



## GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS TRAZA Y TIERRAS RARAS EN CAOLINES HIDROTERMALES

P.J. Maiza<sup>1,2</sup>, S. A. Marfil<sup>1,3</sup> y E. Cardellach<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología. Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. 8000 Bahía Blanca. Argentina. TE: 54-291-4595184. smarfil@criba.edu.ar.

<sup>2</sup> CONICET

<sup>3</sup> CIC

<sup>4</sup> Departamento de Geología. Universidad Autónoma de Barcelona.

**Keywords:** Caolín, geoquímica, tierras raras.

### INTRODUCCION

Mina Equivocada se encuentra ubicada a 32 Km al este de la localidad de Los Menucos en el Dpto. 9 de Julio en la Prov. de Río Negro. (Figura 1). Se trata de una explotación de caolín en la que los trabajos actuales se sitúan a unos 250 metros al NW del antiguo rajo. La mena es usada en la industria cerámica.

Con el fin de avanzar en el conocimiento de la génesis de este depósito, se analizó el contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en muestras de dos perfiles levantados en la nueva cantera de Mina Equivocada y se compararon con los resultados de muestras de la labor antigua, estudiadas por Hayase et al. (1970) y Maiza (1972). Es de destacar que Maiza et al. (1981), en un trabajo detallado sobre la mineralogía del depósito descubrieron una zona muy rica en natroalunita. A partir de la mineralogía, textura y estructura del yacimiento, estos autores sugirieron un origen hipogénico del caolín.

### MATERIALES Y METODOS

Se muestreó la labor ubicada en la parte superior del yacimiento. Se colectaron 13 muestras, 11 corresponden a los frentes de cantera en forma horizontal, transversales a la estructura del cuerpo mineralizado, como se observa en la figura 2. Las muestras 01 y 13 se tomaron de venillas de caolín puro y la muestra 12 corresponde a una labor de exploración ubicada a 100 metros al NW de la cantera.

La composición mineralógica se estudió mediante difracción de rayos X, sobre roca total, utilizándose un difractor de rayos X Rigaku D-Max III - C con radiación de Cu K $\alpha$  y monocromador de grafito, con 35 Kv y 15 mA.

El contenido en elementos mayoritarios y traza se analizó mediante ICP sobre muestra total.

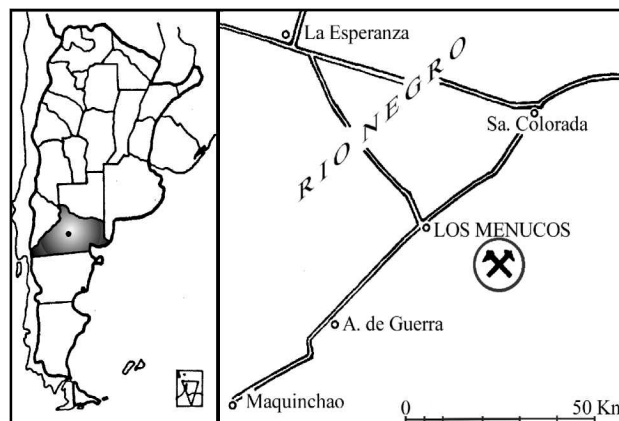


Figura 1. Mapa de ubicación

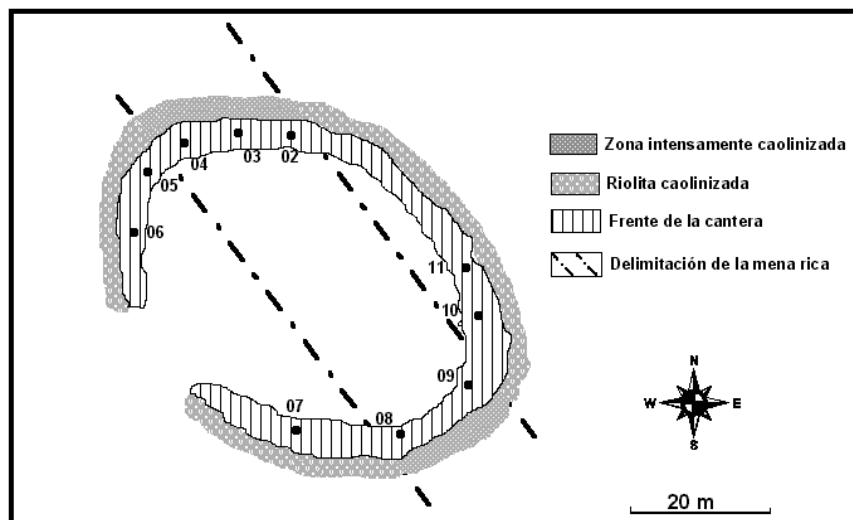


Figura 2, Distribución espacial de las muestras.

