

ORIGEN DE LA ALUNITA Y LA NATROALUNITA DEL DEPÓSITO DE CAOLÍN DE MINA EQUIVOCADA (PROV. DE RÍO NEGRO, ARGENTINA)

MAIZA, P. J.¹; MARFIL, S. A.²; CARDELLACH³, E.; CORBELLA, M.³

1. CONICET – UNS. email: pmaiza@uns.edu.ar
2. Comisión de Inv. Cient. de la Prov. de Bs. As. – UNS. email: smarfil@uns.edu.ar
3. Departament de Geologia. Universidad Autònoma de Barcelona, España. email: esteve.cardellach@uab.es

ABSTRACT

The origin of alunite and natroalunite from a kaolin deposit (Equivocada Mine, Rio Negro Province) has been studied. Chemical analysis showed that alunite is $K_{0.89}$ and natroalunite $Na_{0.97}$, in agreement with X ray diffraction data. The high contents of minor elements in alunite, especially Ba and Sr are compatible with a hydrothermal origin in contrast to natroalunite whose very low values suggest a secondary origin.

Alunite has a $\delta^{34}S = +15.9\text{‰}$ and a $\delta^{18}O = +12.9\text{‰}$, while in natroalunite these values are -5.8‰ and $+19.0\text{‰}$ respectively. $\delta^{34}S$ values suggest that alunite formed from a hypogenic process of hydrothermal origin whereas natroalunite is probably related to a supergen origin. The occurrence of alunite in veins crosscutting the other minerals, indicates that it was the last mineral to crystallize.

Palabras clave: alunite – natroalunite – caolín – Mina Equivocada

Key words: alunite – natroalunite – kaolin – Equivocada Mine

INTRODUCCION

El depósito de Mina Equivocada, constituye una de las mineralizaciones de caolín más importantes del área de Los Menucos, especialmente por su estructura vetiforme, el control litológico y la mineralogía. Se halla ubicada a 32 Km al este de la localidad de Los Menucos (Prov. de Río Negro, Argentina) (Fig. 1) y encaja en riolitas y tobas riolíticas de la Fm Sierra Colorada (Maiza, 1972).

La morfología del cuerpo caolinitizado es vetiforme, con una mineralogía primaria del depósito constituida mayoritariamente por caolinita, acompañada por cantidades variables de dickita, alunite y cuarzo. De acuerdo con Marfil et al. (2005) la caolinita es de origen hipogénico, relacionada con una etapa de alteración hidrotermal que afectó a las riolitas encajantes.

La alunite y la natroalunite de este yacimiento no han sido estudiadas en detalle, especialmente en lo referido a la distribución de los elementos minoritarios y traza. Ambos minerales pueden formarse como resultado de procesos tanto hipogénicos como supergénicos.

Desde un punto de vista temporal ambos minerales se formaron en momentos distintos, como demuestra la disposición de la alunite alrededor de la zona con caolinita y la de la natroalunite, constituyendo filoncillos que cortan a los minerales anteriores.

El objetivo de este trabajo es presentar evidencias geoquímicas (elementos mayoritarios y traza e isótopos de S y O de la alunite y natroalunite) con el fin de conocer el proceso de formación de dichos minerales ya que ello puede tener implicancias tanto para conocer el origen del depósito como a nivel prospectivo.

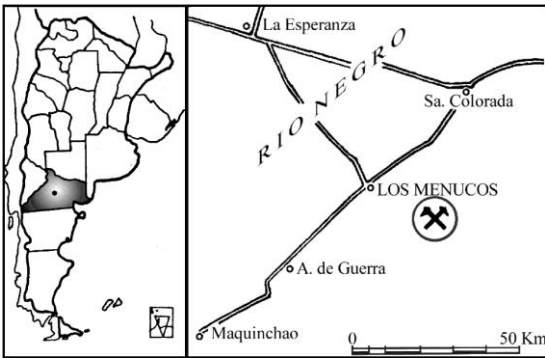


Figura 1: Mapa de ubicación.

