



# Molibdenita dendrítica del depósito epitermal (Ag-Au) Casposo, Cordillera Frontal, San Juan, Argentina: detección a partir de Espectrometría Raman

Diego PALMA<sup>1,2</sup>, Remigio RUIZ<sup>2</sup>, Sebastián JOVIC<sup>1,3</sup>, Diego GUIDO<sup>1,3</sup> y Facundo DE MARTINO<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

<sup>2</sup> YPF Tecnología, Berisso, Buenos Aires

<sup>3</sup> Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

Email: diego.palma@ypftecnologia.com

Editor: Marta Franchini

Recibido: 11 de mayo de 2020

Aceptado: 2 de agosto de 2020

## RESUMEN

La molibdenita es un mineral que comúnmente se encuentra en depósitos de alta temperatura, pero en el depósito epitermal Ag-Au Casposo se detectó su presencia con una atípica textura dendrítica originada a partir del sobreenfriamiento de un fluido caliente proveniente de un cuerpo intrusivo profundo.

**Palabras clave:** Molibdeno, Textura, Génesis.

## ABSTRACT

*Dendritic Molybdenite of the Casposo Epithermal Deposit (Ag-Au), Cordillera Frontal, San Juan, Argentina: Detection by Raman Spectrometry.*

Molybdenite is a mineral commonly found in high temperature deposits, but in the Casposo Ag-Au epithermal deposit its presence has been detected forming an atypical dendritic texture originated by the supercooling of a hot fluid from a deeper intrusive body.

**Keywords:** Molybdenum, Texture, Genesis.

## INTRODUCCIÓN

La mina de oro y plata Casposo está ubicada en la Cordillera Frontal, en el centro-oeste de la Provincia de San Juan, Argentina, 200 km al NO de la ciudad de San Juan. Se caracteriza por la presencia de un sistema de vetas epitermales de baja sulfuración hospedadas en rocas volcánicas pérmicas del Grupo Choiyoi. El tren estructural regional que controla la mineralización tiene una dirección predominante NO-SE, destacándose a lo largo del mismo los sectores Mercado y Kami-

la (minados hasta fines de 2018 y actualmente con reservas remanentes). En el sector Kamila predominan 3 estructuras de distinta orientación que forman una zona de transferencia (*step-over*); la veta B *Vein* con orientación NO-SE e inclinación al SO, Aztec de rumbo N-S e inclinación al O, e Inca que repite el comportamiento de B *Vein*. En esta zona es donde se realizó la explotación a cielo abierto para luego continuar de manera subterránea, en especial en la veta Inca que continúa hacia el SE (Palma et al. 2018).

Casposo es un depósito atípico dentro de los epitermales

de baja sulfuración, ya que además de la paragénesis mineral y signatura geoquímica característica de estos tipos de depósitos (Au-Ag y Pb-Cu-Zn subordinados), presenta anomalías de molibdeno (McLeod 2014). Este elemento está relacionado a las últimas fases de eventos hidrotermales multiepisódicos que formaron la veta Inca, y que presenta concentraciones máximas de hasta 1500 ppm. En estos eventos se distinguió un mineral opaco no reconocible microscópicamente con una textura dendrítica.

El objetivo de esta contribución es dar a conocer el hallazgo de molibdenita con textura dendrítica en el ambiente epitermal, la cual representa la primera mención de la misma en la bibliografía. Para esto se realizaron análisis de espectrometría Raman, una técnica alternativa no destructiva y de rápida adquisición, que puede ser utilizada previamente a estudios más complejos y costosos, como microscopía electrónica (SEM) y microsonda (EPMA).

## MARCO GEOLÓGICO

La secuencia estratigráfica de la región comprende un basamento sedimentario de ambiente marino somero asignado al Carbonífero Tardío - Pérmico Temprano definido por Caballé (1986) como Formación La Puerta, sobre el que se disponen en discordancia angular vulcanitas y piroclastitas mesosilíceas a ácidas del Grupo Choyoi de edad pérmica temprana- triásica media. Las mismas están agrupadas en varias formaciones y miembros y sobreyacen a las sedimentitas con disposición homoclinal. Ambas unidades están intruidas por plutones granítico - granodioríticos que, al igual que las rocas efusivas, se asignan al evento magmático del Grupo Choyoi (Llambías 1999). Todo el conjunto está atravesado por sistemas de diques mesosilíceos a básicos, sincrónicos o ligeramente posteriores. Sobre las unidades citadas se disponen en discordancia vulcanitas y piroclastitas de composición variada del período Cretácico-Terciario (Formación Las Chinchas, Caballé 1986) que, al igual que en el caso anterior, son intruidas por plutonitas de composición diversa.