## RESULTADOS

### DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

Este método permitió determinar que las muestras de los frentes de cantera, están constituidas principalmente por caolinita y cuarzo, con cantidades menores de alunita. Esta última se identificó, por sus reflexiones características en 5.67 Å, 2.973 Å y 2.295 Å. En la tabla 1 se muestra la composición mineralógica % de la arcilla de mina Equivocada.

Tabla 1, Composición mineralógica (%) de la arcilla determinada por DRX

Muestra	Caolín	Cuarzo	Alunita
01	96	0	4
02	91	7	2
03	81	18	1
04	65	30	5
05	40	59	1
06	54	45	1
07	53	47	<1
08	86	13	1
09	83	15	2
10	43	56	1
11	79	20	1
12	40	59	1
13	100	0	0

## ANÁLISIS QUÍMICO

### ELEMENTOS MAYORITARIOS

Del análisis de los elementos mayoritarios sobre muestra total de la roca caolinizada (Tabla 2), y teniendo en cuenta que las muestras están constituidas por caolinita, cuarzo y escasa alunita, surge que el contenido de caolín varía entre el 40 y 97%. El contenido en azufre permitió determinar que el porcentaje de alunita oscila entre 0.2 y 2.3 %. Las cantidades presentes de MnO y MgO son inferiores al 0.01 % y no han sido incluidas en la Tabla 2.



Tabla 2. Análisis químico de elementos mayoritarios sobre roca total (%) en peso

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	LOI
01	45.36	40.17	0.10	0.06	0.09	0.00	0.017	0.35	0.21	14.21
02	50.22	35.90	0.22	0.05	0.03	0.06	0.237	0.37	0.18	13.08
03	55.94	32.05	0.03	0.06	0.02	0.04	0.318	0.31	0.16	11.37
04	60.56	27.71	0.07	0.06	0.05	0.18	0.308	0.46	0.36	10.70
05	76.44	16.13	0.18	0.05	0.03	0.01	0.578	0.21	0.14	6.45
06	69.19	21.72	0.17	0.05	0.03	0.03	0.494	0.17	0.09	8.35
07	70.76	20.82	0.15	0.06	0.02	0.01	0.575	0.07	0.03	7.89
08	51.86	34.52	0.09	0.06	0.02	0.06	0.289	0.26	0.14	12.76
09	52.06	33.98	0.12	0.12	0.02	0.06	0.171	0.52	0.25	12.93
10	76.25	16.87	0.24	0.06	0.00	0.04	0.524	0.21	0.09	6.18
11	60.34	31.49	0.02	0.18	0.00	0.09	0.381	0.20	0.08	5.98
12	71.81	16.04	0.04	0.03	0.00	0.06	0.564	0.14	0.12	11.47
13	46.75	39.07	0.04	0.05	0.02	0.01	0.013	0.01	0.03	14.15

### ELEMENTOS TRAZA

En la tabla 3 se muestran los resultados de los contenidos en elementos traza en las muestras analizadas. En ellos se observa el elevado contenido de Ba, Sr y Zr que presentan.

No se identificó Be, Co, Ni, Zn, Cu, Mo, Rb, Cs. El contenido de Ag es muy bajo (entre 1 y 2 ppm) en 4 de las muestras analizadas y el resto está por debajo de 0.5 ppm.

Tabla 3. Análisis químico de los elementos traza (ppm).

