CAJA AUTOR

CESAR R. CORTELEZZI Y ENRIQUE BARAN

CORTELEZZI-18

HALLAZGO DE TETRAEDRITA EN EL VALLE DE LAS PLUMAS, PROVINCIA DE CHUBUT Y NUEVOS APORTES MINERALOGICOS-QUIMICOS SOBRE BIXBYITA DE LA MISMA LOCALIDAD

Ministerio de Educación de la Nación — UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA — FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO LA PLATA

De Actas del Quinto Congreso Geológico Argentino, tomo I, páginas 91-100

BIBLIOTECA

BUENOS AIRES
IMPRENTA CONI S.A.C.I.F.I.
684, PERÚ, 684

1973

Ministerio de Educación de la Nación — UNIVERSITARIA — LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO LA PLATA
BIBLIOTECA

HALLAZGO DE TETRAEDRITA EN EL VALLE DE LAS PLUMAS, PROV. DE CHUBUT Y NUEVOS APORTES MINERALOGICOS-QUIMICOS SOBRE BIXBYITA DE LA MISMA LOCALIDAD

POR CESAR R. CORTELEZZI [1] Y ENRIQUE BARAN [2]

Entre los cristales de bixbyita, a los que nos referiremos más adelante, se encontraron unos pequeños cristales de color negro a grisáceo-castaño, de tamaño entre 3 y 5 mm. De hábito equidimensional; sólo se observaron algunas caras de desarrollo imperfecto, el resto de los cristales es de forma irregular. Las propiedades físicas no difieren de las consignadas en los textos especializados en los que se describe este mineral, que como se verá más adelante se trata de tetraedrita. Llama la atención que los autores anteriores que se ocuparon de estos cristales, no hayan observado la presencia de un mineral distinto a la bixbyita. La explicación puede basarse en el hecho de que los cristales no presentan un buen desarrollo de caras y los mismos fueron dejados de lado, ya que el interés residía en realizar una investigación cristalo-goniométrica.

Con luz reflejada, el mineral no es completamente isótropo, el color es gris amarillento, en partes castaño con tonos verdosos. Con aceite de inmersión el comportamiento a la reflexión no sufre cambios notorios. Posee débil reflejo interno. se pule fácilmente. Posee inclusiones cristalinas algo anisótropas, de color rosa-pálido, de luzonita secundaria. Presenta también una asociación de venillas finas de calcopirita y enargita. Se observan pequeñas inclusiones de galena y blenda. Plata nativa se presenta en inclusiones muy finas.

Análisis roentnográfico

Se realizaron difractogramas con un equipo Phillips PW 1020, del LEMIT, con radiación de Fe y filtro de Mn; los valores de los espaciados figuran en el cuadro Nº 1.

[1] LEMIT-Fac. C. Nat. y Museo de La Plata. Este trabajo se realizó en parte en el Mineralogisch-Petrographisches Institut de la Universidad Heidelberg, Alemania, con un subsidio para docentes otorgado en 1971 por la Fundación Alexander von Humboldt, Rep. Federal Alemana.

[2] Fac. de Cs. Exactas, Univ. Nac. de La Plata.

CUADRO 1

d	I	d	I
3,62	10	1,87	20
2,97	100	1,81	60
2,58	20	1,54	40
2,41	20		

Estos valores son similares a los que figuran en la ficha 11-107 del ASTM, correspondiente a una muestra de tetraedrita de Neuglück Mine, Wittichen, Baden, Alemania.

Análisis espectroquímico

De la muestra en estudio se realizó un análisis espectroquímico semicuantitativo, a cargo del Dr. J. Sosa del LEMIT. El equipo consta de una fuente de excitación: Jaco SP, Custon Varisource Modelo 40-751 SP. Espectrógrafo Z-3, Jobin-Yvon y densitómetro Jarrell-Ash, mod 21-051.

CUADRO 2

Cu	Fe	As	Sb	Zn	Ag	Ca	Mg
X+	X	X	X+	X	XX	X−	X−

X+, mayor de 10 %; X, entre 1 y 10 %; XX, entre 0,1 y 1 %; X−, menos de 0,1 %.

Análisis con microsonda

Este análisis fue realizado por el Dr. J. Ottemann del Inst. de Mineralogía de la Univ. de Heidelberg, a quien agradecemos su valiosa colaboración. Los resultados obtenidos figuran en el cuadro Nº 4 y se hallan expresados en por ciento de peso.

