre de  $1.54056\text{Å}$ . Los resultados fueron interpretados por medio del software Diffract AT. Fueron analizadas químicamente con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), adosado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phillips 9100. Los patrones utilizados fueron elementos metálicos (100% de pureza). Los análisis se realizaron a 20kv, corrección convencional ZAF y TKOFF=25°. El haz de electrones que se usó fue de 2 micrones de diámetro. El error promedio de los datos iniciales de EDS para cada elemento es de 2.6% en peso. En todos los casos, los cationes Mn y Ti están por debajo del límite de detección (<0.05% en peso). Los análisis químicos representan un promedio de un área en cada individuo (de al menos cinco mediciones; cabe aclarar que no fue utilizada ninguna de las pruebas de discordancia con el fin de averiguar si las mediciones individuales representaban una distribución normal siendo la condición fundamental para usar el promedio como el indicador de la tendencia central; para mayores detalles sobre las pruebas ver, por ejemplo, Barnett y Lewis, 1994; Verma *et al.*, 2008; Verma y Quiroz-Ruiz, 2008). Para el contenido de agua se tomaron las cifras teóricas según Gottardi y Galli (1985).

## DESCRIPCIÓN DE LOS AFLORAMIENTOS Y PETROGRAFÍA

El basalto portador de las zeolitas constituye un afloramiento de 200 metros de ancho y cinco metros de espesor (cuyas reducidas dimensiones no permiten su representación en la Figura 1), georeferenciado en  $39^\circ55'10''\text{S}$  y  $71^\circ02'57''\text{O}$ . Presenta abundantes amígdalas elipsoidales de hasta 30 mm de tamaño, en su mayor parte rellenas por zeolitas. Hay venillas portadoras de estilbita rellenas por diaclasas que atraviesan las rocas. Este afloramiento junto con otros de las cercanías, constituyen niveles que

aparecen por debajo de la Formación Chimehuin o de la Formación Rancahue; los autores consideran que estos basaltos constituyen la parte superior de la Formación Auca Pan del Paleógeno.

Las rocas presentan estructura amigdaloides y al microscopio textura porfirica con fenocristales de olivino euhedrales a subhedrales totalmente alterados a esmectitas e iddingsita, interestratificados clorita/esmectita y pumpellyita de color verde y fuerte pleocroísmo, clinopiroxeno augítico, fenocristales de plagioclasa ( $\text{An}_{30}$ ) de tamaño variable que se encuentran albitizados, presentan esmectita y poseen textura de cedazo.

La matriz de las rocas es de textura intergranular a intersertal. Está integrada por microlitos de plagioclasa, de contornos subhedrales, hábito tabular y tamaños seriados alterados a albita y agregados fibrosos de interestratificados clorita/esmectita (C/S) y esmectita que se concentran en las fracturas de los cristales. En los espacios intersticiales entre los microlitos de plagioclasa se encuentran como minerales secundarios esmectita, C/S y pumpellyita acompañados por chabazita, phillipsita y analcima. Hay magnetita y hematita y como mineral accesorio apatito. Además de encontrarse en la matriz, las zeolitas se concentran principalmente en amígdalas y en venas.

## ASOCIACIONES MINERALES SECUNDARIAS

Las asociaciones enunciadas a continuación fueron observadas al microscopio y pertenecen a fases minerales en contacto en los siguientes microdominios:

1) Como reemplazo de fenocristales y microfeno-cristales:

Plagioclasa ↔ Albita + esmectitas

Olivino ↔ Iddingsita + esmectitas + minerales opacos (magnetita y hematita) + pumpellyita

Clinopiroxeno: estos fenocristales se conservan casi sin alteración; la conservación de los clinopiroxenos primarios se observa en otras localidades del área afectadas por metamorfismo de bajo grado. Según Fagan y Day (1997) el piroxeno persiste hasta los  $300^\circ\text{C}$ .

2) Como reemplazo de la matriz:

Albita + pumpellyita + minerales opacos (hematita y magnetita).

C/S + esmectita + zeolitas (phillipsita + paulingita + chabazita + analcima).

Las zeolitas de la matriz se habrían formado por alteración de vidrio volcánico. Las esmectitas corresponden a montmorillonita cálcica y fueron determinadas por DRX.

3) Rellenando las amígdalas: Los minerales predominantes son zeolitas. En bordes de amígdalas se distinguen esmectitas seguidas por dos asociaciones de zeolitas: a) phillipsita-paulingita y b) chabazita-analcima. En centros de amígdalas, y con formación aparentemente simultánea, se hallan dos asociaciones más: c) natrolita y tetranatrolita (gonnardita sódica) intercrecidas con thomsonita + mesolita

+ escolecita y d) natrolita + dickita (la dickita fue determinada sólo por DRX). Dichas especies fueron mencionadas según su orden de abundancia.

4) Rellenando venillas: Se encuentra estilbita cálcica, correspondiente a un evento póstum.

## MINERALOGÍA DE LAS ZEOLITAS

### Características físicas y ópticas

Las amígdalas presentan zonalidad, observándose esmectitas en los bordes y luego variedades granulares de zeolitas, seguidas hacia el centro de las amígdalas por variedades fibrosas a aciculares y, en algunos casos, zeolitas equidimensionales.

Las zeolitas “granulares” corresponden a phillipsita, chabazita sódica, analcima y paulingita. La chabazita sódica es de hábito pseudoromboédrico, color rosado y brillo vítreo. Sus dimensiones son de un milímetro. Tiene extinción simétrica. El ángulo  $2V=25^\circ$  (+); presenta dos juegos de maclas de contacto que según Gaines *et al.* (1997) son muy poco comunes para la especie, paralelas a la cara del romboedro  $\{10\text{-}11\}$  (Figura 2a).