Muestra	Ba	Sr	Y	Sc	Zr	V	Cr	Ga	Ge	As	Nb
01	455	3160	0	3	11	73	28	74	2	44	4
02	548	2890	6	11	119	212	44	81	7	7	7
03	749	1600	4	8	124	152	32	86	4	11	7
04	1840	2430	3	4	92	118	34	121	2	10	13
05	742	1060	5	6	191	73	90	60	2	12	0
06	233	695	4	7	176	25	44	30	2	103	15
07	57	278	5	8	229	40	77	27	2	11	9
08	696	1520	2	5	110	20	46	74	3	107	3
09	1080	3160	3	5	87	20	25	73	2	52	12
10	343	1240	5	6	235	21	0	31	1	29	8
11	932	1040	4	7	135	108	0	73	4	15	13
12	204	926	4	5	211	116	0	26	2	0	0
13	56	31	0	3	12	105	0	28	1	0	4

A partir de las relaciones entre ciertos elementos presentes en el caolín (P vs. S, Zr vs. Ti, Cr + Nb vs. Ti + Fe, y Ce + Y + La vs. Ba + Sr), Dill et al. (1997) distinguen los procesos de caolinización hipogénica y supergénica. De acuerdo con estos autores, el S, Ba y Sr están considerablemente enriquecidos en los caolines formados durante la alteración hidrotermal de rocas de composición ácida, mientras que el Cr, Nb, Ti y los elementos lantánidos se concentran en caolines formados concentrados a partir de procesos meteóricos.

Para distinguir entre caolinización hipogénica y supergénica se han utilizado los diagramas binarios de Dill et al. (2000). Los resultados obtenidos para Zr vs. Ti sugieren que el titanio es liberado a partir de los minerales primarios durante la caolinización hipogénica y supergénica. Sin embargo la concentración de Ti es considerablemente más eficiente durante la alteración supergénica. Si se plotean los contenidos de Cr + Nb vs. Ti + Fe se puede observar que los depósitos de caolín de origen supergénico contienen valores altos