GEOLOGIA

El área donde se encuentran las mineralizaciones de caolinita-alunita está constituida por un basamento mesozoico, principalmente granítico, de edad Paleozoico Superior / Mesozoico Inferior sobre el que se apoya un conjunto de vulcanitas y tobas con algunas sedimentitas clásticas.

El complejo volcánico se inicia con una litología mesosilícica (principalmente andesitas), definida como Fm. Vera, intercalando una sucesión tobácea areniscosa rica en fósiles vegetales. Hacia arriba continúa una serie de coladas riolíticas, ignimbritas y tobas cosanguíneas denominadas Fm. Sierra Colorada, de edad Triásico medio-Jurásico medio. (Labudía y Bjerg, 2001).

La morfología del cuerpo mineralizado es filoniana. La mineralogía consiste en alunita, situada en la parte central de los filones, con caolinita y caolinita-sericita gradando hacia los hastiales y culminando con sericita-ceolita y finalmente roca fresca (Hayase y Maiza, 1970). El conjunto está cortado por pequeños filones de potencia centimétrica, de natroalunita (Maiza y Mas, 1981). En los alrededores de las mineralizaciones de caolinita-alunita es posible reconocer vetas con fluorita, barita, sulfuros y diques estructuralmente relacionados de composición andesítica - traquítica – riolítica, atribuidos al Mesozoico tardío.

MÉTODOS ANALÍTICOS

El estudio se ha realizado sobre dos muestras, una de alunita y otra de natroalunita, procedentes de las canteras en

explotación. Para la caracterización mineralógica se ha utilizado microscopía de polarización, difracción de rayos X (difractómetro Rigaku D-Max III - C con radiación de Cu $K\alpha$ y monocromador de grafito, con 35 Kv y 15 mA), y microscopio electrónico de barrido, (JEOL JSM 35 CP equipado con una sonda EDAX).

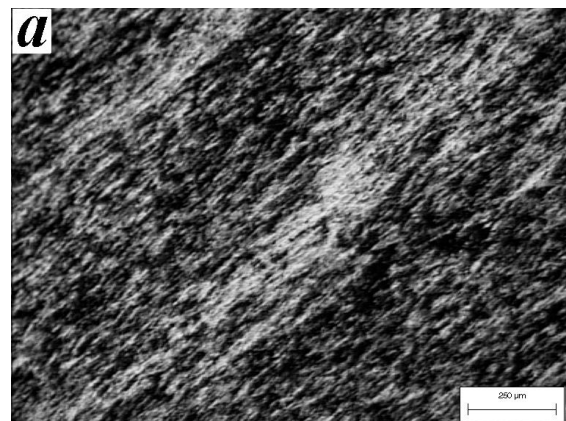
Asimismo se han realizado análisis químicos de elementos mayoritarios, minoritarios y traza mediante AAS e ICP.

Finalmente se ha llevado a cabo el análisis de los isótopos estables de S y O en ambas muestras.

MINERALOGÍA

La asociación mineralógica de la labor actual es principalmente caolinita, con menor proporción de dickita y escasa alunita. (Marfil et al., 2005). Las tobas riolíticas tienen abundante cuarzo, sanidina, plagioclasa, hornblenda y biotita. Presentan moderada alteración, con los feldespatos sericitizados y caolinizados y los anfíboles y biotita cloritizados. La textura es variable, desde grano muy fino hasta niveles conglomerádicos. Las zonas fuertemente caolinizadas tienen la textura original totalmente obliterada, conservándose solamente el cuarzo relicto fracturado, con senos de corrosión. (Maiza et al., 2003).

Las características texturales de la natroalunita y de la alunita, observadas con microscopio de polarización con nicols cruzados se pueden ver en las figuras 2a y 2b respectivamente. En ellas se distinguen las dos texturas, fibrosa y masiva, que presentan estos dos sulfatos.