Junto con chabazita, en algunos casos, se encuentra analcima en cristales idiomorfos de icositetraedro y cubo de hasta unos 5 milímetros. Es incolora, transparente y con brillo vítreo; al microscopio es ligeramente anisótropa (variedad rómbica) y se observan sus características maclas en dos juegos que se cortan a  $90^\circ$ .

También se determinó phillipsita con sus características maclas en “cruz” observadas bajo el microscopio petrográfico y electrónico (Figura 2b). El ángulo  $2V$  medido en varios ejemplares varía de  $50^\circ$  (-) a  $70^\circ$  (+).

Junto a la phillipsita y la chabazita se halla escasa paulingita, una zeolita muy poco común, isótropa, de hábito dodecaédrico (Figura 2c). Con esta misma paragénesis se encontró en Oregon (Deer *et al.*, 2004). Según estos autores es muy rara y es la única zeolita que ocurre en cristales de hábito dodecaédrico bien formados. Se le conoce solamente de varias localidades de EEUU y Checoslovaquia.

Hacia el centro de las amígdalas, se hallan las zeolitas aciculares, cuya longitud aproximada es de 1 cm y están dispuestas en agregados cristalinos paralelos o radiados de natrolita/gonnardita sódica que presentan extinción recta, elongación negativa, color de birrefringencia ligeramente amarillento (Figura 2d), a veces implantados en analcima. La thomsonita se halla en crecimiento epitáxico con natrolita y acompañada por mesolita y escasa escolecita. Muestra hábito fibroso a acicular, en algunos casos tabular sobre  $\{100\}$ , alargado según “c” con individuos dispuestos en forma paralela (Figura 2e) o en haces de hábito radiado divergente. Las morfologías halladas corresponden a  $\{010\}$ ,  $\{100\}$  y  $\{011\}$ ; tiene muy baja birrefringencia, extinción recta (sistema rómbico),  $2V\gamma=45^\circ$  y dispersión  $r>v$  moderada. En cuanto a la orientación óptica,  $\alpha$   $\beta$  y  $\gamma$  coinciden

con los ejes cristalográficos b, c y a, respectivamente. Esto concuerda con orientaciones propuestas en Passaglia y Sheppard (2001). La elongación es positiva sobre  $\{100\}$ , pero puede ser negativa en otras secciones. Todas estas características concuerdan con las de thomsonita descritas por Gaines *et al.* (1997) y Deer *et al.* (2004).

La escolecita se encuentra en agregados fibroso-radiado-divergentes en intercrecimientos epitáxicos con mesolita (Figura 2f). Presenta extinción oblicua, característico hábito acicular, elongación negativa, figura de interferencia perpendicular a la bisectriz obtusa en la sección prismática,  $2V=80^\circ$  y signo óptico (-).

La mesolita se halla en agregados fibroso-radiado divergentes intercrecida con natrolita, thomsonita y escolecita; tiene elongación positiva y extinción recta.

En los basaltos, además, se presentan venas con una zeolita rosada que al microscopio presenta hábito de los tipos “sheaflike” y “bow tie” y fue identificada como estilbita. Estas venas atraviesan todas las demás zeolitas.

### Difracción de rayos X y parámetros de la celda unidad

Se realizaron análisis de DRX usando el método de Debye Scherrer obtenidos con goniómetro con una radiación  $1.5418 \text{ \AA}$  Cu  $K_\alpha$  y filtro de Ni. Los ejemplos analizados de natrolita concuerdan con los archivos 20-0759 y 19-1185 del JCPDS e ICDD (Mineral Powder Diffraction File Data Book, Bayliss *et al.*, 1994); los de chabazita con la ficha 34-037, los de paulingita con la ficha 39-1378; los de analcima con 19-1180, la variedad rómbica, y 41-1478, la variedad cúbica; la thomsonita con 19-1344 y los de phillipsita con 39-1375 (Figura 3). En la Tabla 1 se incluye el cálculo de los parámetros de la celda de las diferentes especies, el cual se realizó aplicando el método de Holland y Redfern (1997). Los valores obtenidos están dentro de los rangos reportados para las mismas por diferentes autores.

Los parámetros de celda hallados tienen implicancia en el grado de ordenamiento de las estructuras. Los casos de mayor interés en este aspecto son los de natrolita/gonnardita sódica y thomsonita.

#### Natrolita

Siguiendo a Gaines *et al.* (1997) y a Deer, *et al.* (2004), el grado de ordenamiento en la estructura de natrolita puede ser estimado usando la diferencia entre las dimensiones  $b_0$  y  $a_0$  de la celda unidad. En la natrolita “completamente ordenada”  $b_0 - a_0 = 0.35 \text{ \AA}$ , y en el tipo completamente desordenado, “gonnardita sódica/tetranatrolite”  $b_0 - a_0 = 0$  hasta  $0.175 \text{ \AA}$  (50% de desorden).

En las natrolitas medidas en Junín,  $b_0 - a_0$  es igual a  $0.232$  (JU1-4) y  $0.183$  (JU1-7N). De acuerdo con esto, una de las natrolitas de Junín está cercana a un 50% de desorden o sea que estaría cercana a la variedad tetranatrolita/gonnardita sódica. La variedad desordenada es la de mayor temperatura y  $P_{H_2O}$  (Passaglia y Sheppard 2001).