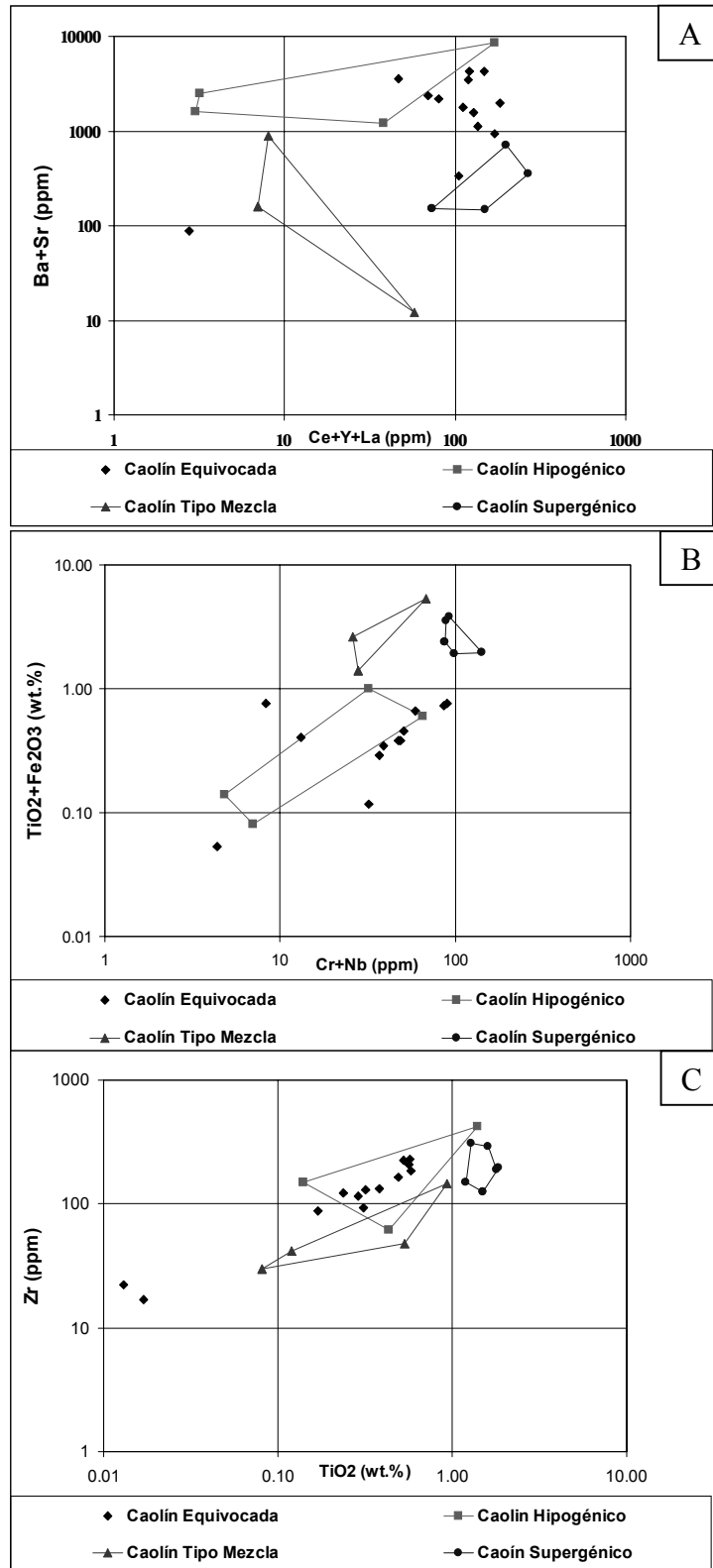


Figura 3. Diagrama para discriminar caolín hipogénico y supergénico utilizando el contenido de elementos mayoritarios y traza. A: Ba+Sr vs. Ce+Y+La. B: TiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Cr. C: Zr vs. TiO<sub>2</sub> (Dill et al., 2000).

de Cr y Nb, mientras que estos mismos son bajos en los depósitos de tipo hipogénico. A partir del ploteo de las cantidades de Ba + Sr vs. Ce + Y + La, Dill et al. (2000) observan que los depósitos supergénicos contienen valores altos de Ce + Y + La, mientras que aquellos depósitos de tipo hipogénico tienen altos contenidos de Ba + Sr.

Los resultados obtenidos para las muestras de Mina Equivocada se pueden observar en los gráficos de la figura 3. Comparándolos con los datos publicados por Dill et al (2000) se pone claramente de manifiesto el origen hipogénico de los caolines.

El comportamiento de los elementos de las tierras raras (REE) durante la interacción de soluciones hidrotermales con la roca de caja no es bien conocido. Michard (1989), concluye que las soluciones hidrotermales tienen concentraciones bajas de REE, alrededor de  $5 \times 10^2$  a  $10^6$  veces menos que la roca de caja. Por lo tanto dicha actividad hidrotermal no variará el contenido de REE del sólido a menos que la relación solución hidrotermal-roca de caja sea muy alta. Además evidenció que las concentraciones de REE en los fluidos hidrotermales aumentan a medida que desciende el pH, independientemente de cual sea el tipo de roca o la temperatura. En este mismo trabajo se observa que las grandes anomalías de Eu están restringidas a soluciones de alta temperatura, ricas en cloruros y con pH ácido.

En la figura 4 se plotean los resultados obtenidos para las muestras estudiadas normalizados a los condritos según Boynton 1984 (Rollinson H, 1992) y se los compara con los datos de la roca fresca.

Es posible observar un marcado empobrecimiento de las tierras raras pesadas, con un notable paralelismo en la distribución de los elementos en todas las muestras analizadas. Obsérvese que las muestras más empobrecidas corresponden a las de caolín puro.

Si bien el comportamiento del Ce es bien conocido en ambientes marinos, se han identificado anomalías positivas de Ce en perfiles de meteorización vinculados a lateritas, (Rankin et al., 1976). Cravero et al. 2001 menciona una anomalía positiva de Ce en depósitos de caolín de la Prov. de Chubut y Santa Cruz (Argentina) de origen residual. Es de destacar que en las muestras analizadas de Mina Equivocada, no se manifiesta ninguna anomalía de Ce.