CUADRO 4

Cu	Fe	Zn	Ag	Sb	As	S	Total
41,2	3,3	3,9	0,4	16,0	7,3	26,70	98,8

El mineral descripto, por sus propiedades ópticas, diagrama de difracción de rayos-X y composición química, es *tetraedrita.*

Espectro de infrarrojo

Desde el punto de vista estructural, la tetraedrita puede considerarse como un tetraantimoniato cuproso. En los minerales, parte del antimonio puede estar sustituido por arsénico y parte del cobre por plata (ambas sustituciones se dan en nuestro caso).

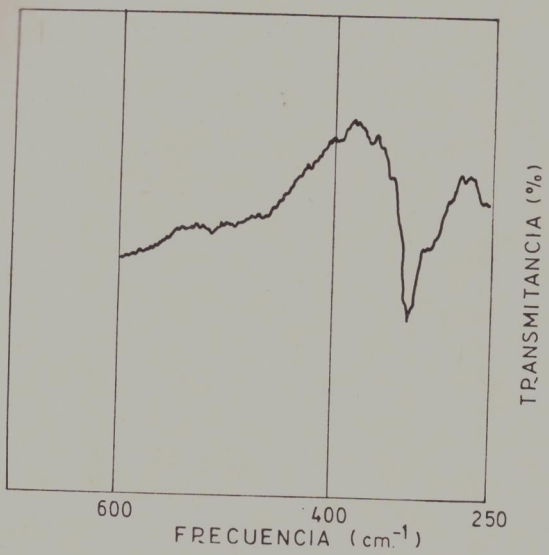

Figura 1

El ión tetraantimoniato ($Sb\,S_4^{2-}$), como anión tetraédrico libre, debería presentar solo dos bandas activas en el espectro, Siebert (1966); aunque existe la posibilidad de que por efecto de la disminución de simetría en el cristal, algunas bandas originariamente inactivas pudieran tornarse activas, Baran (1967), Halford (1946). De todas maneras y como todas las bandas deben estar en la zona debajo de los 400 cm^{-1}, nuestras actuales posibilidades experimentales no nos permiten dilucidar en forma concluyente tal situación.

En el espectro de nuestra muestra de tetraedrita, medido en el rango de 4000-250 cm^{-1}, aparece una sola de las dos bandas esperadas, situada en 335 cm^{-1}, la que se debe al estiramiento antisimétrico Sb-S. El valor medido para esta vibración, por espectroscopía de Raman en una solución de tetraantimoniato puro, es de 380 cm^{-1}, Siebert (*Op. cit.*). La otra banda esperada, que es la deformación antisimétrica del tetraedro, está fuera del alcance de nuestro

equipo de infrarrojo (en solución acuosa esta banda fue identificada en 178 cm^{-1}, Staatz-Carr (1964).

Es interesante mencionar que la única banda del espectro, Fig. 1, presenta una inflexión pequeña, en aproximadamente 310 cm^{-1}. Este hecho nos induce a pensar en un posible desdoblamiento de la banda principal, debido a una disminución de simetría Td a C3v. Esta disminución de la simetría es la esperada en base a las reglas de simetría de los sitios de Halford, Baran (*Op. cit.*); Halford (1946) y aceptando el grupo espacial $Td^3 - \bar{I}43m$ propuesto para la tetraedrita. White-Keramidas (1972).

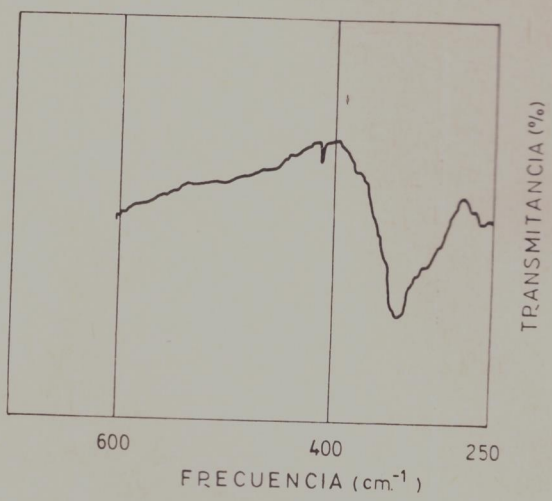

Figura 2

Como control se midió también un espectro de IR de una muestra de tetraedrita originaria de Pelyuez, Hungría, de la colección de minerales del Museo de La Plata. El espectro registrado resultó prácticamente igual al de nuestra muestra, ya que también presenta una única banda en 328 cm^{-1}, con una inflexión en aproximadamente 308 cm^{-1}, Fig. 2.

