

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ALTERACIÓN HIDROTHERMAL EN YACIMIENTOS EPITERMALES DESARROLLADA EN ROCAS ÁCIDAS (MACIZO DEL DESEADO, ARGENTINA)

TRABAJO FIN DE GRADO (GRADO EN GEOLOGÍA)

NELSON GARCÍA EZQUERRA
CURSO 2015/2016

DIRECTORES:

Dra. BLANCA BAULUZ LÁZARO

DR. IGNACIO SUBÍAS PÉREZ

INDICE

ABSTRACT	2
1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
2.- CONTEXTO GEOGRÁFICO Y SITUACION GEOLÓGICA	3
3.- METODOLOGÍA.....	6
3.1 Visu	6
3.2 Microscopía óptica de luz transmitida	6
3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	7
3.4 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	8
4.- RESULTADOS	8
4.1 Descripción macro y microscópica	8
4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	13
4.3.- Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	13
4.4 Composiciones químicas	16
4.4.1 VIDRIOS VOLCÁNICOS	16
4.4.2 ÓXIDOS DE HIERRO Y/O TITANIO	16
4.4.3 MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA.....	16
4.4.4 FELDESPATOS POTÁSICOS	17
4.4.5 MOSCOVITAS E ILLITAS.....	17
5.-DISCUSIÓN.....	19
6.-CONCLUSIONS.....	20
BIBLIOGRAFÍA	22

ABSTRACT

The main objectives of the present project are the identification and description of the mineralogy and textural changes generated by hydrothermal alteration on several volcanosedimentary rock samples from the *Chon Aike* and *La Matilde* Jurassic formations located at the "El Deseado" mining district (Argentina).

In order to get the aforementioned objectives, a series of analytical steps have been taken, which include transmitted-light and reflected-light microscopical studies, x-ray diffraction analyses and the use of a field emission scanning electron microscope.

The studied samples are crystalline lapilli tuffs and coarse and fine grained crystalline tuffs. The igneous phases found include potassium feldspar, muscovite and quartz phenocrysts, glass fragments and rock fragments. The matrix of these samples is sometimes it is isotropic, which indicates the presence of glass.

These rocks have undergone hydrothermal alteration processes which can be observed mainly on the potassium feldspars, muscovites, glass fragments and the matrix. These phases have been replaced by illite, kaolinite and illite-smectite mixed layers, as well as goethite, Fe-Ti oxides, rutile, quartz and alunite group minerals.

The studied samples, taken from 2 different areas of Martha Vein system, show that the distribution of the hydrothermal mineralogy differs depending on its proximity to the vein. Close to the vein, the potassium feldspar phenocrysts have been partially replaced by several clay minerals, including kaolinite, which evidences an argillic alteration type. Far away from the vein, the phenocrysts exhibit a greater degree of alteration, and are characterized by an association of illite, kaolinite and alunite group minerals (alunite-crandallite). This indicates a change towards an advanced argillic alteration type.

In the eastern part of Martha Vein (Samples ME-19, ME-28 and ME-49), a silicic alteration type can be observed towards the distal area of the Vein. This alteration results in vuggy quartz and silica sinter (massive quartz).

The textural and mineralogical differences found in the studied samples reflect the physico-chemical properties of the fluid which gave rise to the alterations. In the northern area of Martha Vein, the presence of kaolinite and alunite indicates an acid pH (3-5) and temperatures lower than 250°C. On the other hand, the presence of silica sinters and vuggy quartz in the eastern area of the vein indicates that the pH of the fluids evolved towards lower values (pH<3). The features exhibited by the studied alterations correspond to high sulphidation epithermal deposits.

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El paso de un fluido hidrotermal por las rocas de la corteza puede implicar un proceso de alteración que modifica la composición mineral y química de las rocas que lo sufren, sus características texturales, así como las características fisicoquímicas del fluido hidrotermal. El resultado de esta interacción es una nueva asociación mineral distinta de la original y que refleja en cierta medida la composición de la roca, la composición química y temperatura del fluido y la relación roca/fluido. Este efecto es lo que se conoce como alteración hidrotermal.

En este trabajo se va a proceder al estudio de rocas volcanosedimentarias de las formaciones jurásicas Chon Aike y la Matilde que afloran en el distrito minero del Deseado (Argentina) y que han sufrido un proceso de alteración hidrotermal como consecuencia del proceso mineralizador que originó una gran cantidad de yacimientos de Au y Ag (Rodríguez et al., 2010).

Los objetivos de este trabajo son:

- Identificar y describir la mineralogía que genera la alteración hidrotermal en las rocas así como los cambios texturales que conlleva dicho proceso de alteración.
- Deducir el tipo de alteración hidrotermal que se ha desarrollado y relacionarla con el contexto geológico.
- Familiarizarse con el uso de diversas técnicas utilizadas en mineralogía tal como la difracción de rayos x, microscopía óptica de luz transmitida y de luz reflejada y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Para conseguir estos objetivos se han realizado las siguientes actividades:

- Revisión bibliográfica relacionada con la geología de la zona y relativa a alteraciones hidrotermales.
- Estudio de visu, por microscopía óptica de luz transmitida y reflejada y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de las rocas alteradas, para caracterizar la textura y composición mineral.
- Estudio por difracción de rayos X (DRX) para determinar la mineralogía de las arcillas.
- Análisis de los resultados obtenidos.

2.- CONTEXTO GEOGRÁFICO Y SITUACION GEOLÓGICA

Los materiales estudiados se sitúan en el Macizo del Deseado, al Sur de Argentina. Este macizo constituye una extensa región morfoestructural (Schalamuk et al., 1999) de unos 60.000 km² localizada en la zona centro-oriental de la provincia Argentina de Santa Cruz, en la Patagonia Austral (Fig 1).

La zona está formada por rocas volcánicas del Jurásico de las Formaciones La Matilde y Chon Aike, ambas pertenecientes al grupo Bahía Laura, (Pankhurst et al., 1998, 2000; Figs 1 y 2) que sirven de caja a depósitos epitermales de Au-Ag. La importante actividad hidrotermal formadora de los depósitos se encuentra espacial y genéticamente relacionada con un vulcanismo de tipo bimodal ocurrido en el Jurásico medio-superior (Jovic, 2009). Este vulcanismo está representado por rocas volcanoclásticas y lavas de composición riolítica y afinidad calcoalcalina y peraluminosa del Grupo

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

Bahía Laura y lavas y rocas volcanoclásticas de composición andesítica y afinidad calcoalcalina de la Formación Bajo Pobre (Jovic, 2009; Fig 2).

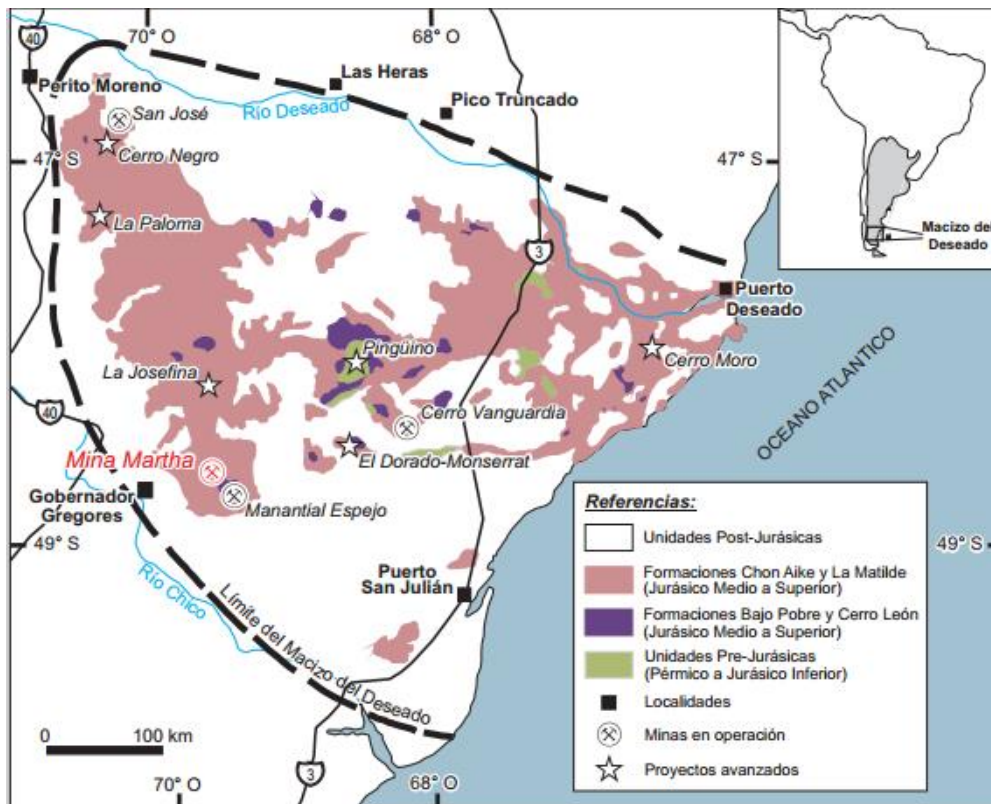


Fig 1: Mapa del Macizo del Deseado, donde se resaltan sus límites geográficos, la situación de la mina Martha, así como las principales formaciones en las que encajan los yacimientos epitermales (Paéz, 2012).