## MINERALIZACIÓN

La mineralización en Casposo está conformada por un extenso sistema de vetas epitermales caracterizado por tres orientaciones principales NO-SE, N-S y E-O, espesores de hasta 6 m y corridas de hasta 2 km. Todas las direcciones están afectadas por fallas normales de rumbo N-S, algunas

ocupadas por diques post-minerales que provocaron desplazamientos locales.

La mineralización se presenta en vetas con texturas bandeadas coloformes y desarrollo de bandas de ginguros, crustiformes, cocardas, masivas y brechas con cemento de sulfuros. Su mineralogía consiste en cuarzo, illita, adularia y carbonatos, acompañados de oro y plata, electrum, sulfuros y sulfosales de plata y sulfuros de metales base.

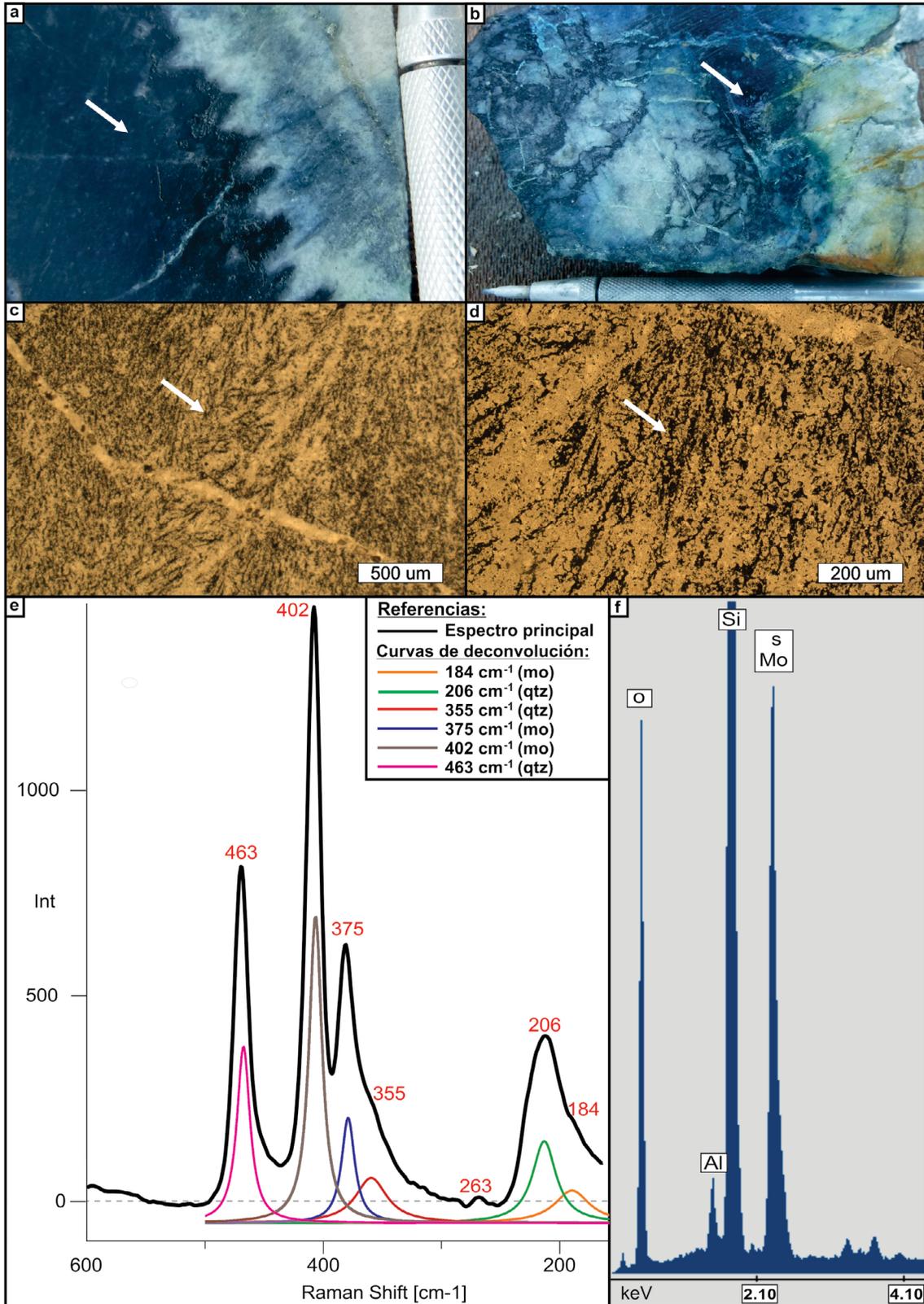
Inca es una veta formada por múltiples eventos hidrotermales y tectónicos, los cuales han sido estudiados en detalle para determinar la evolución del sistema mineralizante que formó esta estructura (Palma et al. 2018). Se identificó una secuencia de 6 eventos divididos en 9 pulsos (P1 a P9), donde 4 de ellos son responsables de la precipitación metalífera: evento E1 carbonático (P1), evento E2 silíceo (P2, P3 y P4), evento E3 arcilloso (P5), evento E4 silíceo (P6 y P7, Fig. 1a), evento E5 tectónico-hidrotermal (P8, Fig. 1b) y evento E6 carbonático (P9).