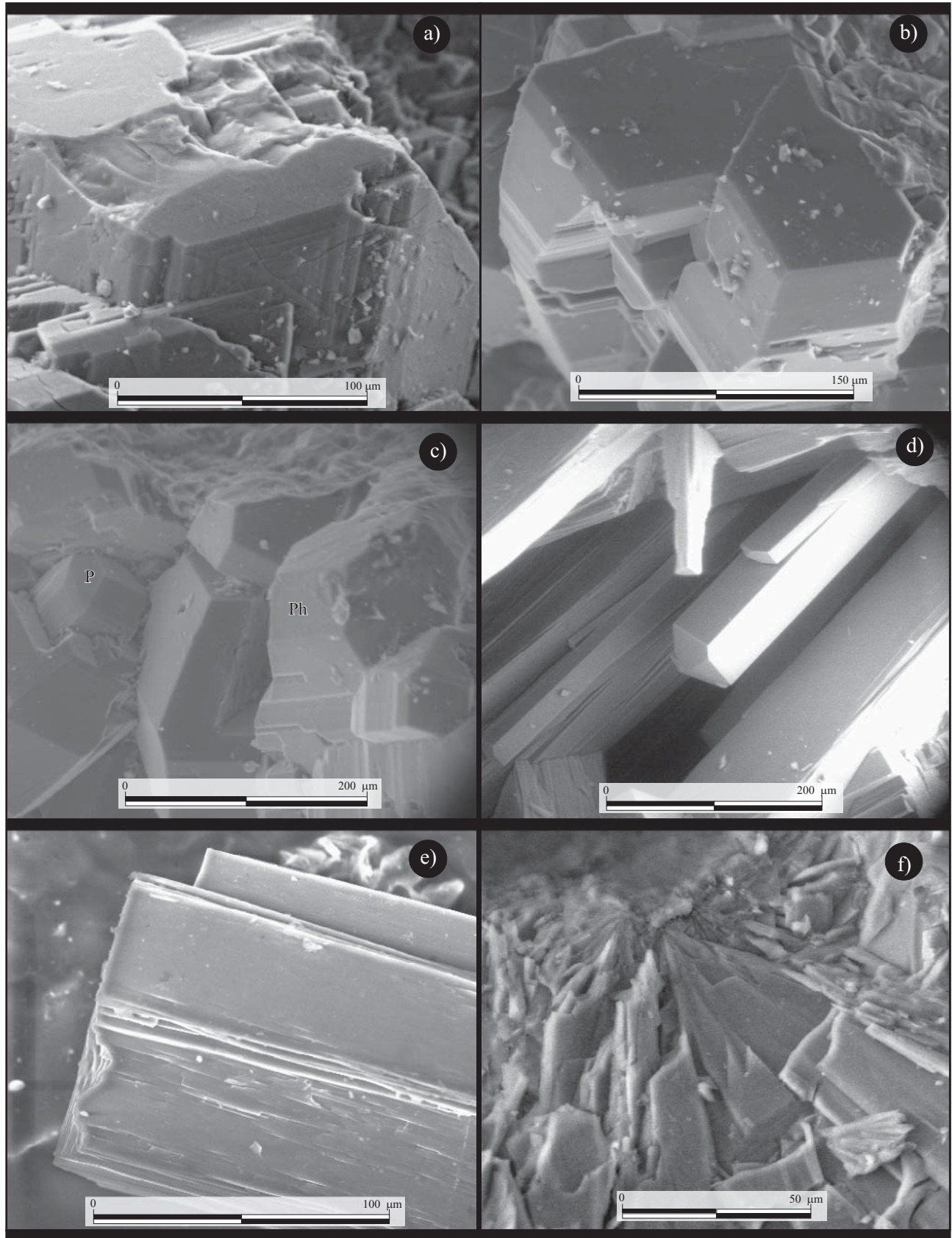


Figura 2. Microfotografías. a) Chabazita de hábito romboédrico con dos juegos de maclas paralelas a las caras del romboedro; b) phillipsita con maclas en “cruz”; c) paulingita de hábito dodecaédrico; d) agregados de natrolita/gonnardita; e) thomsonita de hábito tabular alargado según “c”; f) escoelita/mesolita en agregados fibrosos radiado-divergentes.