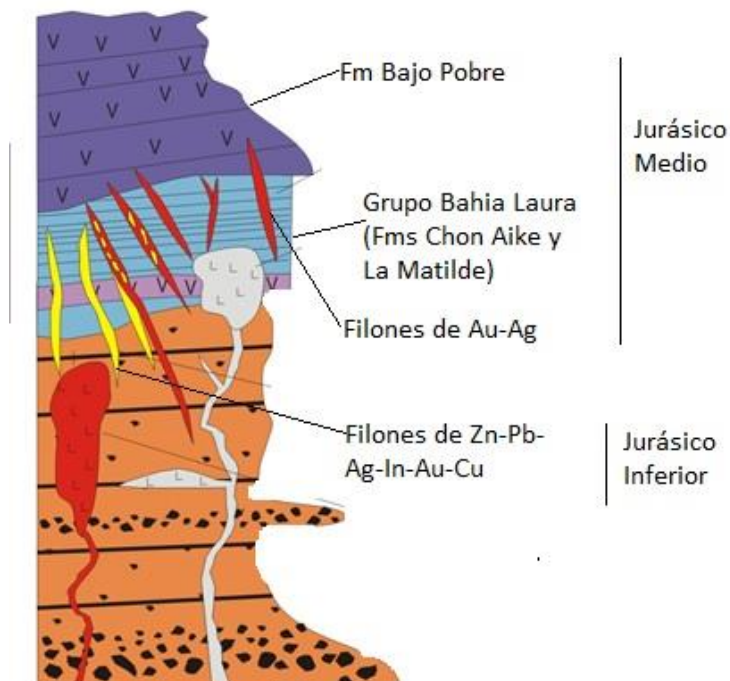


Fig 2: Secuencia volcanoclástica intruida por 2 eventos magmáticos (Guido et al., 2009, modificado).

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

Se trata de un importante distrito minero que presenta cuatro yacimientos en producción, tres en desarrollo y varios en prospección. Uno de estos últimos, denominado proyecto Pingüino (Fig 1), es el objeto de este trabajo de investigación. Se ubica en la parte central de la provincia, a 40 Km al NW del depósito *world-class* Cerro Vanguardia (Crespi et al., 2006). Pingüino representa uno de los mayores campos filonianos tras Cerro Vanguardia con más de 75 km lineales en 51 filones (Guido et al., 2009).

Desde un punto de vista estructural, la zona de estudio se caracteriza por la presencia de la falla El Tranquilo como estructura principal, de dirección NW-SE y componente sinistral que forma un sistema tipo "strike slip dúplex" (Fig 3A) desarrollando las mineralizaciones de mayor importancia hacia el Este (Japas et al., 2013), aunque tenemos otras estructuras presentes en la zona como son las fallas secundarias de tipo Martha (rojo en la Fig 3B) y fracturación radial (Azul en la Fig 3B) relacionada con una caldera magmática.

Las mineralizaciones las podemos separar en 2 sistemas de vetas: una formada por cuarzo (vetas rojas del perfil Fig 3B) y situada en perfil veta Marta N y otra formada por sulfuros de metales de base (Pb-Zn-Cu) en veta Marta centro (Vetas amarillas en el perfil Fig 3B).

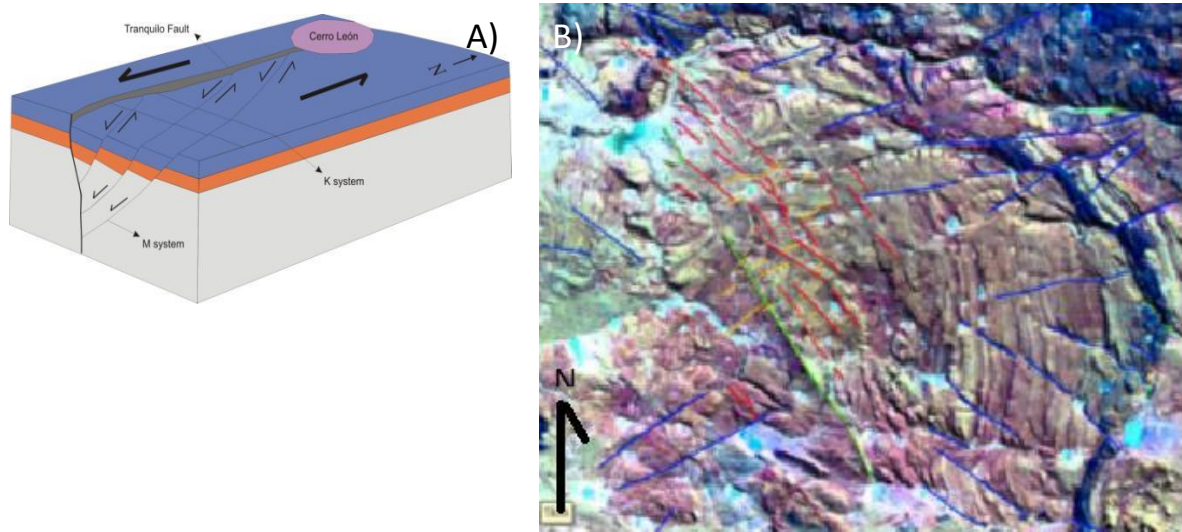


Fig 3: A) Bloque diagrama representando el sistema strike-slip dúplex de la Falla "El Tranquilo", B) Fotografía tomada de Google Earth indicando las fallas secundarias asociadas a la falla El Tranquilo y la falla radial (azul) relacionada con la caldera volcánica (Guido, 2009).

En la Fig 3B puede observarse una zona azul claro que se corresponde con las formaciones Chon Aike y la Matilde a la que se encuentran asociadas la mayoría de las vetas objeto de estudio.

Las mineralizaciones reconocidas en el Macizo del Deseado presentan características de depósitos epitermales de baja sulfidación (Del Blanco et al., 2009). Estas están formadas por vetas, vetillas, stockworks y brechas hidrotermales de cuarzo y calcedonia, que como ya hemos visto tienen un importante control estructural (Jovic et al., 2006).

La alteración hidrotermal está restringida en proximidades de las vetas y está representada por silicificación, argilitización, sericitización y, en menor medida, propilitización (Jovic et al., 2006).

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

En el caso concreto del proyecto Pingüino el tipo de rocas que he estudiado son tobas de caída y depósitos volcanoclásticos que forman parte de la Fm La Matilde y riolitas, dacitas y traquidacitas de la Fm Chon Aike con una edad correspondiente a Jurásico medio-superior. Además la mineralización es filoniana y está encajada en rocas volcanoclásticas del Grupo Bahía Laura (Fms Chon Aike y La Matilde) y Fm Bajo Pobre.

3.- METODOLOGÍA

Las muestras, que fueron suministradas para realizar el estudio, se tomaron a lo largo de dos trincheras realizadas con retroexcavadora en los filones del sistema Marta (Fig 4):

- 1) Perfil en Veta Marta N en el que se han estudiado un total de 5 muestras, cuyas siglas son: **MN 13, MN 33, MN 83, MN 19, MN 226**.
- 2) Perfil en veta Marta Este en el que se han estudiado un total de 3 muestras: **ME 19, ME 28, ME 49**.

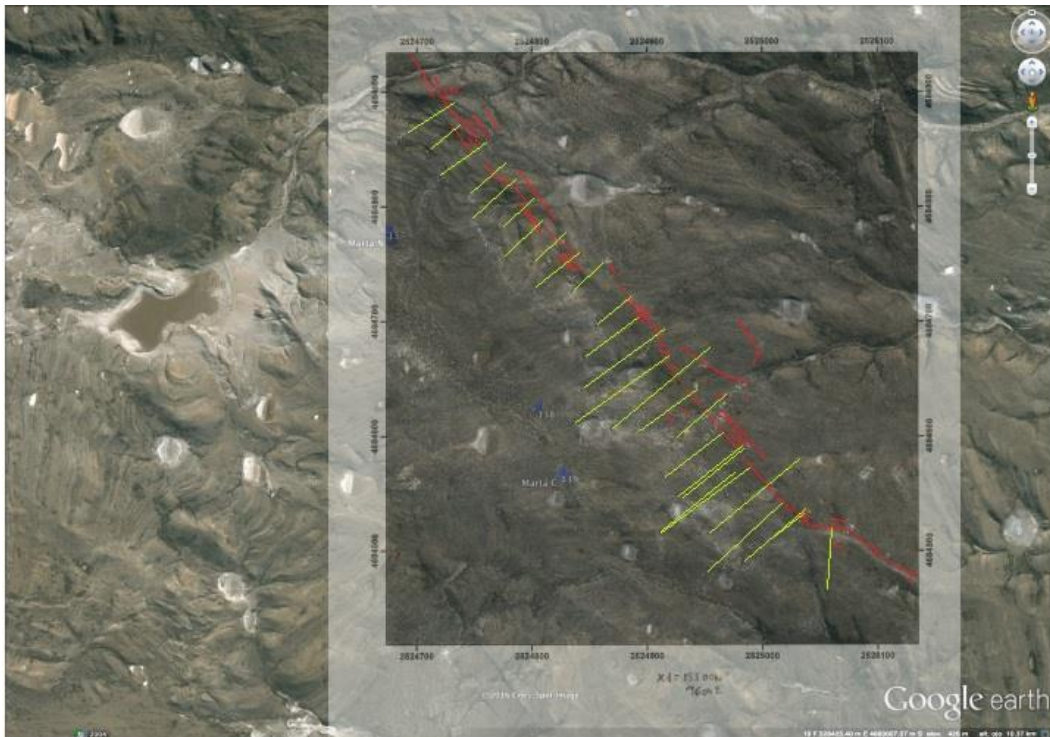


Fig 4: Imagen de situación de las trincheras tomada de Google earth.