Los pulsos P1 y P2 son estériles. En el pulso P3 precipitan cuarzo-calconia con textura bandeada coloforme y minerales de Au y Ag (electrum, oro y plata nativa) en finas bandas de ginguros. En el pulso P4 precipitan sulfuros de Ag (acantita) y de metales base (calcopirita, esfalerita, galena y tetraedrita) con texturas masivas. La evolución de los pulsos continúa hacia una composición donde predominan las arcillas verdes y las texturas brechosas en el P5. Continuo, aparece otro pulso silíceo y estéril (P6), con grandes cristales de adularia subrómica. La secuencia sigue con un cuarzo microcristalino negro, masivo, de grano fino y anomalías de Mo que en ocasiones desarrolla un bandeo (P7, Fig. 1a), y un mineral opaco de hábito dendrítico de hasta 20 µm de espesor y una longitud que varía entre 200 y 400 µm que no pudo ser determinado al microscopio (Fig. 1c y d). En el pulso P8 actúan en simultáneo una componente hidráulica y otra tectónica, que generaron una brecha de matriz negra donde el cemento es masivo y posee anomalías de Mo (McLeod 2014); en ocasiones presenta pátinas azuladas que tiñen los clastos de los pulsos previos (Fig. 1b). Por último, se reconoce un evento menor que forma finas vetillas de carbonatos (P9).

## METODOLOGÍA

### Espectrometría Raman

La espectrometría Raman es una técnica de análisis químico que estudia la distribución espectral de la luz dispersada inelásticamente por los movimientos de enlaces moleculares covalentes en una sustancia. Esta dispersión ocurre en lon-



**Figura 1.** a) Foto de testigo de perforación donde se observa una sílice negra y fina correspondiente al pulso P7; b) Foto de testigo de perforación donde se observa el pulso P8 caracterizado por una brecha de matriz negra teñida de ocre azules con clastos de pulsos previos; c) Fotomicrografía del mineral opaco con textura dendrítica de la muestra "a" (P7); d) Fotomicrografía con detalle de "c"; e) Espectro Raman obtenido del mineral opaco dendrítico con 5 picos principales y 2 secundarios (3 correspondientes a la molibdenita y 4 al cuarzo). En color se muestran las curvas de deconvolución (mo= molibdenita, qtz= cuarzo); f) Espectro SEM obtenido del mineral opaco dendrítico que corresponde a molibdenita.

gitudes de onda que están desplazadas con respecto a la de la luz que ilumina las moléculas (Rosique 2007). La técnica puede usarse en la determinación de la estructura molecular así como en el análisis cuali y cuantitativo de especies moleculares en sistemas multicomponentes, ya que presentan espectros Raman característicos (Amenlinckx et al. 1996, McCreery 2000).

Los espectros fueron obtenidos en el Laboratorio de Microscopía y Espectrometría Raman de YPF Tecnología (Y-TEC), con un espectrómetro JASCO NRS-4100, equipado con un láser (Nd:YAG) de 532 nm, con una potencia de 20 mW, verticalmente polarizado y con un set de filtros holográficos, acoplados a un sistema de microscopía Olympus que enfoca el láser sobre la muestra utilizando un objetivo de 20x. El tamaño del área analizada por el láser es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , con un rango de medición de 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ , un tiempo de adquisición de 5 segundos y un set de 5-10 acumulaciones para lograr un espectro satisfactorio, optimizando la relación de señal-ruido (S/N). Se utilizó el estándar silíceo y de polipropileno para la calibración del equipo.