Parte experimental

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer 457, empleando la técnica habitual de pastillas de KBr.

Sobre el hallazgo de bixbyita en el valle de Las Plumas, uno de los pocos lugares en el mundo donde se ha encontrado este mineral, la Dra. Cortelezzi de Mouzo (1932), (1931) y Cortelezzi *et al.* (1934), realizaron detallados estudios mineralógicos y cristalográficos, completados por Corti (1931), con análisis químicos.

Los cristales en número muy escaso, se encuentran en la colección de minerales del Museo de La Plata; sobre bixbyita en nuestro país no se han realizado más estudios. Frondel (1970), analizó escandio en una muestra de bixbyita que indica como procedente de la R. Argentina, sin especificar la localidad de origen, suponemos que corresponderá al Valle de Las Plumas. Se realizaron secciones pulidas de algunos cristales y se estudiaron al microscopio de luz reflejada.

Las características determinadas son las siguientes: se pule fácilmente; opaca; el color de reflexión es gris claro, en inmersión es algo amarillento. Isótropo. No presenta maclas, aún observadas con aumentos elevados; contrariamente a lo señalado para las muestras de Postmasburg por Ramdhor-Frenzel (1956), Ramdhor (1960). No presenta reflejos internos.

Análisis roentgenográfico

Los difractogramas confeccionados se realizaron con el mismo equipo que el usado para realizar los de tetraedrita; empleándose radiación Fe y filtro de Mn. Los espaciados obtenidos figuran en el cuadro Nº 5.

CUADRO 5

d	I	d	I
3,83	20	1,52	10
2,71	100	1,45	10
2,35	30	1,42	30
2,00	20	1,38	10
1,85	20	1,36	10
1,65	90	1,28	30

Estos valores son semejantes con los consignados en la ficha 8-10 ASTM, correspondientes a cristales de Thomas Range. Pero una mayor semejanza se observa con la muestra de Dugway, Utha, Berry-Thompson (1962) y con la de Postmasburg, Ramdhor (1960).

Espectro de infrarrojo

El estudio de los espectros vibracionales de los óxidos de tierras raras con estructura de tipo C, ha despertado creciente interés en los últimos años, consultar White y Keramidas (*Op. cit.*), y las referencias bibliográficas incluidas en dicha obra. La bixbyita, pertenece al mismo tipo estructural y se la puede considerar como derivada del Mn_2O_3, por sustitución de parte del Mn (III)