3.1 Visu

Se realizó una descripción de visu para determinar a grandes rasgos la mineralogía que presentaban las diferentes muestras, así como su textura.

3.2 Microscopía óptica de luz transmitida

El estudio por microscopía óptica se realizó con el fin de identificar los diferentes minerales que presentaban las diferentes muestras así como las texturas y alteraciones que podían ser observadas. Para ello se utilizó un microscopio de doble iluminación, Olympus BX-41, que lleva acoplado una cámara digital Olympus WZ7070 controlada con la aplicación Cam2Com, para obtener microfotografías de las láminas delgado pulidas estudiadas.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se seleccionó un fragmento representativo de la muestra de mano, se trituró, cuarteo hasta obtener dos partes alícuotas: una de ellas para el estudio mineralógico por DRX de la muestra total y la segunda para la separación de la fracción <20micras para el estudio mineralógico de las arcillas.

La parte separada para el estudio de muestra total se molió y posteriormente se realizó el tamizado de la muestra en un tamiz de 53 micras. Una vez tamizadas, estas muestras desorientadas se colocaron en un portamuestras de aluminio.

La parte alícuota separada para el estudio de arcillas de las muestras que contenían carbonatos fueron atacadas con una solución 0.3N HCl para eliminarlos. Una vez eliminados los carbonatos, se lavaron las muestras con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad de la muestra. Una vez neutralizada, se procedió a batir la muestra durante 20 minutos con el fin de poner el material fino en suspensión para, posteriormente, proceder al tamizado de las mismas en húmedo por un tamiz de 20 micras.

Esta fracción inferior a 20 micras se utilizó para generar una suspensión con agua destilada y preparar agregados orientados. Para esto se depositó la suspensión en portamuestras de vidrio, de tal manera que los filosilicatos se orienten con el eje (001) perpendicular a la lámina y con el plano (001) paralelo al portamuestras. Una vez secados a temperatura ambiente, se obtuvo un difractograma de RX de cada agregado secado al aire (AO).

Posteriormente, los agregados se solvataron en etilenglicol (EG) a 60°C durante 48h y se obtuvieron los correspondientes difractogramas. Este tratamiento se realizó para determinar si había arcillas expandibles.

El equipo de rayos X utilizado es un difractómetro de polvo Philips 1710, con tubo de cobre y monocromador de grafito y se utilizó la radiación $K\alpha$ del cobre, para la obtención de los difractogramas. Para el registro de los datos, se utilizó el programa Xp powder (Martin Ramos, 2007).

Las condiciones instrumentales utilizadas fueron las siguientes: 40Kv de voltaje, 30mA de intensidad, velocidad del goniómetro 0.1°2 θ y tiempo de integración 0.4seg. Para los difractogramas de muestra total se barrió el intervalo 3-60 °2 θ y para los AO y EG el intervalo 3-30 °2 θ .

A partir de los difractogramas de muestra total se identificaron los minerales presentes y se realizó una estimación semicuantitativa de las fases minerales identificadas. Este proceso se realizó también sobre los AO con el fin de semicuantificar los minerales de la arcilla presentes.

Realizar una determinación semicuantitativa consiste en identificar en primer lugar las arcillas presentes en la muestra objeto de estudio comparando los picos obtenidos con las bases de datos publicadas (Berry, 1974) para posteriormente hacer el análisis con los distintos poderes reflectantes otorgados por Schultz (1964) y Biscaye (1965). Los poderes reflectantes utilizados fueron los siguientes: Para la muestra desorientada se utilizó 1.5 para cuarzo, 0.10 para arcillas, 1 para feldespato potásico, 1 para dolomita y 1 para calcita mientras que para los agregados desorientados se utilizó 1 para illita y 2.1 para caolinita. La difracción de rayos x tiene un límite de detección de un 5% no detectando además las fases amorfas.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

También se realizó la medición de la cristalinidad de la illita (IC), tanto en los AO como EG, midiendo la anchura de la reflexión a 0A a mitad de altura una vez eliminado el fondo.

3.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Una vez realizado el estudio de DRX y microscopía óptica, se seleccionaron 4 muestras para el estudio por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las muestras seleccionadas contenían, según el estudio por DRX, arcillas.

El equipo utilizado fue un microscopio Carl Zeiss MERLIN FESEM, equipado con un detector Oxford de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) usando un voltaje de 15kV, corriente de sonda de 400pA y tiempo de contaje de 60 segundos para realizar los análisis puntuales. Los detectores EDS tienen un límite de detección aproximado del 0,1% y un error del 5%.

En el FESEM se obtuvieron imágenes composicionales utilizando electrones retrodispersados y se realizaron análisis químicos puntuales, a partir de la señal de RX. Para realizar este estudio se utilizaron láminas delgado pulidas metalizadas con carbono.

4.- RESULTADOS

4.1 Descripción macro y microscópica.

En función de las características de visu y microscopía óptica se han agrupado las muestras en cuatro grupos:

-El grupo 1 (muestras MN-13, MN-33 y MN-83)

Macroscópicamente presentan colores claros blancos, verdes, rosados o anaranjados (Fig 5A). Presentan una textura porfídica formada por fenocristales de cuarzo, feldespato potásico y micas blancas en una matriz de tamaño de grano muy fino (Fig 5B).

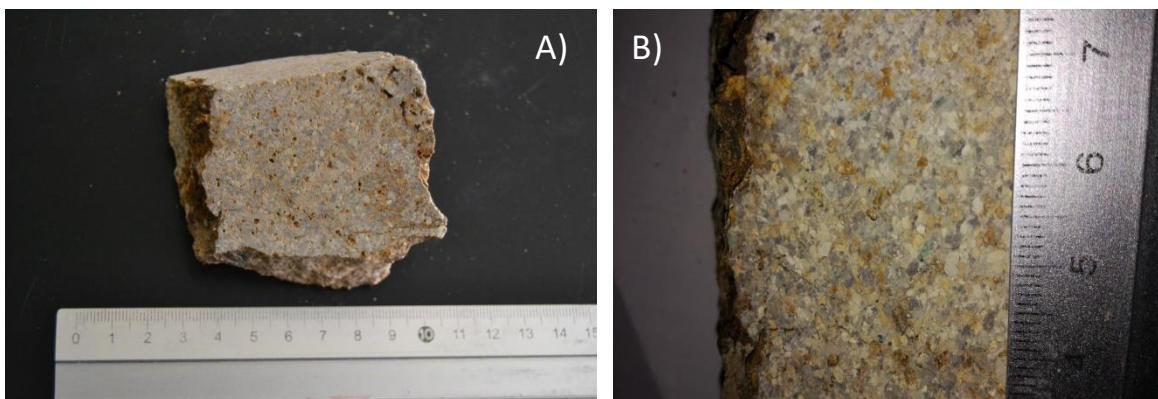


Fig 5: A) Muestra de mano del grupo 1, B) Detalle en muestra de mano en la que puede observarse la textura porfídica.

Al microscopio óptico se confirma la textura porfídica (Fig 6A Y 6B) y la presencia de fenocristales de cuarzo, feldespato potásico (ej. microclina) y moscovita junto con fragmentos de rocas sedimentarias (cuarcita) y volcánicas (fragmentos vítreos alterados a filosilicatos incoloros con

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

birrefringencia media-alta). Los fenocristales de cuarzo y feldespato potásico son de subidiomorfos a alotriomorfos, estando los feldespatos parcialmente o totalmente alterados a filosilicatos de tamaño de grano fino. Se han observado, como minerales accesorios, calcita microesparítica y circón.

La matriz está formada por material difícil de caracterizar con el microscopio óptico si bien se observa que presenta una birrefringencia media.

Se observan, además, procesos de silicificación a escala milimétrica (Fig 6C). Los cristales de cuarzo han crecido rellenando cavidades y formando empalizadas (Fig 6D).

El tamaño de los fenocristales y fragmentos de rocas es entre 2 y 64 mm lo que permite clasificarlas como **tobas cristalinas de lapilli** (Le Maitre, 2002) alteradas.