El ajuste de las curvas espectrales para obtener la posición de los picos se realizó con el software nativo del equipo JASCO NRS-4100 (Spectral Manager), en donde la rutina de procesamiento implica el ajuste con una línea base, eliminación de la señal del ruido por fluorescencia y la deconvolución de la señal; a partir de esta acción el programa determina automáticamente el valor de los picos.

Para validar los datos adquiridos mediante espectroscopía Raman, se realizó un estudio de microscopía de barrido de electrones, en los laboratorios de Y-TEC, con un equipo SEM marca FEI ESEM y utilizando un voltaje de 30 kV para las mediciones.

## RESULTADOS

Se seleccionó una muestra correspondiente al pulso 7, con la presencia del mineral opaco de textura dendrítica, para su análisis mediante estudios de espectrometría Raman y microscopía SEM (*Scanning Electron Microscope*). A partir del Raman se obtuvo un espectro con 5 picos principales ubicados a los  $\sim 206$ ,  $263$ ,  $375$ ,  $402$  y  $463 \text{ cm}^{-1}$  y 2 picos menores de  $\sim 184 \text{ cm}^{-1}$  y  $355 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1e). De los principales picos, los valores de  $\sim 375$  y  $402 \text{ cm}^{-1}$  se interpretan como correspondientes al espectro de la molibdenita debido a vibraciones S-Mo-S. Si bien estos números se encuentran algo desplazados respecto a los ideales de  $383$  y  $408 \text{ cm}^{-1}$  citados para este sulfuro (Rao et al. 2014), esta diferencia se considera

aceptable, siendo la consecuencia de la presencia de defectos estructurales dentro del mineral o a variables debido a la configuración del equipo; sin embargo esto se considera algo normal dentro del rango de exactitud que puede tener esta técnica. Los picos de  $\sim 206$ ,  $263$  y  $463 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones del cuarzo, que coinciden casi a la perfección con los picos ideales obtenidos para materiales puros de este óxido ( $206$ ,  $262$  y  $464 \text{ cm}^{-1}$ ). Los restantes picos menores son modos vibracionales secundarios pertenecientes a la molibdenita ( $184 \text{ cm}^{-1}$ ) y al cuarzo ( $355 \text{ cm}^{-1}$ ), siendo no relevantes para la identificación de las especies.

A partir de análisis por SEM, en el espectro obtenido (Fig. 1f) se pueden ver dos picos que se encuentran superpuestos y corresponden a los elementos Mo y S (molibdenita) y los correspondientes al O y Si (cuarzo).

## CONSIDERACIONES FINALES

El molibdeno pertenece al grupo de los metales de transición dicalcogénidos, elementos que generalmente forman compuestos con una fórmula  $\text{MX}_2$ , donde M aplica para el Mo, W, Ti y Nb, en tanto que la X para S, Se y Te. Estos compuestos se encuentran formados por varias capas bidimensionales unidas verticalmente por las fuerzas de Van der Waals, donde el metal se liga al calcógeno a través de enlaces covalentes en una estructura "X-M-X" dentro de cada capa (Wang et al. 2017). En los últimos años, se han realizado numerosos estudios de espectroscopía Raman sobre *films* de molibdenitas sintéticas en donde se identificaron cuatro modos activos de primer orden. Estos son: E2g, E1g, E12g y A1g, a los  $32$ ,  $286$ ,  $383$  y  $408 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El E2g es el único modo "intercapas" (surge de la vibración de dos capas rígidas) en tanto los otros son modos "intracapa" debido a vibraciones S-Mo-S, de las cuales el A1g es por una vibración fuera de plano (Rao et al. 2014). En consecuencia, los dos picos más importantes de la bicapa  $\text{MoS}_2$  los encontramos en valores de  $\sim 383 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$ .