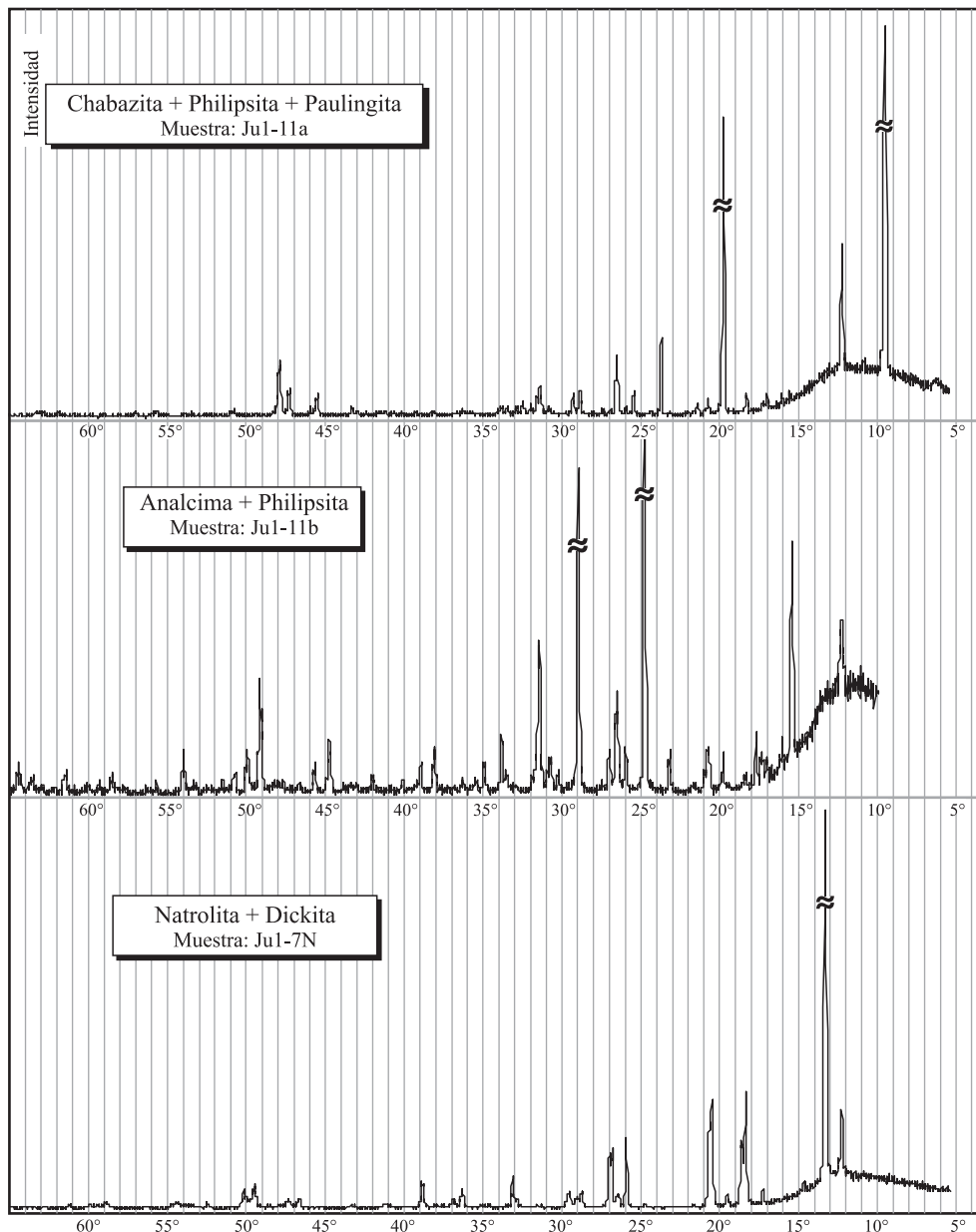


Figura 3. Difractogramas de las principales zeolitas halladas.

### Thomsonita

Los parámetros de la celda unidad hallados corresponden a una estructura considerada ordenada, ya que un valor de  $c=13.2\text{\AA}$ , como en este caso, es indicativo de ese tipo de estructura (Deer *et al.*, 2004); también, si la diferencia de longitud de los parámetros  $b$ - $a$  es  $<5\%$  indica una estructura ordenada (Gaines *et al.*, 1997), lo que también se cumple en este caso.

### Consideraciones acerca de la química mineral

Con base en los análisis químicos con EDS de las zeolitas se confeccionó la Tabla 2. Con los resultados de dichos

análisis se realizaron los diagramas de la Figura 4.

Se observa que predominan en los afloramientos las zeolitas alcalinas: phillipsita, paulingita, chabazita sódica, analcima, natrolita, gonnardita, acompañadas por zeolitas calco-sódicas (mesolita y thomsonita) y muy escasas zeolitas cálcicas (escolecita) y, en venillas que cruzan las rocas, estilbita cálcica. La Figura 4 permite observar la predominancia de zeolitas alcalinas con elevado contenido de sodio.

### Chabazita sódica

En cuanto a los análisis químicos obtenidos, la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ ,  $T_{\text{Si}}$ , es de 0.66, mientras que  $\text{Si}/\text{Al}$  varía entre 1.95 y 1.97. El catión de intercambio dominante (*do-*

Tabla 1. Resultado del cálculo de los parámetros de la celda unidad de las diferentes especies según el método de Holland y Redfern (1997). Para su comparación se colocan los parámetros de las mismas especies según la bibliografía.

<i>Thomsonita</i>		
$a_0=13.03 \text{ \AA}$	$a_0=13.00\text{--}13.18 \text{ \AA}$	Passaglia y Sheppard (2001); Armbruster y Gunter (2001);
$b_0=13.06 \text{ \AA}$	$b_0=13.01\text{--}13.16 \text{ \AA}$	Gaines <i>et al.</i> (1997); Coombs <i>et al.</i> (1997).
$c_0=13.18 \text{ \AA}$	$c_0=13.09\text{--}13.26 \text{ \AA}$	
<i>Natrolita</i>		
$a_0=18.29 \text{ \AA}$ --- $a_0=18.53 \text{ \AA}$	$a_0=18.26\text{--}18.48 \text{ \AA}$	Passaglia y Sheppard (2001); Armbruster y Gunter (2001); Deer
$b_0=18.53 \text{ \AA}$ --- $b_0=18.71 \text{ \AA}$	$b_0=18.52\text{--}18.70 \text{ \AA}$	<i>et al.</i> (2004); Gaines <i>et al.</i> (1997); Coombs <i>et al.</i> (1997)
$c_0=6.60 \text{ \AA}$ --- $c_0=6.60 \text{ \AA}$	$c_0=6.35\text{--}6.66 \text{ \AA}$	
<i>Analcima rómbica</i>		
$a_0=13.71 \text{ \AA}$	$a_0=13.72\text{--}13.73 \text{ \AA}$	Gaines <i>et al.</i> (1997); Coombs <i>et al.</i> (1997)
$b_0=13.72 \text{ \AA}$	$b_0=13.71\text{--}13.73 \text{ \AA}$	
$c_0=13.71 \text{ \AA}$	$c_0=13.71\text{--}13.74 \text{ \AA}$	
<i>Analcima cúbica</i>		
$a_0=13.72 \text{ \AA}$	$a_0=13.66\text{--}13.73 \text{ \AA}$	Passaglia y Sheppard (2001) ;Armbruster y Gunter (2001);
		Coombs <i>et al.</i> (1997)
<i>Chabazita sódica</i>		
$a_0=13.81 \text{ \AA}$	$a_0=13.69\text{--}13.86 \text{ \AA}$	Passaglia y Sheppard (2001) ; Armbruster y Gunter (2001);
$c_0=15.04 \text{ \AA}$	$c_0=14.80\text{--}15.42 \text{ \AA}$	Gaines <i>et al.</i> (1997); Coombs <i>et al.</i> (1997)
<i>Phillipsita</i>		
$a_0=9.87 \text{ \AA}$	$a_0=9.84\text{--}10.02 \text{ \AA}$	Gaines <i>et al.</i> (1997); Deer <i>et al.</i> (2004); Armbruster y Gunter
$b_0=14.23 \text{ \AA}$	$b_0=13.85\text{--}14.32 \text{ \AA}$	(2001).
$c_0=8.67 \text{ \AA}$	$c_0=8.64\text{--}8.73 \text{ \AA}$	
$\beta=124^\circ 12'$	$\beta=124^\circ 3'\text{--}125^\circ 07'$	
<i>Paulingita</i>		
$a_0=35.10 \text{ \AA}$	$a_0=35.05\text{--}35.12 \text{ \AA}$	Passaglia y Sheppard (2001) ; Armbruster y Gunter (2001);
		Gaines <i>et al.</i> (1997).