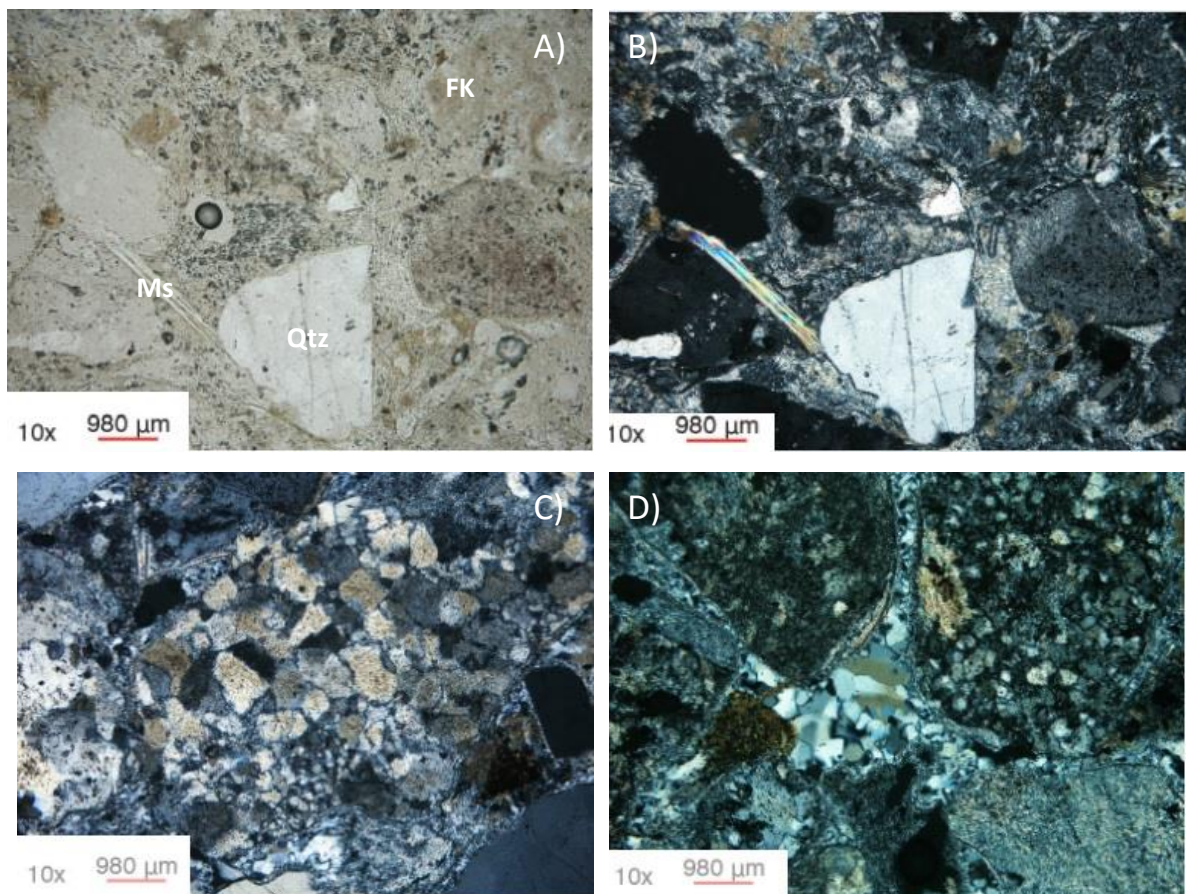


Fig 6: A) Textura porfídica de las rocas del grupo 1 en NP (nicoles paralelos) y B) en NC (nicoles cruzados), C) Cuarzo formado por procesos de silicificación en NC, D) Cuarzo rellenando cavidades y formando empalizadas en NC. Qtz: cuarzo, Ms: moscovita, FK: feldespato potásico.

-El grupo 2 (muestras ME-19, ME-28 y MN-19).

Estas muestras, macroscópicamente, presentan colores amarillentos con pátinas anaranjadas (Figs 7A y B), grisáceos y rosáceos de un tamaño de grano fino. Presentan generalmente una textura porfídica con fenocristales milimétricos de cuarzo, feldespato potásico alterado y en ocasiones micas blancas (tipo moscovita). Adicionalmente se ha detectado la presencia de fragmentos vítreos. Presenta una matriz isótropa.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

Por lo general las muestras se encuentran bastante fracturadas y en las que se pueden observar numerosas vetas de tamaño milimétrico (Fig 7B) en las que crecen cuarzo y óxidos de hierro.

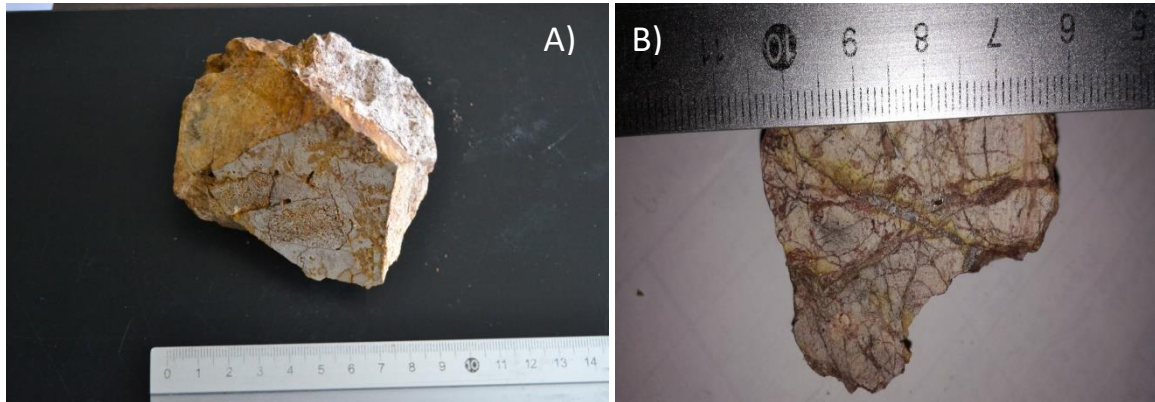


Fig 7 A y B: Imágenes representativas del grupo 2.

En el microscopio óptico se observan fundamentalmente fenocristales de cuarzo y de feldespato potásico alterado y moscovita (Fig 8A).

La matriz tiene un tamaño de grano muy fino y tiene un comportamiento isótropo lo que indica que sea vítrea (Fig 8B). En la matriz se ha identificado por microscopía de luz reflejada goethita.

Como minerales accesorios se ha identificado calcita microesparítica que se presenta en secciones subidiomorfas y circones. Adicionalmente se ha detectado la presencia de fragmentos vítreos.

Las muestras se pueden clasificar como **tobas cristalinas gruesas** (Le Maitre, 2002) alteradas.

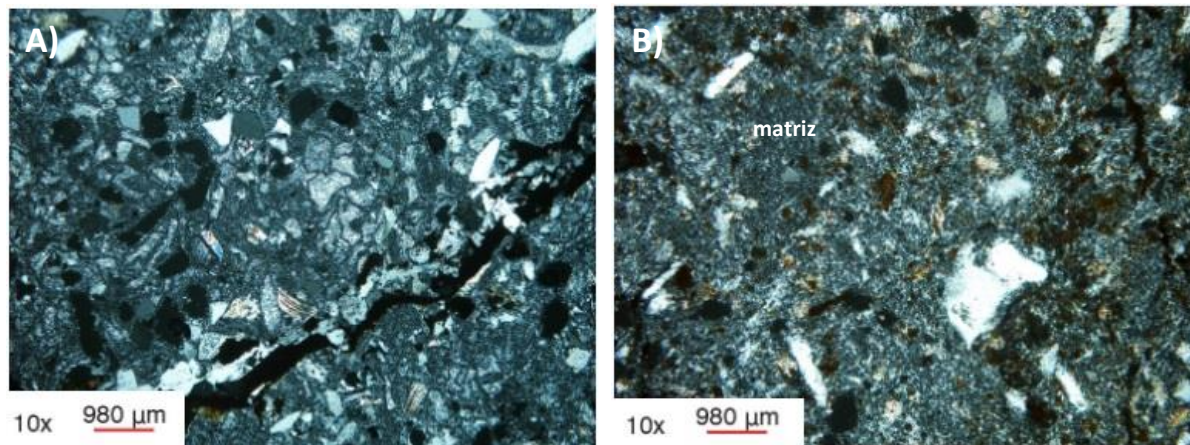


Fig 8: A) Fenocristales de cuarzo, feldespato potásico y moscovita en NC, B) Matriz vítrea en NC.

-El grupo 3 (muestra MN-226)

Macroscópicamente presenta colores blanquecinos con un tamaño de grano muy fino.

A escala visual no se puede reconocer ningún mineral debido al pequeño tamaño de grano que presenta la muestra (Fig 9).

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)



Fig 9: Muestra de mano del grupo 3.

En el microscopio óptico se observan fenocristales de moscovita (Fig 10). En la matriz se observan silicificaciones, material de grano muy fino (arcillas) con birrefringencia media y carbonato micrítico.

Adicionalmente se puede observar minerales opacos que se tratarían de óxihidróxidos de hierro (goethita) identificados mediante microscopia óptica de luz reflejada.