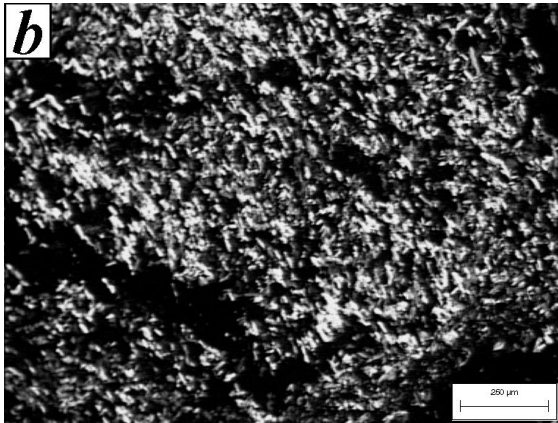


Figura 2. Texturas. a. Natroalunita. b. Alunita.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) – EDAX:

Con microscopio electrónico de barrido puede verse la morfología que presentan. En la figura 3 se observa la alunite y en la figura 4 la natroalunita.

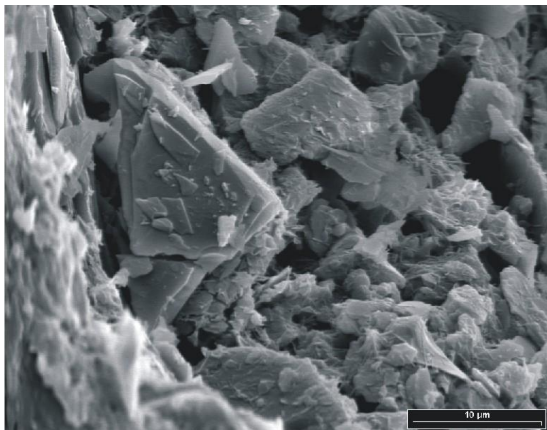


Figura 3. SEM Alunita

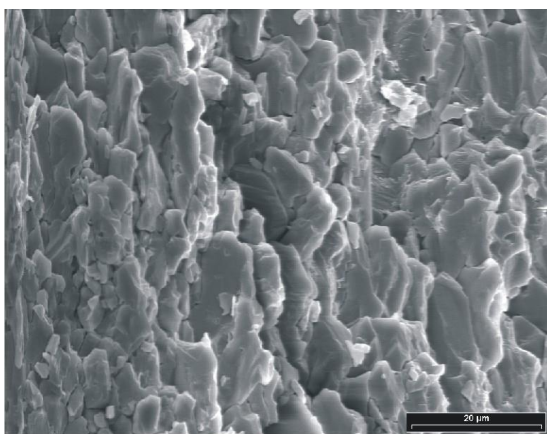


Figura 4. SEM Natroalunita.

RESULTADOS ANALÍTICOS

La composición química de la alunite y de la natroalunita fue determinada mediante DRX. (ICDD, 1993). A partir de las reflexiones del plano (001) se calculó el valor del parámetro c_0 de cada uno de ellos, obteniendo valores de 17.28 Å para la alunite y de 16.75 Å para la natroalunita.

El cálculo de la concentración de Na y K en la estructura se llevó a cabo mediante el método gráfico propuesto por Maiza y Mas (1980) obteniéndose una composición ($Na_{0.95}, K_{0.05}$) para la natroalunita y ($Na_{0.10}, K_{0.90}$) para la alunite.

En la tabla 1 se presentan los resultados de los análisis químicos de los elementos mayoritarios de los dos minerales analizados. En ellos se destaca la presencia de sílice así como el elevado contenido de alúmina atribuidos ambos a la presencia de caolín como impureza, mineral que fue identificado por DRX en la alunite.

La fórmula estructural de estos minerales calculada a partir de los resultados de los análisis químicos realizados mediante AAS e ICP es ($Na_{0.11}, K_{0.89}$) $Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ para la alunite y ($Na_{0.97}, K_{0.03}$) $Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ para la natroalunita. Las relaciones entre Na y K son coherentes con las calculadas a partir del parámetro c_0 , obtenido por DRX.

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos del análisis químico de los elementos traza, donde es posible observar el alto contenido de Ba y Sr de la alunite y la elevada concentración de Zn, Cu, Ni, Cr, As y V, que presenta respecto de la natroalunita.