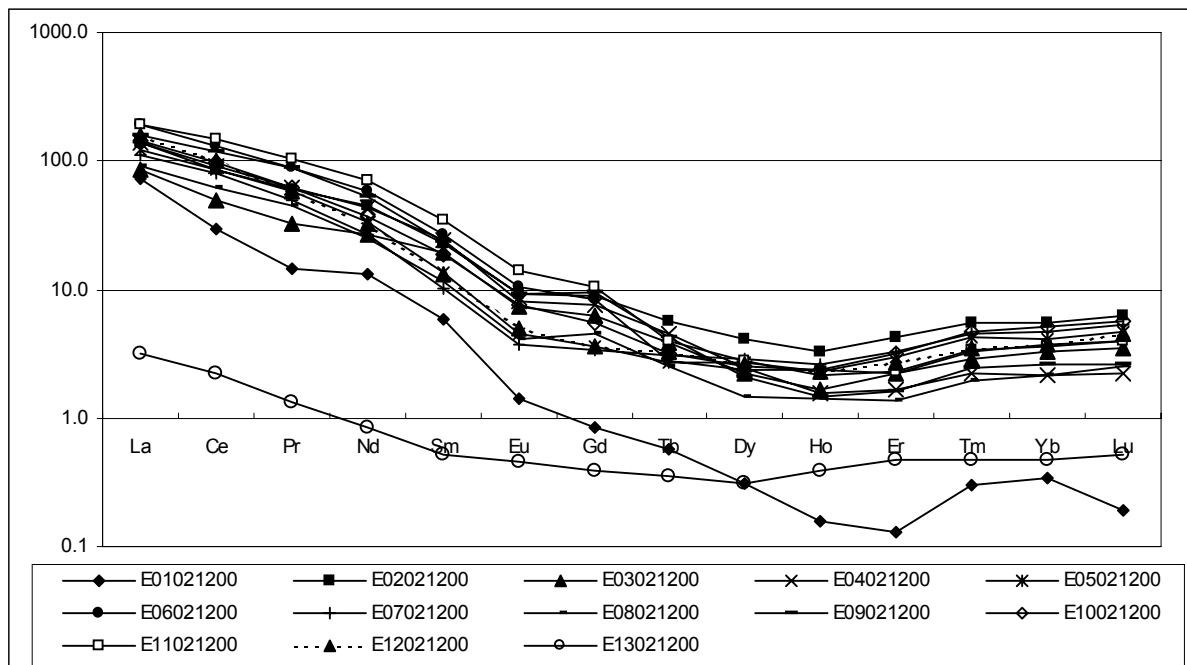


Figura 4. Diagrama REE normalizado a condritos (Boynton 1984).



## CONCLUSIONES

1. Si bien la bibliografía existente sobre la utilización de los elementos traza como indicadores genéticos de caolines no es abundante, las tendencias observadas en las muestras analizadas permiten aportar elementos importantes para definir la génesis del yacimiento Mina Equivocada.
2. El ploteo de las relaciones obtenidas con los valores analíticos en los gráficos de Dill et al. (2000) ubican Mina Equivocada, claramente en el campo de los yacimientos hipogénicos.
3. Debe mencionarse que las muestras 01 y 13 fueron extraídas de la zona de meteorización, cercana a la superficie. Esta sería la razón del bajo contenido de titanio, niobio, itrio y Zr, supuestamente lixiviados de la mena.
4. En Mina Equivocada se determinó una baja concentración de Ce y un empobrecimiento de las tierras raras pesadas, características consideradas propias de los yacimientos hipogénicos.
5. Los análisis realizados y las especulaciones genéticas confirmarían la hipótesis propuesta por Hayase et al. 1970 basada en la mineralogía, la zonación de alteración y estructura de la labor antigua.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC de la Prov. de Bs. As. y a la UNS por el apoyo brindado.

## REFERENCIAS

- Cravero, F.; E. Dominguez and C. Iglesias (2001). Genesis and applications of the Cerro Rubio kaolin deposit, Patagonia (Argentina). *Applied clay science*. 18. 157 - 172.
- Dill H.; R. Bosse; H. Henning and A. Fricke (1997). Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobil fold belt the Central Andes of northwestern Peru. *Mineralum Deposita*. 32 (1997). 149-163.
- Dill H. and H. Bosse. (2000). Mineralogical and Chemical studies of volcanic – related Argillaceous industrial minerals of the central American cordillera (western El Salvador). *Economic Geology*. 95. 517-538.
- Hayase K. Y P. Maiza (1970) Génesis del yacimiento de caolín “Mina Equivocada” Los Menucos, Prov. de Río Negro, Rep. Argentina. *Rev. Asoc. Arg. De Min. Petrol. Y Sediment.* Tomo I. N° 1-2. pag. 33-47.
- 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 G. R. Mas (1981). Presencia de natroalunita en Mina Equivocada, Río Negro. Su significado. VIII Gong. Geol. Arg. San Luis. Actas IV. 285-292.
- A. Michard. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 53, 745-750.
- Rankin, P. and C. Childs (1976). Rare elements in iron manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical Geology*. 18. 54-64.
- Rollinson H. (1992). Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Ed. University of Zimbabwe.