En la naturaleza, el molibdeno se encuentra frecuentemente en forma de molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ). Este sulfuro se halla generalmente en depósitos asociados tanto a *rift* continentales como a márgenes convergentes, con su mayor concentración en pórfidos (95 % de la producción mundial), y en menor cantidad en *greisen*, *skarn*, pegmatitas y depósitos relacionados a intrusiones, todos sistemas de alta temperatura ( $575 \text{ }^\circ\text{C}$  o más, Pirajno 2009). No es común encontrarlo en sistemas epitermales de baja sulfuración, debido a que la movilidad del Mo se da en condiciones de mayor acidez y temperatura

(Arias et al. 1982). Sin embargo, anomalías de Mo han sido descritas en los depósitos epitermales Sleeper, Midas, Tonopah y Mule Canyon en Nevada, EE.UU (Nash et al. 1991, Leavitt y Arehart 2005, Saunders 2000, John et al. 2003) y El Peñón en Antofagasta, Chile (Warren et al. 2004). En estos depósitos epitermales de baja sulfuración a intermedia, donde se plantea una mezcla de distintos fluidos para su génesis, las anomalías de Mo se encuentran en las brechas hidrotermales y/o zonas de falla. En Argentina la molibdenita se ha descrito en los yacimientos de Andacollo en Neuquén (Mendiberri et al. 2019) y La Paloma en Santa Cruz (Fernández 2017), vinculada a posibles eventos mesotermiales previos y sincrónicos a la mineralización epitermal, respectivamente (Mendiberri et al. 2019, Fernández 2017).

En el caso de Casposo, la molibdenita aparece en los últimos episodios de la mineralización, primero a modo de dendritas asociada a cuarzo microcristalino, negro y fino, y luego forma la matriz de una brecha. La atípica textura que presenta este sulfuro en el pulso P7, no se ha descrito hasta el momento en otro yacimiento del tipo epitermal y del tipo pórfido.

En el ámbito de la cristalografía, una dendrita es una estructura con ramificaciones repetitivas a modo de "árbol" formados por el sobreenfriamiento de un mineral fundido, cuando el mismo se solidifica bajo gradientes térmicos bajos, lo que favorece el crecimiento rápido a lo largo de direcciones cristalográficas energéticamente favorables (Glicksmann et al. 1996). Por lo tanto, es posible que la formación de molibdenita con textura dendrítica en el pulso P7 obedezca a la intrusión de un fluido caliente y profundo, anómalo en Mo, en un ambiente próximo a la paleosuperficie donde se mezcla con un fluido preexistente de baja temperatura. Esta mezcla y rápido enfriamiento pudo ocasionar la sobresaturación del fluido provocando la precipitación de sílice coloidal y molibdenita dendrítica. Posteriormente, en el pulso P8, la molibdenita precipita como cemento de una brecha y junto a cuarzo negro microcristalino, formando una textura muy común de los ambientes tipo pórfido.

Los pulsos anómalos en molibdeno posiblemente tengan su origen en fluidos exsultos de un cuerpo intrusivo profundo y de composición félsica a intermedia que se emplaza de manera casi sincrónica a la evolución del sistema epitermal, estando ambos espacialmente asociados al ocupar las mismas zonas de falla. Esta hipótesis de mezcla de fluidos estaría respaldada por evidencias geoquímicas, como las llamativas altas temperaturas medidas en inclusiones fluidas para las vetas del distrito. Grignola (2017) obtuvo temperaturas de homogenización en inclusiones fluidas hospedadas en cristales de cuarzo del orden de los 380 °C, cuando lo esperable para

este tipo de depósitos son temperaturas del rango de ~ 100 a 300 °C (Bodnar et al. 1985).

Las vetas del distrito Casposo se caracterizan por poseer una serie de rasgos que evidencian una mayor impronta magmática en su génesis, reflejada en aspectos mineralógicos y geoquímicos que lo diferencian de los convencionales depósitos epitermales de baja sulfuración.

## AGRADECIMIENTOS

A la empresa Minera Austral Gold S.A., por haber brindado información de relevancia y permitido la publicación de los resultados obtenidos. A la editora de este trabajo, al Dr. Fernando Colombo y a un evaluador anónimo por sus comentarios que han ayudado a mejorar esta contribución.