En cuanto al contenido en Tierras Raras (figura 4), es posible observar un marcado empobrecimiento en las tierras raras pesadas, con paralelismo en la distribución de los elementos en los dos minerales analizados. Asimismo se puede ver que la concentración en tierras raras de la natroalunita es menor que en la alunite, en especial para las tierras raras ligeras.

Tabla 1. Análisis químico de elementos mayoritarios de los sulfatos (% en peso).

Muestra	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Alunita	34.19	4.36	34.73	0.08	0.002	0.14	0.12	0.69	8.01	0.010	0.70	8.48	91.51
Natroalunita	40.17	2.51	37.28	0.08	0.001	0.08	0.08	6.10	0.31	0.018	0.00	5.17	91.64

Tabla 2: Análisis químico de los elementos traza (ppm).

Muestra	Ba	Sr	Sc	Zr	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Mo	Sb
Alunita	1390	3646	18	2	172	50	61	60	194	130	42	11	4	6
Natroalunita	65	349	3	9	31	0	0	13	68	24	13	19	0	0

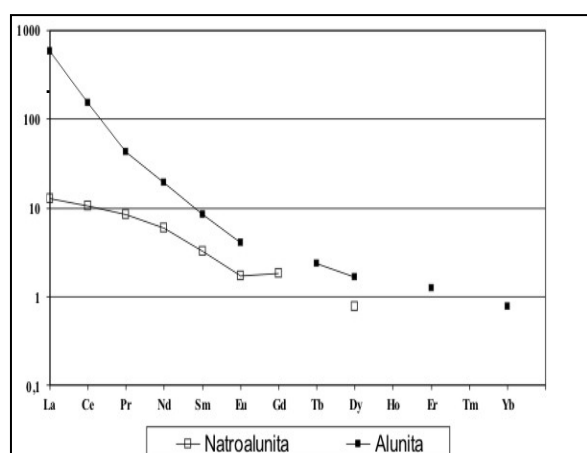


Figura 4

ISÓTOPOS ESTABLES

El análisis de los isótopos de S y O de la alunita y natroalunita, en combinación con los de los sulfuros asociados y la caolinita (Marfil et al., 2005) aportan información acerca del origen de fluidos involucrados en su formación. La alunita puede formarse a partir de dos procesos bien diferenciados: hipogénicos y supergénicos.

El proceso de formación más común de la alunita es la precipitación a partir de fluidos magmáticos, por descomposición de SO₂ en el vapor magmático condensado (Rye et al., 1992). En este caso, la composición isotópica del S de la alunita depende de la temperatura de formación y el fraccionamiento entre el SO₄ y el H₂S a esta temperatura. Este proceso da lugar, en general, a valores de δ³⁴S en las alunitas positivos (ej. entre +14 y +17‰ (Field

and Ficarek, 1985)). En el caso de alunita formada a partir de la oxidación supergénica de sulfuros, la composición isotópica del S será igual a la del sulfuro precursor. Dado que en los sistemas epitermales, los sulfuros (especialmente piritita) tienen valores de δ³⁴S típicamente alrededor de 0±5‰, el δ³⁴S de la alunita adquirirá valores semejantes.

El contraste entre estos valores y los de la alunita hipogénica facilita la identificación del proceso formador de la alunita.

En mina Equivocada, la alunita presenta un δ³⁴S = +15.9‰ y δ¹⁸O = +12.9‰ en tanto que la natroalunita estos valores son de -5.8‰ y +19.0‰ respectivamente. A partir de la δ³⁴S se puede concluir que la alunita se formó a partir de un proceso hidrotermal hipogénico posiblemente relacionado con la formación de la caolinita (Marfil et al., 2005) mientras que la natroalunita debió formarse por oxidación supergénica de sulfuros diseminados en el depósito (especialmente piritita). La forma de presentarse la natroalunita, en venillas cortando a los demás minerales apoya esta conclusión.

Suponiendo una cierta contemporaneidad de formación entre caolinita y alunita, una temperatura de formación de la caolinita alrededor de los 350°C (Marfil et al., 2005), y utilizando la ecuación del fraccionamiento isotópico alunita-agua de Stoffregen et al. (1994), la δ¹⁸O del agua en equilibrio con la alunita tendría un valor de 7.9‰, parecido al estimado por Marfil et al. (2005) a partir de la δ¹⁸O de las caolinitas de este depósito.