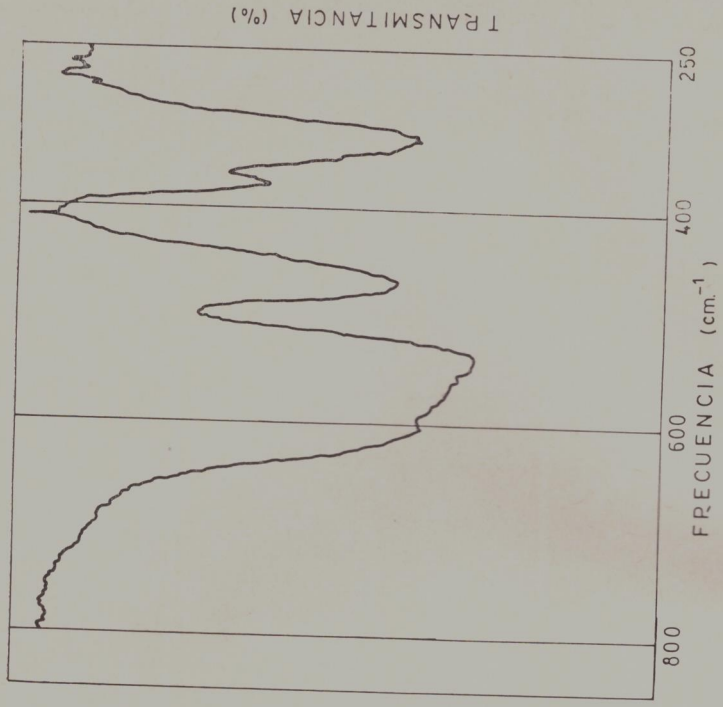

Figura 3-B

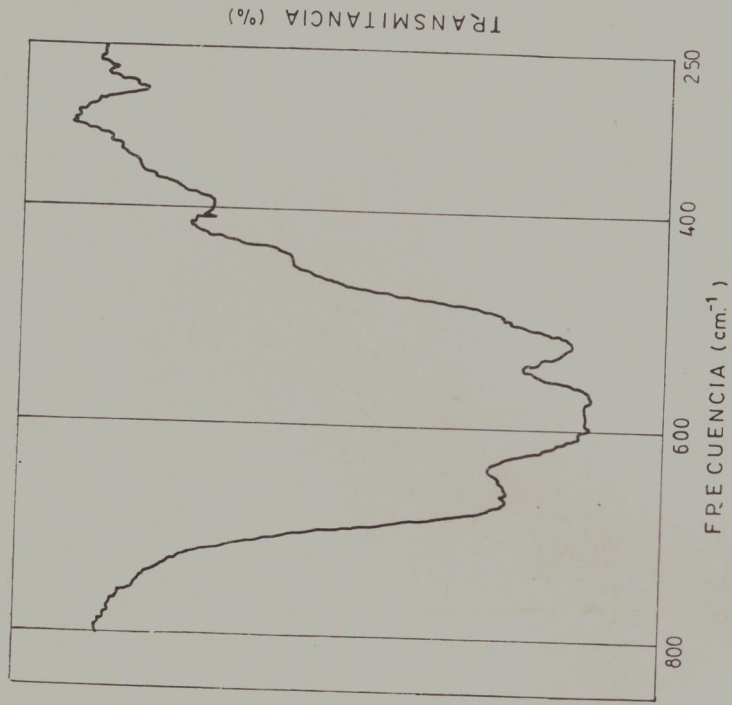

Figura 3-A

por Fe (III). De acuerdo con esta suposición, el comportamiento espectroscópico de la bixbyita debería poder correlacionarse con el de los óxidos de manganeso y hierro (III) puros. Para verificar esta hipótesis decidimos medir, no solo el espectro del mineral, sino también los correspondientes a los dos óxidos puros. La Fig. 3, muestra claramente que la superposición de las Figs. 3 A y 3 B, conducen prácticamente al espectro del mineral, Fig. 3 C, de acuerdo a lo esperado.