## REFERENCIAS

- Amelinckx, S., Van Dyck, D., Van Landuyt, J. y Van Tendeloo, G. 1996. Raman microscopy. En: Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J. y van Tendeloo, G. (eds.), *Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry 1*. Wiley, 55-69, Weinheim.
- Arias, J., Ulriksen, C. y MaksaeV, V. 1982. Potencial de mineralización de molibdeno en Chile. III Congreso Geológico Chileno, Actas F: 1-34, Concepción.
- Bodnar, R.J., Reynolds, T.J. y Kuehn, C.A. 1985. Fluid inclusion systematics in epithermal systems. En: Berger, B.R. y Bethke, P.M. (eds.), *Reviews in Economic Geology, Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*. Society of Economic Geologist, 73-97, Littleton.
- Caballé, M.F. 1986. Estudio geológico del sector oriental de la Cordillera Frontal, entre los ríos Manrique y Calingasta (Provincia de San Juan). Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (Inédita), 205 p., La Plata.
- Fernández, M.L. 2017. Análisis estructural y características de la mineralización del yacimiento epitermal de Au-Ag (Mo-Zn-Pb-Cu), La Paloma, Macizo del Deseado, Santa Cruz. XXXV curso Latinoamericano de metalogénesis. Buenos Aires.
- Glicksmann, M. E., Koos, M. B. y Winsa, E. A. 1996. Isothermal Dendritic Growth Experiment. Second United States Microgravity Payload: One Year Report. Section II: 36-65, Houston.
- Grignola, S. 2017. El depósito Casposo epitermal de baja sulfuración oro-plata: Alteración hidrotermal e implicancias geocronológicas en la mineralización de oro-plata, rocas volcánicas, diques y granitoides asociados espacialmente. San Juan-Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Tucumán (inédita), 216 p., San Miguel de Tucumán.
- John, D.A., Hofstra, A.H., Fleck, R.J., Brummer, J.E. y Saderholm, E.C.

2003. Geologic setting and genesis of the Mule Canyon low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, north-central Nevada. *Economic Geology* 98: 425-463.
- Leavitt, E.D. y Arehart, G.B. 2005. Alteration, geochemistry, and paragenesis of the Midas epithermal gold-silver deposit, Elko County, Nevada. *Window to the World, Symposium Proceedings*: 563-627, Reno.
- Llambías, E. 1999. El magmatismo gondwánico durante el Paleozoico Superior-Triásico. En: Caminos, R. (ed.), *Geología Argentina. SEGEMAR, Anales* 29 (14): 349-376, Buenos Aires.
- McCreery, R.L. 2000. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Ohio State University 157, 415 p., Columbus.
- McLeod, A. 2014. Casposo Epithermal System: Project Review. Informe interno de la compañía AustralGold (inédito), 244 p., San Juan.
- Mendiberri, J., Pons, M. J. y Arce, M. 2019. Alteración hidrotermal y mineralogía de las vetas Sofía-Julia-Valencia, Andacollo, Neuquén. *Actas de resúmenes del XIII Congreso de mineralogía, petrología ígnea y metamórfica y metalogénesis, Actas*: 340-341, Córdoba.
- Nash, J.T., Utterback, W.C. y Saunders, J.A. 1991. Geology and geochemistry of the Sleeper gold deposits, Humboldt County, Nevada. *Geology and Ore Deposits of the Great Basin, Symposium Proceedings*: 1063-1084, Reno.
- Palma, D., Jovic, S., Guido, D.; Permuy, C. y Ruiz, R. 2018. "Evolution of the mineralizing events in the Inca vein, Casposo district, Cordillera Frontal, San Juan, Argentina". 15 th Quadrennial IAGOD, Abstracts A/13: 34-35, Salta.
- Pirajno, F. 2009. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Geological Survey of Western Australia, 1273 p., Perth.
- Rao, C.N.R., Mitra, U. y Waghmare, U.V. 2014. Extraordinary attributes of 2-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets. *Chemical Physics Letters* 609: 172-183.
- Rosique, R. 2007. *Microscopía, microespectrometría y modelado termodinámico de inclusiones fluidas acuosas y de hidrocarburos*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México (inédita), 188 p., Querétaro.
- Saunders, F.T. 2000. *Geology of the Tonopah mining district, Nye/Esmeralda Counties, Nevada*. Geological Society of Nevada, Field Trip Guidebook 10: 123-166.
- Wang, Y., Tseng, L., Murmu, P.P., Bao, N., Kennedy, J., Ionesc, M., Ding, J., Suzuki, K., Li, S. y Yi, J. 2017. Defects engineering induced room temperature ferromagnetism in transition metal doped MoS<sub>2</sub>. *Materials and Design* 121: 77-84.
- Warren, I., Zuluaga, J.I., Robbins, C.H., Wulftange, W.H. y Simmons, S.F. 2004. *Geology and geochemistry of epithermal Au-Ag mineralization in the El Peñón district, northern Chile*. Society of Economic Geologist, Special Publication 11: 113-139.