*minant exchange cation*, DEC) es el Na. Según Deer *et al.* (2004), hay un rango amplio de variación en el contenido de Si/Al y de Si de la chabazita. El Tsi varía entre 0.58 y 0.80 y la mayor variación es registrada en rocas basálticas donde la chabazita sódica es menos común aunque de amplia distribución.

#### **Phillipsita**

Los análisis muestran un Tsi = 0.71 y la relación Si/Al oscila entre 2.24 y 2.45. El DEC es el Ca y el catión de intercambio secundario (*secondary exchange cation*, SEC) está representado por K.

#### **Paulingita**

En este caso el Tsi = 0.72. La razón Si/Al varía entre 2.48 y 2.55. El Tsi de la bibliografía es variable entre 0.72 y 0.77 según Passaglia y Sheppard (2001). El contenido de Ca es de 4.08 a 4.16 a.p.f.u. (átomos por fórmula unidad) y el de K varía de 3.54 a 3.74, siendo los únicos cationes intercambiables hallados. Comúnmente, el catión predominante es K pero los cationes intercambiables varían ampliamente en las paulingitas de la literatura, entre K, Na, Ca y Ba, habiéndose encontrado variedades cálcicas predominantes. En este caso, el DEC es Ca y el SEC es K.

#### **Analcima**

El Tsi (0.67) se encuentra dentro del rango de varia-

ción de 0.60 a 0.74 para la especie (Passaglia y Sheppard, 2001) y la relación Si/Al varía de 2.06 a 2.07.

#### **Natrolita**

Los análisis químicos indican que el Tsi = 0.60–0.62 y el rango esperado está entre 0.58 y 0.61 (Passaglia y Sheppard, 2001); Si/Al = 1.45–1.66; Ca = 0–0.55.

#### **Tetranatrolita / gonnardita sódica**

El Tsi (0.61) se encuentra dentro del rango esperado; la razón Si/Al = 1.54; el DEC es Na y el SEC es Ca.

#### **Thomsonita**

El Tsi = 0.60 y la relación Si/Al = 1.48, los cuales si bien son más altos que lo común suelen ser frecuentes en los análisis químicos de esta especie. Según Passaglia y Sheppard (2001) los valores de Si de la literatura, en las fórmulas calculadas de los análisis químicos, son mayores que los que se indican en la fórmula química teórica del mineral comúnmente reportada. El DEC, coincidiendo con los datos teóricos, es Ca.

#### **Mesolita**

Presenta Tsi = 0.62, lo cual coincide con los valores ideales para mesolita. La razón Si/Al oscila entre 1.62 a 1.66. En cuanto a los porcentajes atómicos de Ca y Na a veces predomina ligeramente Ca sobre Na. La razón

Tabla 2. Análisis químicos seleccionados de las zeolitas estudiadas y fórmula mineral calculada con base en el número de oxígenos indicado.

	Mesolita		Paulingita			Phillipsita		Analcima		Natrolita				Gonnar- dita	Esco- lecita	Thom- sonita	Chabazita		
SiO <sub>2</sub>	50.18	49.96	52.40	52.89	52.42	52.03	50.53	54.92	53.48	47.35	48.45	47.68	45.22	47.77	47.13	48.08	46.87	46.81	46.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.28	25.57	17.91	17.57	17.68	18.04	19.15	22.58	21.91	27.19	24.76	25.38	26.41	26.23	26.95	27.54	20.19	20.17	20.30
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	9.07	8.82	6.77	6.68	6.77	6.90	8.01	1.92	3.39	0.00	0.27	0.82	0.98	6.05	15.92	10.84	3.09	2.20	1.84
Na <sub>2</sub> O	4.46	4.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.58	11.22	15.46	16.52	16.11	14.89	7.95	0.00	3.55	7.85	8.81	9.03
K <sub>2</sub> O	0.00	1.41	4.92	4.86	5.12	5.03	5.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	90.00	90.00	82.00	82.00	82.00	82.00	83.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	89.12	88.00	90.00	90.00	78.00	78.00	78.00
	80 O		84 O			32 O		96 O		80 O				80 O	80 O	80 O	24 O		
Si	24.95	25.04	29.97	30.20	30.03	11.36	11.01	32.53	32.04	24.01	24.69	24.34	23.31	24.48	23.72	24.05	8.01	8.01	8.01
Al	15.41	15.11	12.07	11.83	11.94	4.64	4.92	15.77	15.48	16.25	14.87	15.27	16.05	15.85	15.99	16.24	4.07	4.07	4.10
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	4.83	4.74	4.15	4.08	4.16	1.61	1.87	1.22	2.18	0.00	0.15	0.45	0.54	3.32	8.58	5.81	0.57	0.40	0.34
Na	4.30	4.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.15	13.04	15.20	16.33	15.94	14.88	7.90	0.00	3.44	2.60	2.93	3.00
K	0.00	0.90	3.59	3.54	3.74	1.40	1.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tsi**	0.62	0.62	0.71	0.72	0.72	0.71	0.69	0.67	0.67	0.60	0.62	0.61	0.59	0.61	0.60	0.60	0.66	0.66	0.66
E%**	10.27	4.20	1.56	1.01	-0.97	0.29	-5.70	8.12	-10.99	6.91	-10.52	-9.32	4.46	8.98	-6.84	7.86	9.02	9.04	11.54
Si/Al	1.62	1.66	2.48	2.55	2.51	2.45	2.24	2.06	2.07	1.48	1.66	1.59	1.45	1.54	1.48	1.48	1.97	1.97	1.96

\*E% = (Al+Fe)-(Li+Na+K)-2(Mg+Ca+Sr+Ba)/(Li+Na+K)+2(Mg+Ca+Sr+Ba)×100 según Gottardi y Galli (1985). \*\*Tsi = Si/(Si+Al).