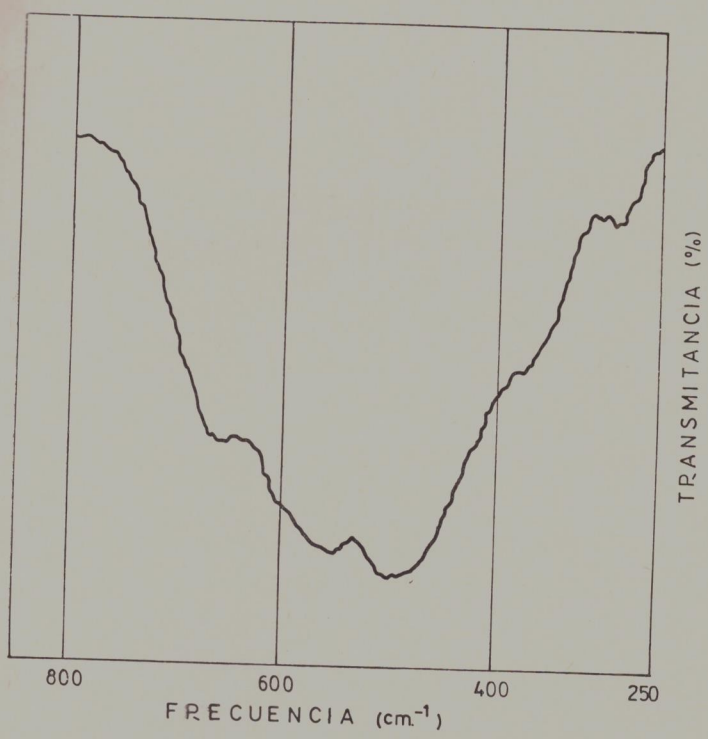

Figura 3-C

En líneas generales, el espectro resulta todavía comparable al de Mn_2O_3, aunque la estructura de sus bandas es menos definida. El corrimiento general de las bandas principales hacia frecuencias menores al pasar del Mn_2O_3 a la bixbyita, se debe seguramente a la sustitución del Mn_2O_3 por Fe_2O_3, cuyas bandas principales están a menores frecuencias que las del Mn_2O_3. También el ensanchamiento del espectro de la bixbyita, en la zona debajo de 450 cm^{-1}, puede ser atribuido a la presencia de las bandas debidas a vibraciones Fe-O.

Las bandas que aparecen en el espectro de la bixbyita y que pueden servir para caracterizar perfectamente el mineral, se consignan en el cuadro Nº 6.

Todas las bandas están en la zona esperada y son características de vibraciones metal-oxígeno.

CUADRO 6

Espectro de IR de la bixbyita. Registrado entre 400 y 250 cm^{-1}

cm^{-1}	cm^{-1}
660	500
~610	~380
555	~293

Parte experimental

Para la realización de los espectros de IR, se utilizó el mismo equipo ya descripto en la primera parte de este trabajo, usándose pastillas de KBr.

El espectro de Fe_2O_3, se obtuvo empleando droga pura (Merck, calidad p.a.). El Mn_2O_3 se obtuvo por calcinación de carbonato de manganeso durante 5 horas, al aire y a 550° C.

Breve reseña sobre el origen de estos minerales

Dado el carácter de este trabajo no es posible extenderse sobre la mineralogía de los diferentes tipos de depósitos de manganeso, puede consultarse una prolija revisión de los mismos en Roy (1968). Fundamentalmente y en lo que a nuestra zona se refiere, podrían incluirse dentro de los depósitos hidrotermales o sedimentarios. La presencia de bixbyita se ha señalado en depósitos neumatolíticos en Black Range, New Mexico, Fries-Schaller y Jewell (1942); hidrotermales en Ultevis, Odmann (1947-1950); en rocas metamórficas, en los distritos de Ultevis y Längban, Suecia, Mason (1942); Sitapar, India y Postmasburg, Sud Africa. En nuestro país se menciona como ligada a traquitas y riolitas. En nuestra opinión esta consideración es errónea y se debe a una somera descripción de las rocas donde se encontró el mineral, publicada por Schiller (1931), de la zona del Valle de Las Plumas.

Consultada la excelente descripción petrográfica de Beder (1921), de las rocas del área del hallazgo de la bixbyita, denominadas por él pórfidos cuarcíferos y la tesis de Cortelezzi de Mouzo (*Op. cit.*), se comprueba que las rocas son tobas. Esta última autora menciona no solo una "pasta de aspecto fluidal", sino también trizas de vidrio volcánico.

Por lo expuesto consideramos que la bixbyita y tetraedrita del Valle de Las Plumas, corresponden a minerales de depósitos de tipo exhalativo-sedimentario.

Recientemente Dzhumaylo *et al.* (1966), describieron al norte del Cáucaso, en tobas limosas de composición riolítica, minerales de manganeso, entre ellos bixbyita. Los autores consideran que esta forma de presentarse estos minerales, apoya la teoría de Strakhov sobre su origen exhalativo sedimentario.

Lamentablemente no se han vuelto a encontrar en Chubut cristales de los minerales descriptos en este trabajo, a pesar de que la zona fue revisada por numerosos geólogos; últimamente por Malvicini-Llambías (1972 com. verb.), con resultados negativos.

LISTA DE LOS TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Baran, E. J. 1967. *Tesis doctoral.* Inéd. Fac. Quím. y Farm. U. N. La Plata.

Beder, R. 1921. *Estudio petrográfico de algunas rocas.* En Informe sobre un viaje de reconocimiento geológico en la parte nordeste del Territorio de Chubut, con referencia especial a la cuestión de la provisión de agua en Puerto Madryn. Direc. Gral. Min. Geol. Hidrol. Bol. 24, Ser. B (Geol.), Buenos Aires.

Berry, L. G. y Thompson, R. M. 1962. *X-ray powder data for ore minerals: the Peacock Atlas.* Geol. Soc. Amer. Mem. 85, New York.