La muestra sería clasificada como una **toba cristalina fina** (Le Maitre, 2002).

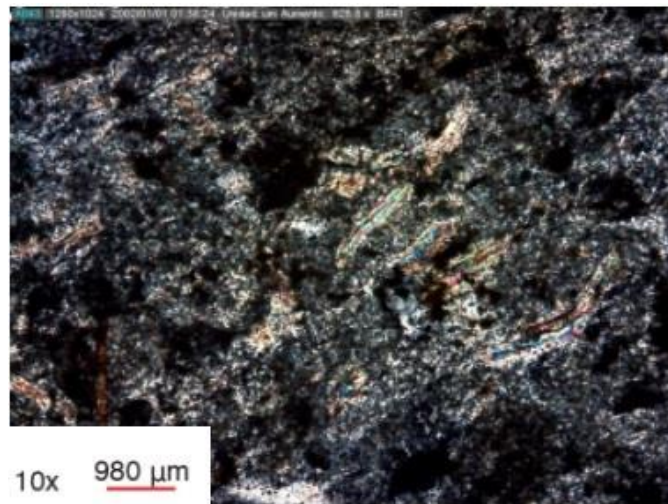


Fig 10: Fenocristales de moscovita en una matriz de tamaño de grano fino de comportamiento isótropo (Imagen en NC).

-El grupo 4 (ME-49)

Macroscópicamente se puede observar que es una roca silicificada con cavidades de tamaño milimétrico a centimétrico (Fig 11) afectada por fracturas rellenas de cuarzo y con una textura interna de tipo crustificación que evidencia diversos episodios de apertura (Fig 11).

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)



Fig 11: Muestra de mano del grupo 4 intensamente silicificada.

En el microscopio óptico se observa que está compuesta mayoritariamente por cuarzo (Fig 12) y con grandes cavidades recubiertas por pátinas de óxidos de hierro. Adicionalmente se pueden observar fenocristales de cuarzo y fragmentos de rocas sedimentarias (ej. cuarcita).

Se observan numerosas vetas rellenas de cuarzo en las que se observa como los cristales presentan un crecimiento en empalizada (Fig 12).

Se observan, además, 2 generaciones de cuarzo en las que el tamaño de grano varía considerablemente (Fig 12).

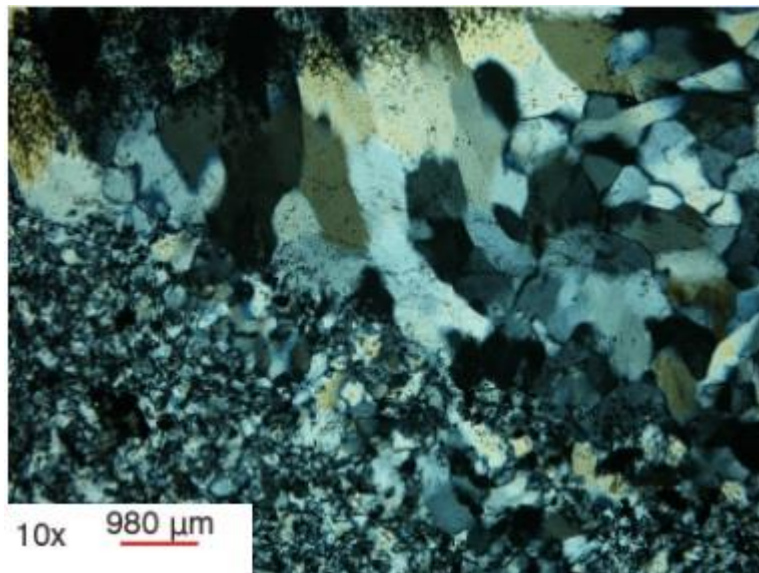


Fig 12: Dos generaciones de cuarzo en las que el tamaño de grano varía. Se puede ver el crecimiento en empalizada del cuarzo en las vetas, en NC.

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados de DRX obtenidos se muestran en la tabla 1:

Grupo	Sigla	Muestra total					Fracción <20 µm			
		Q	Fls	FK	Cta	Dol	Illita	Caolinita	IC AO	IC EG
G-1	MN 83	60	35	<5		<5	90	10		
G-1	MN33	67	31	<5			51	49	0.31	0.35
G-1	MN13	84	13	<5						
G-2	MN19	75	25				83	17	0,51	0.31
G-2	ME28	89	8		<5		69	31	0.36	0.26
G-2	ME19	86	13		<5		86	14	0.20	0.15
G-3	MN226	61	39				62	38	0.34	0.26

Tabla 1: Composición mineralógica obtenida por DRX de la muestra total y de la fracción <20 µm, expresada en porcentaje en peso, de las muestras estudiadas y cristalinidad de la illita (IC) medida en AO y EG expresada en $^{\circ}2\theta$ (Q: cuarzo, Fls: filosilicatos; FK: feldespato potásico; Cta: calcita; Dol: dolomita; IC AO: índice de cristalinidad en agregado secado al aire; IC EG: índice de cristalinidad en agregado solvatado con etilenglicol).

Como se observa en la Tabla 1, las muestras se caracterizan por presentar altos contenidos en cuarzo. Las muestras del grupo 1, en comparación con las de los grupos 2 y 3, presentan indicios de feldespato potásico (y una de ellas de dolomita). Dos muestras del grupo 2 presentan indicios de calcita.

Las arcillas presentes son illita y caolinita y en todas las muestras la proporción de illita es más alta que la de caolinita.

Los valores de IC medidos en AO varían entre 0.20 y 0.31 $^{\circ}2\theta$ y entre 0.15 y 0.35 $^{\circ}2\theta$ en EG. La diferencia de valores que se puede observar entre los valores medidos en AO y en EG puede deberse a la presencia de capas de esmectita interestratificadas con la illita.

4.3.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Para la realización de este estudio se han seleccionado aquellas muestras que por características texturales o mineralógicas nos permitan solucionar los problemas que con las técnicas anteriores quedaron sin resolver.

El grupo 1, compuesto por tobas de lapilli, se caracteriza por presentar fenocristales de feldespato potásico muy alterados a illita y caolinita y fenocristales de moscovita (Fig 13A). La matriz es fundamentalmente illítica (Fig 13A) lo que indica que estas arcillas han reemplazado la matriz vítrea original de la roca.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

En la figura 13B se puede observar que la matriz está formada por material de tamaño fino formado por illita e intercrecimientos de illita y caolinita. En la Fig 13B también se pueden observar booklets de caolinita (agregados en libros). La textura de las caolinitas, que forman agregados en libros de partículas euhedrales, indica su origen in situ.

Las composiciones químicas de las diferentes fases se verán en el apartado siguiente.

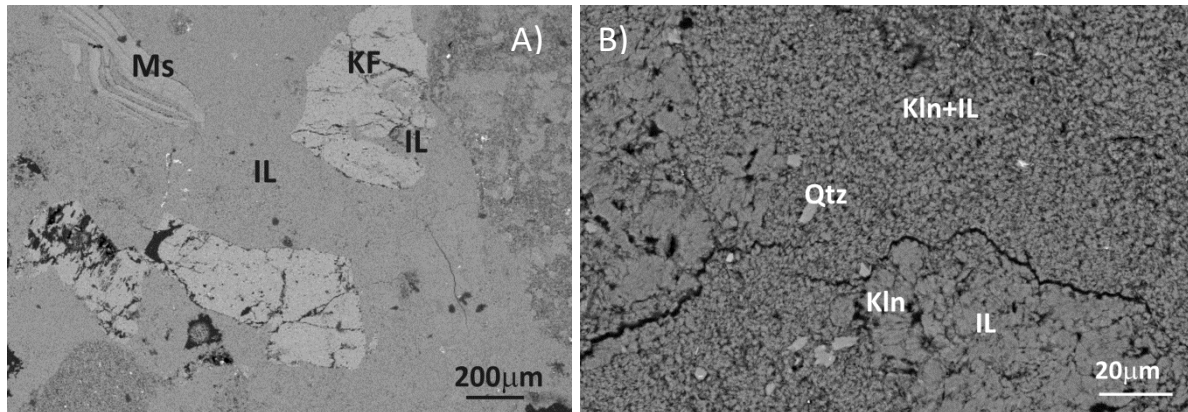


Fig 13: A) Fenocristales de moscovita y de feldespato potásico y matriz illítica, B) Intercrecimientos de illita y caolinita y agregados en libro (booklets) de caolinita. KF: feldespato potásico, Ms: moscovita, Qtz: cuarzo, IL: illita, Kln: caolinita.

Las tobas gruesas del grupo 2 presentan, como se ha descrito en el apartado de microscopía óptica, una textura porfídica formada por fenocristales de cuarzo, de feldespato potásico alterado y de moscovita y una matriz de grano fino con comportamiento isótropo.

A partir de las imágenes de FESEM se ha visto que los feldespatos potásicos y la matriz, originalmente vitrea están alterados a fases illíticas (Fig 14A). Contiene, además, numerosos minerales opacos (color blanco) que son goethita. En el siguiente apartado se tratarán en detalle las composiciones químicas de las diferentes fases analizadas.