Na/(Na+Ca) varía entre 0.47 y 0.46. Esto coincide con lo expresado por Passaglia y Sheppard (2001), ya que en la mayor parte de las mesolitas con Ca>Na, el valor teórico de 0.50 se halla ligeramente desplazado hasta llegar a un rango de 0.45 a 0.47.

### Escolecita

Fue determinada por sus características ópticas y análisis químico; este último no se suministra en la Tabla 2 porque se aparta ligeramente del E% de la fórmula de Gottardi y Galli (1985) incluida en el pie de la tabla. Posee un Tsi de 0.60 que coincide con los valores ideales (Deer *et al.*, 2004); el DEC es predominantemente Ca; no presenta trazas de Na ni de K, lo cual es normal para este mineral por su estructura ordenada.

## DISCUSIÓN

Según Rapela *et al.* (1984) en el Mioceno Superior se produjo un fracturamiento regional de tipo tensional en el área de los Andes Patagónicos. De acuerdo con nuestras observaciones regionales, esto habría facilitado la penetración de fluidos hidrotermales en las rocas más antiguas a esa edad. Estos fluidos habrían interactuado con los basaltos y rellenado las vesículas de los mismos con zeolitas.

La formación de estilbita como última zeolita se debería a un proceso posterior producido durante el levantamiento (*uplift*), ya que habitualmente este mineral rellena diaclasas y fallas en las rocas del área (Latorre y Vattuone, 1994), lo cual coincide con lo observado en otras partes del mundo por distintos investigadores como Coombs (1993).

La composición del protolito, la composición de la solución y la temperatura son factores que condicionan las zeolitas que se formarán. Sheppard y Hay (2001) indican que las reacciones de las soluciones con la roca alteran el pH del ambiente de formación que actúa como un factor que afecta la relación Si/Al de las zeolitas.

Las zeolitas depositadas en vesículas de basaltos y rocas máficas suelen reconocer un origen hidrotermal y también ocurren como producto de desvitrificación; presentan una gran variedad de especies y eso se debe a la reducida actividad de Si en el fluido (Chiper y Apps, 2001). La variedad de especies halladas en este estudio confirman esa aseveración. La reducida actividad de Si se comprueba también por la ausencia de minerales polimorfos de Si como cristobalita, tridimita y ópalo en la asociación y porque la mayor parte de las zeolitas formadas (natrolita, thomsonita, mesolita y phillipsita) tienen relaciones Si/Al relativamente bajas respecto a otras zeolitas del área (mayoritariamente cálcicas). La presencia de zeolitas pobres en sílice y con alto Al, es característica de las rocas portadoras máficas.

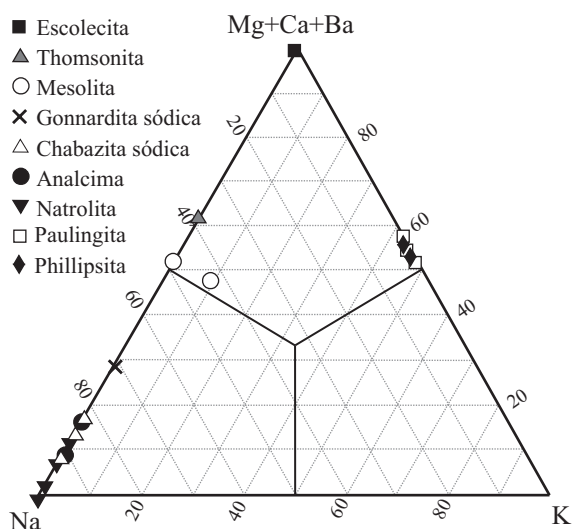


Figura 4. Representación de los análisis químicos de las zeolitas estudiadas en el diagrama triangular de Na, Mg+Ca+Ba, K (expresados en átomos por fórmula unidad, a.p.f.u.) (Deer *et al.*, 2004).

El hecho que haya zeolitas alcalinas y no heulandita cálcica, laumontita, wairakita y yugawaralita (zeolitas cálcicas) más comunes en el área, es debido a la menor temperatura y profundidad, a la composición de los fluidos y a la menor disponibilidad de Si en la roca portadora.

Las zeolitas equidimensionales halladas (chabazita sódica, analcima, phillipsita, paulingita) depositadas previamente a las zeolitas aciculares como natrolita, thomsonita, mesolita y escolecita, son indicativas de baja temperatura de formación <100 °C y <1 km de profundidad (Deer *et al.*, 2004). Esto se corrobora por la presencia de esmectitas dioctaédricas de baja temperatura como mineral acompañante en los bordes de amígdalas. La chabazita sódica es común en cavidades de basaltos asociada a phillipsita, paulingita y analcima, como en este caso (Figura 5).

En los casos de zeolitas formadas a muy bajas temperaturas, los fluidos geotermales pueden ser de origen meteórico y se pueden formar a pH de 9 o 10, como en el caso de la phillipsita, que se produce a partir de desvitrificación en la matriz de los basaltos estudiados. El agua atrapada entre fluidos calientes reacciona con vidrio y forma la phillipsita; una cierta proporción de vidrio basáltico es necesario para ello. Los menores T<sub>si</sub> de phillipsita se encuentran en basaltos subsaturados y el DEC está relacionado con la composición del basalto portador (Ca) y de los fluidos (K). Por lo general se origina por fluidos hidrotermales a baja temperatura (alrededor de 90 °C) del basalto hospedante (Chipera y Aps, 2001).