Corti, H. 1931. *Datos sobre una nueva variedad de Bixbyta hallada en el Chubut.* Asoc. Quím. Arg. An. 109-129, Buenos Aires.

Cortelezzi de Mouzo, S. 1931. *La existencia de Bixbyita en la Patagonia.* Ref. Schiller, W. Neues Jahrb. Min. Abt. 1, 133-135.

— 1932. *Sobre la existencia de la bixbyita en la Patagonia.* Esc. Sup. Cs. Nat. y Museo de La Plata, Tesis Nº 18, Inédita.

Cortelezzi, J.; Himmel, H. y Schroeder, R. 1934. *Bixbyt von Patagonien.* Centralb. für Min. Abt. A, 129-135.

Fries, C.; Schaller, E. T. y Jewell, J. G. 1942. *Bixbyte and Pseudobrookite from the tin-bearing rhyolite of the Black Range, New Mexico.* Am. Min. XXVII, 306-322.

Frondel, C. 1970. *Scandium-rich minerals from rhyolite in the Thomas Range, Utah.* Am. Min. LV, 1058-1060.

Dzhumaylo, V. I.; Zhamgotsev, O. S.; Ayanov, V. M. y Grishina, Y. A. 1966. *Manganese ore occurence in Paleozoic volcanic rocks of the northern Caucasus.* Dokl. Acad. Sci. Earth Sci. Sec. CLXX, 176-178, U.R.S.S.

Halford, R. S. 1946. Journ. Chem. Physics XIV, 8.

Mason, B. 1942. *Bixbyte from Längban.* Geol. Fören. Förhandl. Bd. 64, H. 2, 117-125.

Odmann, O. H. 1947. *Manganese mineralization in the Ultevis District, Jokkmokk, North Sweden. Part I: Geology.* Sver. Geol. Unders. Ser. C, Nº 487, Arsbok 41 (1947), 6, Stockholm.

— 1950. *Manganese mineralization in the Ultevis District, Jokkmokk, North Sweden. Part II: Mineralogical notes.* Sver. Geol. Unders. Ser. C, Nº 516, Arskov 44 (1950), Nº 2, Stockholm.

Penfield, S. L. y Foote, H. W. 1897. *On Bixbyte a new mineral and notes on the associated Topaz.* Am. Jour. Sci. Ser. 4a, IV, 105-108.

Ramdohr, P. y Frenzel, G. 1956. *Die Manganerze.* XX Cong. Geol. Int. Simp. del Manganeso. I, 19-73, México.

RAMDHOR, P. 1960. *Die Erzmineralien und ihre Vermachsungen.* Akademie-Verlag, Berlin.

ROY, S. 1968. *Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits.* Econ. Geol. LXIII, 760-786, New Haven.

SIEBERT, H. 1966. *Anwendungen der Schwingungespektroskopie in der Anorganischen Chemie.* Springer Verlag, Berlin.

STAATZ, M. H. y CARR, W. J. 1964. *Geology and mineral deposits of the Thomas and Tooele Counties, Utah.* Geol. Surv. Prof. Paper 415, Washington.

STRUNZ, H. 1970. *Mineralogische Tabellen.* 5. Auf., Leipzig.

WHITE, W. B. y KERAMIDAS, V. G. 1972. *Spectrochim.* Acta XXVIII, A, 501.

PREGUNTAS Y COMENTARIOS

L. M. DE LLAMBÍAS: La clasificación de exhalativo sedimentario no creo que corresponda a la geología del área estudiada.

C. CORTELEZZI: Sólo he tratado bixbyita y Ud. es la persona indicada para incluir este yacimiento como exhalativo.

V. ANGELELLI: ¿Cómo Beder describe las rocas sin haber estado en el lugar y si se desconoce el lugar del hallazgo?

C. CORTELEZZI: Las muestras fueron entregadas al Dr. Beder por el Dr. Windhausen de quien no se puede dudar de la ubicación de las mismas y lamentablemente figuran sólo con el rótulo de Valle de las Plumas; el mismo es extenso y la determinación precisa en 1928 debió ser difícil o casi imposible.

Ministerio de Educación de la Nación — UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA — FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO LA PLATA
BIBLIOTECA

Pub. - FCNyM
Prot y Sec
Nº 009138