En la Fig 14B se observan agregados microcristalinos de colores blancos cuya composición indica que se trata de minerales del grupo de la alunita los cuales se encuentran rellenando huecos en la matriz lo que nos indicaría que serían posteriores a las arcillas. Adicionalmente se han observado óxidos de hierro (Fig 14A) y óxidos de hierro y titanio (Fig 14B) que crecen sobre minerales originales de la roca volcanoclástica que podemos decir que son posteriores a la formación de la roca y por tanto tendrían una génesis diferente.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

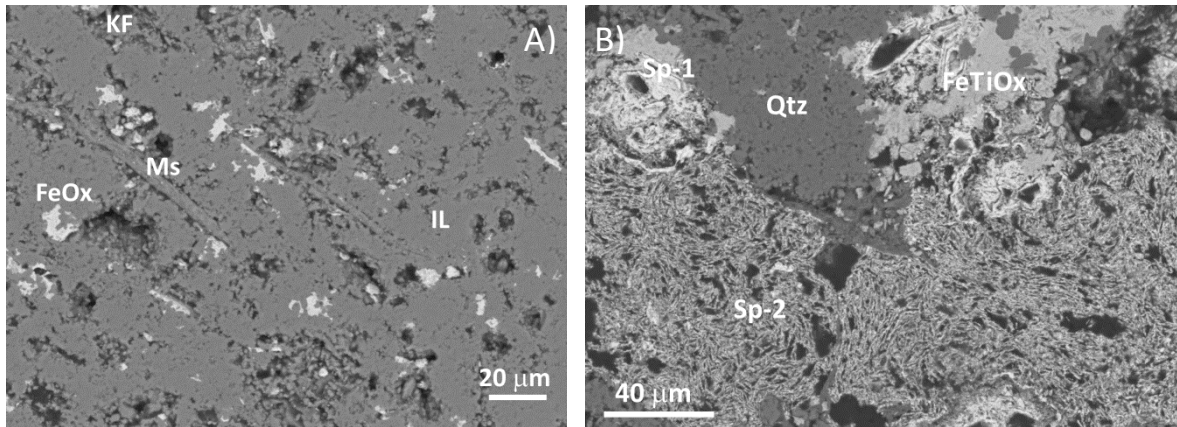


Fig 14: A) Matriz fundamentalmente illítica en la que se observan, además otras fases, B) Agregados microcristalinos correspondientes al grupo de la alunita (Sp-1 y Sp-2) así como presencia de cuarzo y óxidos de hierro y titanio (ilmenita). KF: feldespato potásico, Ms: moscovita, FeOX: óxidos de hierro, Sp-1 y Sp-2: minerales del grupo de la alunita, Qtz: cuarzo, FeTiOX: óxidos de hierro y titanio.

El grupo 3, compuesto por tobas finas, se caracteriza por presentar fenocristales de cuarzo y moscovita y una matriz illítica (Fig 15).

Adicionalmente se observan cristales de óxido de hierro y titanio (tipo ilmenita) relleno de huecos como se pone de manifiesto en la Fig 15, lo que nos indica que estos son posteriores a la roca de partida.

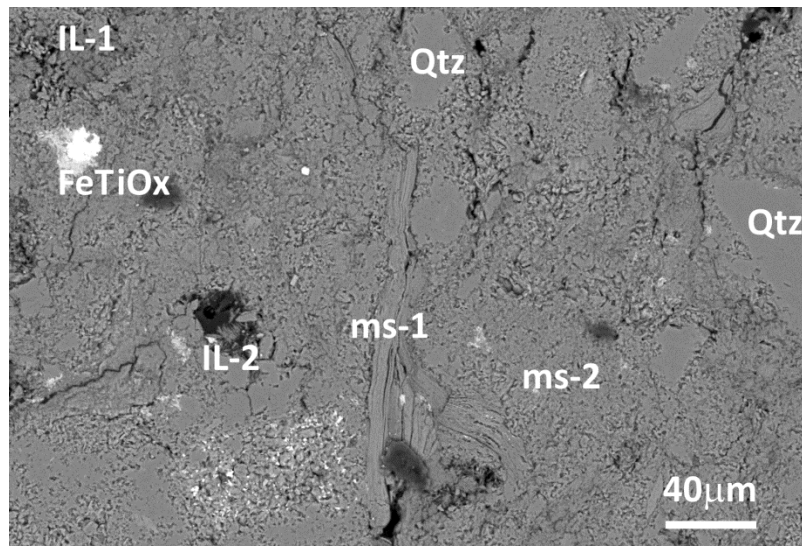


Fig 15: Fenocristales de cuarzo y de moscovita sobre una matriz illítica. IL: illita, Qtz: cuarzo, ms: moscovita, FeTiOx: óxido de hierro y titanio.

4.4 Composiciones químicas

4.4.1 VIDRIOS VOLCÁNICOS

La tabla 2, muestra la composición de vidrios volcánicos (incoloros e isótropos en microscopía) de la muestra ME-19; se observa que tienen composiciones similares.

Muestra: ME-19	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ME-19_C2_01 GI-1	47.53	8.15	2.76	0.31	35.39	0.15	5.4	0.02	0.27
ME-19_C2_01 GI-2	47.86	6.85	2.39	0.24	36.14	0.24	6.28	0	0
ME-19_C2_04 GI-1	48.3	5.35	2.47	0.25	36.78	0.18	6.4	0.04	0.23

Tabla 2: Tabla con la composición de los vidrios volcánicos analizados (datos en % en peso).

Solo se observaron vidrios volcánicos sin alterar en la muestra ME-19. Se trata de vidrios silíceos (35,4-36,8%), y con proporciones más bajas en Na y Ca (5,4-8,1%). El resto de elementos se encuentran en proporciones claramente inferiores: Mg < 3%, K y Fe < 0,3% y Ti < 0,05%.

Solamente se han detectado vidrios en esta muestra pero probablemente todas las rocas presentarían vidrios de composiciones similares debido a su origen volcanoclástico.

4.4.2 ÓXIDOS DE HIERRO Y/O TITANIO

El estudio por microscopía óptica mostró que la muestra ME-19 presenta abundante goethita. Esto se confirmó con los análisis de EDS y las imágenes de FESEM que reflejan que son fases de tamaño de partícula muy pequeño que forman agregados, con colores claros. No se presentan sus composiciones químicas.

Se analizaron además óxidos de hierro y titanio y óxidos de titanio, tipo rutilo.

En la tabla 3 se muestran sus composiciones químicas, si bien estos análisis están mezclados con otras fases posiblemente arcillas que aportan a los análisis Al, Si, K y Ca.

Muestra: ME-19	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ME-19_C2_04								
Óxido de hierro y titanio (ilmenita)	25.71	1.34	2.49	6.43	0.91	7.74	30.51	24.87
Óxido de titanio (rutilo)	35.06	8.05	15.15	5.34	0.22	0.57	34.56	1.04

Tabla 3: Composición química en % en peso de los óxidos identificados.

4.4.3 MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA

Estos minerales se caracterizan por presentar colores claros y brillantes en las imágenes de FESEM. En la Fig 14B (Sp-1) se observa que presentan intercrecimientos en diferentes tonos de grises que denotan diferencias composicionales y que son difíciles de precisar debido a la gran cantidad de elementos que contienen y al pequeño tamaño de estos intercrecimientos. En general se trata de fosfatos de Al y Pb con cantidades variables de As, Ca y Ba fundamentalmente.

La fórmula general del grupo de la alunita es: $DG_3(TO_4)_2(OH, H_2O)_6$, donde D puede estar ocupado por cationes monovalentes que en este caso está formado por K y divalentes que en mi caso es Pb.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

La posición G está ocupada por aluminio y la posición T está ocupada por S^{6+} , P^{5+} y As^{5+} , dando lugar a los 3 grandes subgrupos: alunita, crandalita y arsenocrandalita. Los análisis obtenidos (Tabla 4) indican que los minerales analizados tendrían, en mi caso concreto, ya que tengo S y P una composición intermedia entre alunita-crandalita (Manchado et al., 2008).

Adicionalmente, se observan altos contenidos en hierro lo que indicaría una contaminación en los análisis posiblemente con óxidos e hidróxidos de hierro. La existencia de intercrecimientos entre óxidos de hierro y los minerales del grupo de la alunita implicaría una cristalización coetánea.

ME-19_C2_05	O	P	Al	S	K	As	Pb	Fe
alunita-crandalita	34.17	7.91	14.51	5.02	0.21	1.09	35.74	1.35
alunita-crandalita	26.81	1.41	2.92	6.8	1.12	9.20	27.69	24.05

Tabla 4: Composición en % en peso de los minerales del grupo de la alunita.

4.4.4 FELDESPATOS POTÁSICOS

Los feldespatos de la muestra MN-83 se encuentran sin alterar ya que no presentan contenido en Mg, Fe y Ti y los contenidos en K son altos muy próximos al valor teórico (1 átomo por fórmula unidad, apfu).