En cuanto a la paulingita, según la literatura, en la composición de las soluciones que la formaron son comunes las de baja salinidad. Por otra parte, Tschernich y Wise (1982) adjudican su formación a soluciones pobres en Si en un ambiente alcalino; el T<sub>si</sub> es semejante al de phillipsita que la acompaña y debería haberse formado por fluidos ricos en

Ca (que es el DEC en este caso, como en la paulingita de la República Checa y en Oregon). El calcio, en la paulingita de Junín, está acompañado por K y la coexistencia con phillipsita de la misma composición señala una preeminencia de Ca y K en los fluidos en una primera etapa.

**CONCLUSIONES**

De acuerdo con la secuencia mineralógica hallada podemos deducir que a medida que descendía la temperatura, hubo un cambio en la composición de los fluidos. Como la phillipsita pertenece al grupo de las primeras zeolitas en formarse junto con paulingita es probable que depriman la concentración de Ca y K en el fluido, desapareciendo este último catión que es escaso en las rocas, hecho que permite explicar la posterior cristalización de especies que están enriquecidas en Na. Debido a esto comenzaron a precipitar las zeolitas granulares calco-sódicas (chabazita sódica y analcima) y al final las zeolitas sódicas (una evolución temporal similar de los fluidos fue descrita por Cochemé *et al.*, 1994).

Con respecto al Si, la mayor actividad en el fluido se registró al principio de la depositación de las zeolitas, ya que phillipsita, chabazita y analcima son las zeolitas de mayor actividad de Si en equilibrio con cuarzo y las más estables en esa etapa.

En cuanto a la temperatura, estas zeolitas fueron formadas a menores temperaturas ya que, según Chipera y Aps (2001), si se aumentara la misma a 100 °C, las zeolitas estables que aparecen en esta secuencia serían las zeolitas fibrosas a expensas de las anteriores. En el caso de la asociación paulingita-phillipsita, la temperatura de formación es probable que ocurra en un rango entre 60 °C y 80 °C como lo sugiere Deer *et al.*, (2004).

Minerales en amígdalas	1 <sup>er</sup> proceso	2 <sup>do</sup> proceso
Esmeclita	████████████████████	████████████████████
Phillipsita	████████████████████	
Paulingita	████████████████████	
Chabazita sódica	████████████████████	
Analcima	████████████████████	
Natrolita		████████████████████
Gonnardita sódica		████████████████████
Thomsonita		████████████████████
Mesolita		████████████████████
Escolecita		████████████████████

→ >T °C  
← >Si

Figura 5. Paragénesis de los minerales en amígdalas.

La chabazita es común hasta los 100 °C, pero entre 100 °C y 200 °C es reemplazada por analcima en estudios experimentales (Sheppard y Hay, 2001). En este caso, el análisis de la secuencia indicaría que las temperaturas se incrementaron para permitir la formación de analcima en lugar de chabazita y luego zeolitas fibrosas.

Por otra parte, según Chipera y Apps (2001) con una disminución de la actividad de Si se reduce el campo de estabilidad de analcima y aparece natrolita a expensas de la misma, lo que se observó al microscopio en nuestro caso, y la chabazita sódica sería reemplazada también por natrolita y thomsonita. Esto se produciría cuando el  $\log a(\text{SiO}_2)$  se encuentra entre -4 y -4.1, según los autores mencionados.

Al continuar la reducción de Si en el fluido, thomsonita, escolecita y mesolita junto con natrolita, son las zeolitas más estables. Según Chipera y Apps (2001) esto se produciría a  $\log a(\text{SiO}_2)=5$ .

Todo esto permite suponer que al principio de la cristalización, las zeolitas formadas en la matriz y en los bordes de las amígdalas de los basaltos de Junín son las de menor temperatura y mayor actividad de Si y al final, se forman las de mayor temperatura y las más aluminosas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al editor y a los árbitros anónimos del trabajo por sus valiosas sugerencias. Los presentes estudios fueron financiados por el CONICET y la Universidad de Buenos Aires por medio de los subsidios PIP 5064 y UBACyT X840 respectivamente.