CONCLUSIONES

1. A partir de los resultados de los análisis químicos se ha determinado que las muestras analizadas corresponden a alunita ($K_{0.89}$) y natroalunita ($Na_{0.97}$). Estos resultados coinciden con los valores calculados a partir de la difracción de rayos X.
2. El elevado contenido de los elementos menores, en especial Ba y Sr en las muestras de alunita se corresponden con un origen hidrotermal para este mineral, a diferencia de la natroalunita cuyos valores son extremadamente bajos, posiblemente vinculados a un origen secundario.
3. Existe un marcado empobrecimiento de las tierras raras pesadas en ambos minerales. A su vez la natroalunita se encuentra mucho más empobrecida que la alunita, en especial en las tierras raras livianas.
4. La composición isotópica del S y O permite confirmar el origen hipogénico de la alunita ($\delta^{34}S = +15.9\text{‰}$ y $\delta^{18}O = +12.9\text{‰}$) y supergénico para la natroalunita (-5.8‰ y $+19.0\text{‰}$). La $\delta^{18}O$ del agua en equilibrio isotópico con la alunita tendría un valor de 7.9‰ compatible con un origen hipogénico (magmático?) del fluido.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la CIC de la Prov. de Bs. As., a la UNS y al CONICET por el apoyo brindado. Al Sr. Rodolfo Salomón por su colaboración.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Field, C.W. y Ficarek, R.H. 1985. Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. In: "Geology and Geochemistry of Epithermal Systems". B.R. Berger and P.M. Bethke, editors. Reviews in Economic Geology, vol. 2. Society of Economic Geologists, pp. 99-128.

Hayase K. y Maiza, P. 1970. Génesis del yacimiento de caolín "Mina Equivocada" Los Menucos, Prov. de Río Negro, Rep. Argentina.

Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía Petrología y Sedimentología. Tomo I. N° 1-2. pag. 33-47.

ICDD International Centre for Diffraction Data, 1993. Mineral Powder Diffraction file. Databook. USA.

Labudia C. H. y Bjerg, E. 2001. Grupo Los Menucos. Redefinición estratigráfica del Triásico superior del Macizo Nordpatagónico. Asociación Geológica Argentina. Rev. 54 (3), pp. 405-406. Buenos Aires.

Maiza, P. 1972. Los yacimientos de caolín originados por la actividad hidrotermal en los principales distritos caoliníferos de la Patagonia, República Argentina. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Inédita.

Maiza, P. J. y Mas, G. R. 1980. Estudio de los sulfatos Alunita – natroalunita. Síntesis de la serie. Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología. Tomo XI. N° 1-2. pp. 32-41.

Maiza, P. J. y Mas, G. R. 1981. Presencia de natroalunita en Mina Equivocada, Río Negro. Su significado. VIII Congreso Geológico Argentino. San Luis. Actas IV. 285-292.

Maiza, P. J.; Pieroni, D. y Marfil, S. A. 2003. Geochemistry of the hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos. Prov. de Río Negro. A clay Odyssey. Proceedings of the 12th International Clay Conference. Argentina. 2001. Elsevier. ISBN 0444509453. pp.123-130.

Marfil S. A.; Maiza, P. J.; Cardellach, E. and Corbella, M. 2005. Origin of kaolin deposits in the "Los Menucos" area (Río Negro Province, Argentina)". Clay Minerals. N° 40. pp. 283-293.

Rye, R., P. Bethke y M. Wasserman. 1992. The stable isotope Geochemistry of acid sulfate alteration. Economic Geology, 87- 2, pp. 225-262.

Stoffregen, R.E., Rye, R.O. y Wasserman, M.D. 1994. Experimental studies of alunite: I ^{18}O - ^{16}O and D-H fractionation factors between alunite and water at 250-450°C. Geochim. et Cosmochim. Acta, 58, pp. 903-916.