Los análisis de los feldespatos de la muestra ME-19 reflejan que están alterados ya que presentan bajos contenidos en K y contenidos variables en Mg, Fe y Ti. Estas composiciones reflejarían la alteración de los feldespatos a fases arcillosas.

Por otra parte todos los feldespatos analizados presentan contenidos en Na siendo típico de FK de origen volcánico.

Muestra	KF-1	KF-2	KF-1	KF-2	KF-3	KF-1
	ME19_C6_03	ME19_C6_03	MN83_C2_01	MN83_C2_01	MN83_C2_01	MN83_C2_05
Si	2.6	2.96	3.15	3.45	3.53	3.24
Al	0.80	1.16	1	1.08	1.1	1.11
Si/Al	3.25	2.55	3.15	3.19	3.21	2.92
Mg	0.04	0.06
Fe	0.06	0.13
Ti	0.03	0.03
K	0.35	0.53	0.83	0.99	0.96	0.85
Na	0.2	0.03	0.08	0.09	0.13	0.03

Tabla 5: Fórmula química de los feldespatos (grupo de los tectosilicatos) analizados por EDS. Se han determinado en base a 16 cargas negativas. La fórmula química general es $K Al Si_3 O_8$.

4.4.5 MOSCOVITAS E ILLITAS

La tabla 6 muestra que las moscovitas analizadas presentan una carga interlaminar comprendida entre 0,75 y 1,05.

Las moscovitas que tienen composiciones próximas a la teórica son moscovitas sin alterar y el análisis que muestra una carga interlaminar más baja (0,75) se trataría de una moscovita alterada a una fase tipo illita.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

Muestra	ME-19_C6_03	ME-19_C3_03	MN-83_C2_01	MN-83_C2_01
	Ms-1	Ms-1	Ms-1	Ms-2
Si	3.41	3.16	3.15	3.39
Al IV	0.59	0.84	0.85	0.61
Al VI	1.71	1.77	1.7	1.68
Mg	0.07	0.08	0.09	0.13
Fe	0.15	0.1	0.16	0.07
Ti	0.03	0.05	0.04
Σ Oct	1.96	2.00	1.99	2.49
K	0.69	0.78	0.80	0.83
Na	0.06	0.09	0.15	0.11
Ca	0.09
C. inter	0.75	0.87	0.95	1.03

Tabla 6: Fórmula química de las moscovitas (grupo de los filosilicatos) analizadas por EDS. Se han determinado en base a 22 cargas negativas. La fórmula química general es $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

La tabla 7 y Fig 16 muestran la composición química de las fases tipo illita. Se trata de filosilicatos, dioctaédricos, aluminicos y con K en la interlámina. Los análisis muestran que la carga interlamina de las illitas está comprendida entre 0,29 y 0,76 apfu. Aquellos análisis que presentan una carga interlamina baja (0,29 y 0,42 apfu) corresponden a interestratificados illita-esmectita, mientras que aquellas que presentan >0,61 apfu se corresponden con illitas.

Como hemos descrito anteriormente estas illitas se habrían formado por la alteración de la matriz vítrea de moscovitas y feldespatos.

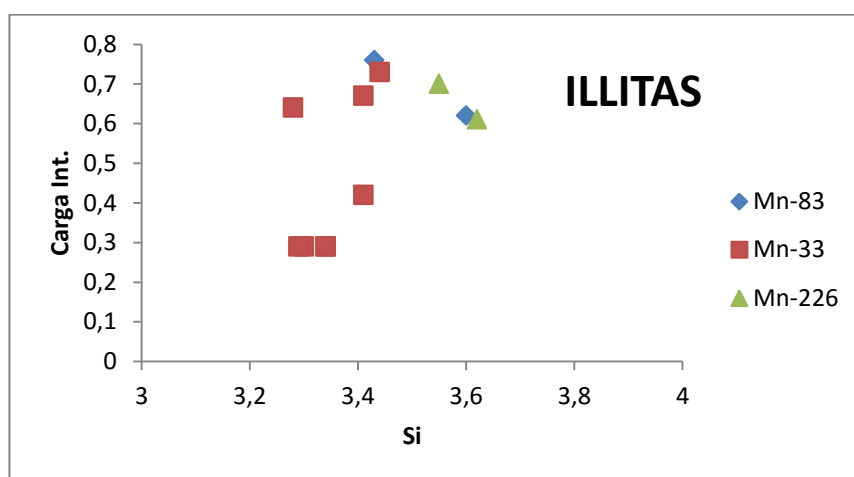


Fig 16: Gráfico en el que se muestra la variación de la carga interlamina frente al silicio.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

Muestra	MN-83	MN-83	MN-33	MN-33	MN-33	MN-33	MN-33	MN33
	II-1	II-2	II-1	II-2	II-3	II-1	II-2	II-3
Si	3,44	3,3	3,3	3,34	3,41	3,41	3,34	3,28
Al IV	0,56	0,7	0,7	0,66	0,59	0,59	0,66	0,72
Al VI	1,81	1,64	2,05	2,07	1,98	1,97	2,07	1,96
Mg	0,13	0,09	0,05	0,03	0,1	0,07	0,03	0,03
Fe	0,06	0,13	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
Σ Oct	2,00	1,86	2,15	2,13	2,12	2,07	2,13	2,03
K	0,68	0,66	0,29	0,29	0,67	0,42	0,29	0,64
C. inter	0,68	0,66	0,29	0,29	0,67	0,42	0,29	0,64
Muestra	MN-33	MN-33	MN-83	MN-83	MN-226	MN-226		
	II-1	II-2	II-1	II-1	II-1	II-2		
Si	3,44	3,29	3,6	3,43	3,62	3,55		
Al IV	0,56	0,71	0,4	0,57	0,38	0,45		
Al VI	1,97	2,06	1,66	1,97	1,88	1,86		
Mg	0,1	0,03	0,07	0,09	0,12	0,14		
Fe	0,05	0,05	0,04	0,04	0,07	0,1		
Σ Oct	2,12	2,14	1,77	2,1	2,07	2,1		
K	0,73	0,29	0,58	0,72	0,61	0,7		
Na	0,04	0,04		
C. inter	0,73	0,29	0,62	0,76	0,61	0,7		

Tabla 7: Fórmula química de las illitas (grupo de los filosilicatos) analizadas por EDS. Se han determinado en base a 22 cargas negativas. La fórmula química general es (K) (Al, Mg, Fe)₂ (Si, Al)₄O₁₀ [(OH)₂].

5.-DISCUSIÓN

Una vez realizados los estudios de microscopía óptica y FESEM se ha determinado que la roca de caja de veta Marta son tobas cristalinas de lapilli, tobas cristalinas gruesas y tobas cristalinas finas con textura porfídica y formadas por fases ígneas entre las que se encuentran fenocristales de feldespato potásico, de moscovita, de cuarzo, fragmentos vítreos. Adicionalmente contienen fragmentos de rocas. La matriz está formada por vidrio volcánico y fases arcillosas (illita, interestratificados illita-esmectita y caolinita). Se han observado, además, minerales del grupo de la alunita, goethita, ilmenita y rutilo. En algunas de estas rocas se han observado procesos de silicificación.

Durante el proceso de alteración hidrotermal se produce una transformación de los componentes originales de la roca que da lugar a una serie de fases de alteración: minerales del grupo de las arcillas (illita, interestratificados de illita-esmectita y caolinita), minerales del grupo de la alunita, goethita, ilmenita, rutilo y cuarzo. En una alteración hidrotermal, el que se forme una fase u otra depende tanto de las condiciones físico-químicas como de la temperatura del fluido.

Como ya se ha comentado en el apartado de metodología, las muestras estudiadas proceden de 2 zonas diferentes del sistema Marta. En el caso de las muestras sigladas como MN, proceden de la parte Norte del sistema, mientras que las muestras ME proceden de la zona Este.

Los datos mineralógicos evidencian que en la zona de Veta Marta Norte predominan como fases hidrotermales las arcillas (illita, interestratificados illita-esmectita y caolinita), los minerales del grupo de la alunita, goethita, ilmenita y rutilo, mientras que en veta Marta Este predomina el cuarzo.

Los resultados obtenidos evidencian, además, que las alteraciones en veta Marta Norte muestran cambios en su distribución según su cercanía al filón. Así, en la parte más cercana al filón cuyo

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

encajante son tobas de lapilli (grupo 1), los fenocristales de feldespato potásico han sido transformados parcialmente a diversas fases arcillosas (illita, interestratificados illita-esmectita, caolinita). La presencia de caolinita nos indicaría que la alteración hidrotermal sería de tipo argílica.

Conforme nos desplazamos hacia zonas más distales de la veta, el encajante son las tobas gruesas cristalinas (grupo 2) que se caracterizan por presentar fenocristales con mayor alteración caracterizada por una asociación formada por illita, caolinita, minerales del grupo de la alunita (alunita-crandalita), lo que nos indicaría un cambio a una alteración argílica avanzada (Corbett y Leach, 1998).

En la zona correspondiente a veta Marta Este (Muestras ME-19, ME-28 y ME-49) se observa una alteración silícica (silicificación) en la que conforme nos desplazamos con respecto a la veta se llega a la muestra ME-49 tratándose de una roca entre porosa (vuggy quartz) y masiva (sinter).