## REFERENCIAS

- Armbruster, T., Gunter, M., 2001, Crystal structures of natural zeolites, *en* Bish, D., Ming, D. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications: Washington, DC. EEUU, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 45, 1-67.
- Barnett, V., Lewis, T., 1994, Outliers in Statistical Data: Chichester, UK, John Wiley & Sons, Third edition, 584 p.
- Bayliss, P., Erd, D.C., Mross, M.E., Sabina, A.P., Smith, D. K., 1994, Mineral Powder Diffraction File: Pasadena, EEUU, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-The International Centre for Diffraction Data, 1396 p.
- Cochemé, J.; Aguirre, L.; Bevins, R.; Robinson, D., 1994, Zeolitization processes in basic lavas of the Baucarit Formation, Northwestern Mexico: Revista de la Sociedad Geológica de Chile, 21, 217-231.
- Coombs, D.S., 1993, Dehydration veins in diagenetic a very-low grade metamorphic rocks: features of the crustal seismogenic zone and their significance to mineral facies: Journal of Metamorphic Geology, 11, 389-399.
- Coombs, D. S., 1997, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names: The Canadian Mineralogist, 35, 1571-1606.
- Cucchi R., Leanza H., 2005, Hoja Geológica 3972-IV, Junín de los Andes: Instituto de Geología y Recursos Minerales, Boletín número 357, Buenos Aires, 102 pp.
- Chipera, S., Apps, J., 2001, Geochemical stability of natural zeolites, *en* Bish, D.L., Ming, D.W (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications: Washington, DC. EEUU, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 45, 117-161.
- Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Wise, W., 2004, Rock Forming Minerals, 4B. Framework Silicates: Londres. Gran Bretaña, The Geological Society, 2a Edición, 982 p.
- Fagan, T., Day, H., 1997, Formation of amphibole after clinopyroxene by dehydration reactions: implications for pseudomorphic reactions and mass fluxes: Geology, 25, 395-398.
- Gaines, R., Skinner, H., Foord, E., Mason, B., Rosenzweig, King, A., 1997, Dana's New Mineralogy: New York, EEUU., John Wiley y Sons Inc., 1819 p.
- Gottardi, G., Galli, E., 1985, Natural zeolites: Berlín, Springer Verlag, 409 p.
- Holland, T., Redfern, S., 1997, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics: Mineralogical Magazine, 61, 65-77.
- Latorre, C., Vattuone, M.E., 1994, Estilbita y clinoptilolita en la Serie Andesítica. La Angostura, Neuquén, *en* II Reunión de Mineralogía y Metalogénesis, La Plata, Argentina, Actas, 1, 183-189.
- Latorre, C.O., Vattuone de Ponti, M.E., 1994, Estilbita y clinoptilolita en la Serie Andesítica, La Angostura, Neuquén, *en* Segunda Reunión de Mineralogía y Metalogénesis, La Plata, Argentina, Actas, Publicación 3, 183-189.
- Latorre, C., Vattuone, M.E., Massafiero, G., Lagorio, S., Viviani, R., 1990, Analcima, Thomsonita, Laumontita y Natrolita en basaltos de Rucachoroi: mineralogía y condiciones de formación: Revista de Geólogos Economistas, 1, 18-26.
- Latorre, C., Vattuone, M.E., Leal, P.R., 2000, Hallazgo de barrerita en amígdalas de metabasaltos, noroeste de Chubut, Patagonia Argentina: *en* Simposio Internacional de Metamorfismo Andino, IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas: Sociedad Geológica de Chile, 2, 515-519.
- Passaglia, E., Sheppard, R., 2001, The crystal chemistry of zeolites, *en* Bish, D.L., Ming, D.W (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications: Washington, DC. EEUU, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 45, 69-115.
- Rapela, C., Spalletti, L., Merodio, J.C., Aragón, E., 1984, El vulcanismo paleoceno-eoceno de la Provincia Volcánica Andino, Patagónica, *en* 9º Congreso Geológico Argentino, Relatorio I, 8, 180-213.
- Sheppard, R., Hay, R., 2001, Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview, *en* Bish, D.L., Ming, D.W (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications: Washington, DC. EEUU, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 45, 217-234.
- Tschernich, R., Wise, W., 1982, Paulingite variation in composition: American Mineralogist, 67, 799-803.
- Turner, J.C., 1965, Estratigrafía de la comarca de Junín de los Andes: Córdoba, Argentina, Academia Nacional de Ciencias, Boletín 44, 5-51.
- Turner, C., 1973, Descripción Geológica de la Hoja 37<sup>a</sup>-b Junín de los Andes, provincia del Neuquén: Buenos Aires, Servicio Nacional Minero Geológico, Boletín 138, 1-86.
- Turner, C., 1976, Descripción Geológica de la Hoja 36a Aluminé, provincia de Neuquén: Buenos Aires, Servicio Geológico Nacional. Boletín 145, 77 p.
- Vattuone, M., Latorre, C., 2002, Na-Mg offretite from Futalaufquen, Patagonian Andes, Argentina, *en* Zeolite' 02 6<sup>th</sup> International Conference on the occurrence, properties and utilization of natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, 1, 382-383.
- Vattuone, M., Latorre, C., Leal, P.R., 2001a, Barrerita en metavolcanitas de Confluencia, Neuquén, Patagonia Argentina: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 24, 23-32.
- Vattuone, M., Latorre, C., Leal, P.R., 2001b, Procesos de formación de paragénesis zeolíticas en el metamorfismo de muy bajo grado de las volcanitas paleógenas al sur de Confluencia, Neuquén, Argentina: Revista Geológica de Chile, 28(2), 3-22.
- Vattuone, M., Latorre, C., Leal, P., 2005, Polimetamorfismo de muy bajo

- a bajo grado en rocas volcánicas jurásico-cretácicas al sur de Cholila, Chubut, Patagonia Argentina: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 22(3), 315-328.
- Vattuone, M. E., Martínez Dopico, C., Berbeglia, Y., Gallegos, E., Crosta, S., 2006a, Chabazite, Ca-Na-K- phillipsite, analcime and natrolite: alkaline zeolites filling amygdales in tertiary basalts of Patagonia, Argentina, South America, *en* Bowman, R.S., Delap, S. (eds.), *Zeolite'06-7<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, New Mexico USA, 1, 242-243.
- Vattuone, M., Crosta, S., Berbeglia, Y., Martínez Dopico, C., Gallegos, E., 2006b, Mineralogía de thomsonita. Junín de los Andes, Neuquén, *en* 8<sup>o</sup> Congreso de Mineralogía y Metalogenia, 1, 191-194.
- Vattuone, M., Crosta, S., Latorre, C., Leal, P., Berbeglia, Y., 2007a, Paulingite from Junin de los Andes, Patagonia, Argentina (resumen), *en* 44<sup>o</sup> Annual Meeting of the Clay Mineral Society; Santa Fe, EEUU, 1, Actas en CD.
- Vattuone, M., Crosta, S., Berbeglia, Y., Martínez Dopico, C., Gallegos, E., 2007b, Disordered natrolite of Neuquén, Patagonia, Argentina (resumen), *en* 44<sup>o</sup> Annual Meeting of the Clay Mineral Society; Santa Fe, EEUU, 1, Actas en CD.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples of very large sizes from 1,000 to 30,000 and evaluation of different regression models for the interpolation and extrapolation of critical values: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(3), 369-381.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., Díaz-González, L., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 1000, and applications in quality control in Earth Sciences: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(1), 82-96.
- Manuscrito recibido: Marzo 11, 2008  
Manuscrito corregido recibido: Agosto 5, 2008  
Manuscrito aceptado: Agosto 6, 2008