Las diferencias texturales y mineralógicas reflejan las características físico-químicas del fluido. Así, en veta Marta Norte la presencia de caolinitas y alunitas indicaría según Henley (1991) y Pirajno (1992), unas condiciones de pH ácidas (pH 3-5) y una temperatura inferior a 250°C. Por otra parte la presencia de sinters y vuggy quartz nos indica que el pH del fluido evolucionó hacia valores más ácidos (<3).

En cuanto a la presencia de óxidos de hierro y/o titanio, su posición textural indica su pertenencia a la asociación de alteración hidrotermal, aspecto éste ya confirmado por Ramdhor (1980) quien afirmó que, el rutilo en concreto, puede pertenecer a paragénesis formadas directamente bajo ciertas condiciones físico-químicas hidrotermales. En relación a los óxidos de hierro y titanio, Esteban et al (2008) señalan su presencia en el yacimiento epitermal de San José (Almería). La presencia de Ti indicaría un aumento en la fugacidad de oxígeno (fO_2) de las soluciones (Losada-Calderón y McPhail (1997)) que favorecería el paso de ilmenita a rutilo-óxidos de hierro. Condiciones oxidantes compatibles con la presencia de sulfatos es el mineral del grupo de la alunita.

Las características que presentan las alteraciones estudiadas se corresponden con depósitos epitermales de alta sulfidación (Hedenquist et al., 1996), los cuales se forman a partir de fluidos oxidados y ácidos (alta fugacidad de S y O, donde el S se presenta como S^{4+} , en forma de SO_2 y pH muy ácido).

Las asociaciones minerales hidrotermales descritas son heterogéneas y coexisten arcillas potásicas con alumínicas, minerales del grupo de la alunita y diferentes tipos de óxidos. Esto podría indicar que las condiciones del proceso de alteración no fueron homogéneas, posiblemente debido a una baja relación fluido/roca.

6.-CONCLUSIONS

Once pertinent studies have been carried out, the rocks under study have been classified as crystalline lapilli tuffs and coarse and fine grained crystalline tuffs. These rocks are composed by potassium feldspar, muscovite and quartz phenocrysts, glass fragments and rocks fragments as well as matrix. This latter is sometimes isotropic what would point to their glassy nature.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

These rocks have suffered from hydrothermal alteration processes, which are noticeable in potassium feldspars, muscovite, glass fragments and matrix which have been altered to clayey phases (illite, illite-smectite mixed layers and kaolinite, alunite's group minerals, goethite, ilmenite, rutile and quartz).

The hydrothermal alteration that can be observed in "*Veta Marta Norte*" is of argilic type in proximal areas of the vein, passing through to a more advanced argilic type in distal áreas. By contrast, Veta Marta Este is characterized by silicic (vuggy quartz) alteration. Both alteration mineralogy and textures allow us to infer the formation conditions: temperature below 250°C and pH ranging from 5 to 3 in Veta Marta Norte, whilst Veta Marta Este is marked by extremely acid conditions (pH below 2).

The features exhibited by the studied alterations correspond to high sulphidation epithermal deposits and which were formed from oxidized and acidic fluids with high S and O fugacities, where S is presented as S^{4+} in form of SO_2 under very acidic pH.

BIBLIOGRAFÍA

- Berry, L.G. (1974): *Selected powder diffraction data for minerals*. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 833p.
- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. *Geological Society American Bulletin*, 76: 803-832.
- Corbett, G.J., and Leach, T.M. (1998): Southwest Pacific gold-copper systems: Structure, alteration and mineralization: Special Publication 6, *Society of Economic Geologists*, 238 p.
- Crespi, A., Jovic, S., Guido, D., Proenza, J., Melgarejo, J.C., Schalamuk, A. (2006): El prospecto cerro León, Macizo del Deseado, Patagonia, Argentina: un depósito de Ag-Sn. *Macla*, 6: 143-145.
- Del Blanco, M., Etcheverry, R., Marchionni, D., Tessone, M., Recio, C. (2009): Características de un yacimiento epitermal somero en el Macizo del Deseado, Patagonia. *Revista de la asociación geológica Argentina*, 64:373-382.
- Esteban, I., Velasco, F., Carrillo, F.J., Yusta, I., Morales, S. (2008): Alteración Hidrotermal en el Depósito Epitermal de San José (Almería): Quimismo y Mineralogía. *Macla*, 9: 89-90.
- Guido, D., Jovic, M.S., Echeveste, H., Tessone, M., Ramayo Cortes, L., Schalamuk, I. (2009): Descubrimiento y modelización de clavos mineralizados en vetas polimetálicas a partir de exploración geoeléctrica, proyecto pingüino, Macizo del deseado. *Revista de la asociación geológica Argentina*, 64: 383-390.
- Hedenquist, J. W., Izawa, E., Arribas, A., White, N. C. (1996): Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration. Resource Geology Special Publication Nº1. *Society of Resource Geology*: 18p, Tokio.
- Henley, R.W. (1991): Epithermal Gold Deposits in Volcanic Terranes; En: *Gold Metallogeny and Exploration*, R.P. Foster, Editor, Blackie and Sons Ltd, Glasgow, 133-164.
- Japas, M.S., Sruoga, P., Kleiman, L.E., Gayone, M.R., Maloberti, A., Comito, O. (2013): Cinemática de la extensión Jurásica vinculada a la provincia silíceo Chon Aike, Santa Cruz, Argentina. *Revista de la asociación geológica Argentina*, 70: 16-30.
- Jovic, S.M., Guido, D.M., Schalamuk, I.B. (2006): Presencia de mineralizaciones polimetálicas en la provincia auroargentífera del Deseado, Macizo del deseado, Argentina. *XXV Curso latinoamericano de metalogénia UNESCO-SEG-SGA*, 37-40.
- Jovic, M.S. (2009): *Geología y metalogénesis de las mineralizaciones polimetálicas del área el tranquilo (cerro león), sector central del macizo del deseado, provincia de santa cruz*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata, 239 p.

Alteración hidrotermal en yacimientos epitermales desarrollada en rocas ácidas (Macizo del Deseado, Argentina)

- Le Maitre, R.W. (2002): *Igneous rocks. A classification and glossary of terms. Recommendations of the international Union of Geological Sciences Subcommission on the systematics of igneous rocks.* Cambridge university press, New York, Melbourne, 236 p.
- Losada-Calderón, A.J. y McPhail, D.C. (1997). Porphyry and High sulfidation epithermal mineralization in the Nevados del Famatina Mining District, Argentina. In Camus, F., Sillitoe, R.M., Petersen, R. and Sheahan, P. (Eds): *Andean Copper Deposits: New Discoveries, Mineralization, Styles and Metallogeny.* SEG Special Publication 5: 91-117.
- Martín Ramos, D. (2007): Xpodwer: A software package for powder X-ray diffraction analysis (www.xpowder.com).
- Manchado E.M., Suarez, M., García, E. (2008): Minerales del grupo de la Alunita en el yacimiento de Caolinita de Tamame de Sayago (Zamora). *Macla*, 9: 151-152.
- Páez, G. N. (2012): *Génesis del yacimiento de metales preciosos Mina Martha, Sector sudoccidental del Macizo del Deseado, Provincia de Santa Cruz.* Tesis doctoral, Univ. Nacional de La Plata, 241p.
- Pankhurst, R.J., Leat, P.T., Sruoga, P., Rapela, C.W., Marquez, M., Storey, B.C., Riley, T.R. (1998): The Chon Aike province of Patagonia and related rocks in west Antarctica: A silicic large igneous province. *Journal of volcanology and geothermal research*, 81: 113-136.
- Pankhurst, R.J., Riley, T.R., Fanning, C.M., Kelley, S.P. (2000): Episodic silicic volcanism in Patagonia and the Antarctic Peninsula: Chronology of magmatism associated with the break-up of Gondwana. *Journal of petrology*, 41: 605-625.
- Pirajno, F. (1992): *Hydrothermal mineral deposits, principles and fundamental concepts for the exploration geologist.* Elsner & Behrens, Berlín, 409 p.
- Ramdhor, P. (1980). *The ore minerals and their intergrowths.* Pergamon Press, 2nd English edition, 1207p.
- Rodriguez, M.E., Fernandez, R.R., Echevarría, L., Ducart, D.F. (2010): Alteración hidrotermal en el distrito minero San José, provincia de Santa Cruz. *Revista de la asociación geológica Argentina*, 67: 408-411.
- Schalamuk, I. B., De Barrio R. E., Zubia, M. A., Genini, A. D., Echeveste, H. (1999): Provincia auroargentífera del Deseado, Santa Cruz. En: *Recursos minerales de la República Argentina* (ed. E. O. Zappettini). Servicio Geológico Minero Argentino del Instituto de Geología y Recursos Minerales (SEGEMAR), Buenos Aires, Anales, 1177-1188.
- Schultz, L. G. (1964): *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre shale.* U.S. Geol. Prof. Paper, 391 -c, 31.