



TRANSFORMACIÓN MINERAL DE LOS CEMENTOS DE FERRICRETES DE LA FORMACIÓN CUEVA DE PÉREZ, ASOCIADOS A UN DRENAJE ÁCIDO NATURAL (FAMATINA, LA RIOJA)

MINERAL TRANSFORMATION OF THE FERRICRETE CEMENTS OF THE CUEVA DE PÉREZ FORMATION, ASSOCIATED WITH NATURAL ACID DRAINAGE (FAMATINA, LA RIOJA)

Juárez, Oscar¹; Corbat, María Cecilia², Maza, Santiago³; Collo, Gilda⁴; Enrique Fucks⁵; Elisa Pannunzio⁴

¹Universidad Nacional de Chilecito, Instituto de Ambientes de Montaña y Regiones Áridas (IAMRA), ²Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo. CONICET, IAMRA-CEIDE, ³Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Plaza Arcilla 803, Santiago, Chile, ⁴Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CONICET- FCFyN-Universidad Nacional de Córdoba), Córdoba, Argentina, ⁵Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo y Agrarias y Forestales. CEIDE-IAMRA.

oscarjuarez705@gmail.com

Resumen

La Formación Cueva de Pérez está compuesta por conglomerados y brechas clasto a matriz soportados, tabulares, con matriz arenosa y fuertemente cementados con oxi/hidróxidos/sulfatos de hierro. El presente trabajo pretende avanzar sobre la comprensión de los procesos de transformación mineral de los cementos de esta Formación. Mediante análisis de DRX, se determinó la mineralogía de los cementos ferruginosos, compuestos de goethita, hematita y jarosita, con cuarzo, mica blanca, feldespato y caolinita presentes en la fase detrítica de la matriz. Los cálculos semicuantitativos muestran porcentajes variables entre los minerales de hierro III, con dominio de goethita en los niveles de terrazas inferiores, goethita acompañada por hematita en proporciones variables en los niveles de terrazas de la parte media y, en los niveles de terrazas superiores, hematita + goethita o solo hematita. Asimismo, los resultados del análisis del tamaño del dominio cristalino evidencian una variación de grado de cristalinidad que se representa mediante la siguiente serie: jarosita > hematita > goethita.

Palabras claves: Drenaje ácido, Oxi/hidróxido de hierro, Sierra de Famatina.

Introducción

El área de estudio se encuentra en el Cinturón del Famatina, ubicado entre los 27° y 31° de latitud Sur en el actual antepaís andino del oeste Argentino. Más precisamente, dentro de la cuenca del río Amarillo, con drenaje al Este en la Sierra de Famatina, en el Departamento Famatina, provincia de La Rioja. Es allí donde afloran depósitos aterrazados y discontinuos de conglomerados polimícticos agrupados denominados Formación (Fm.) Cueva de Pérez (Marcos y Zanettini, 1982), la cual está compuesta de clastos de composición pórfidos riódacíticos, metapelitas, granitos y areniscas que aparecen en su gran mayoría fuertemente afectados por alteración hidrotermal y con escasas venillas de sulfuros. Esta unidad se ha preservado de manera inusual, a pesar del destechado del distrito minero Nevados de Famatina (DMNF), presentando placeres auríferos que fueron explotados a principios del siglo pasado. Estos niveles afloran en la zona del DMNF y a lo largo de la cuenca del río Amarillo (más de 20 km). Debido a su posición estratigráfica estos depósitos fueron ubicados alternativamente en el Pleistoceno temprano y en el Holoceno, en una región con importante alzamiento cenozoico. Las aguas del río Amarillo, son de carácter ácidas (pH 2,6) y sulfuradas > 3.000 mg/L con elevadas concertación de metales en solución como Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Co, As, Mo, V, Ni, Cd y Pb. Este río presenta en su lecho la precipitación de sedimentos de fondos (Jarosita y schwertmannita) y eflorescencias salinas (epsomita, melanterita y pickeringita) que actúan como agentes temporarios en la retención de metales. Las terrazas cementadas o ferricretes de la Fm. Cueva de Pérez podrían ser consideradas como análogos fósiles de las



terrazas actuales del río Amarillo, evidenciando la existencia de un sistema de paleodrenaje ácido asociado a los procesos supergénicos desarrollados durante la formación del "gossan" en el DMNF. El presente trabajo pretende avanzar sobre la transformación mineral de los cementos de esta unidad, para lo cual, se realizó un análisis mineralógico y se determinó el tamaño de los dominios cristalinos.

Materiales y métodos

Mediante trabajos de campo se obtuvieron muestras de la Fm. Cueva de Pérez en los afloramientos de la cuenca media y alta del río Amarillo, además de la toma de datos estratigráficos y sedimentológicos de los diferentes afloramientos de dicha Fm. Cada afloramiento fue enumerado de manera consecutiva desde la cuenca media hacia la cuenca superior (Cp1 a Cp31; Fig. 1). Se realizó un muestreo de los conglomerados cementados en cada nivel de terraza aflorante, haciendo especial énfasis en los cementos de los niveles inferiores, intermedios y superiores de cada afloramiento y en los cementos de coloraciones diferentes. Para el presente trabajo se analizaron 12 muestras, 8 del Cp28 y 4 del Cp18, por la mayor continuidad de los ferricretes (Fig. 1). En el trabajo de laboratorio se realizó una caracterización mineralógica a través de difracción de rayos X (DRX) en polvos desorientados en un difractómetro PANalyticalX'Pert Pro a 40 kV y 40 mA con una radiación Cu-K α , entre 4° y 65° 2θ . La identificación de las fases minerales presentes y el análisis comparativo se realizaron utilizando el software Highscore Plus 3.0 y la base de datos COD en el caso de las muestras de roca total. Además, se realizó un análisis semicuantitativo con dicho programa, utilizando las intensidades relativas y el valor RIR de cada fase mineral. Por otro lado, se determinó el tamaño de los dominios cristalinos o cristalita, que tiene una relación directa con el ancho de los picos de difracción, y usando este principio, se calculó el tamaño de cristalita utilizando la fórmula de "Scherrer". A partir de estos datos, se utilizó el programa Pro Fit, con el fin de calcular los anchos de las reflexiones a la altura media, ajustado a una función única gaussiana al pico donde se encuentra la reflexión de interés.

Resultados

A partir del levantamiento estratigráfico, se determina que la Fm. Cueva de Pérez está formada por conglomerados y brechas clasto a matriz soportada, con una matriz arenosa, fuertemente cementados con oxi/hidróxidos/sulfatos de hierro. Estos niveles suelen aparecer intercalados con niveles arenosos decimétricos y presentan una estratificación tabular grosera. Los cementos ferruginosos presentan tonalidades rojizas y amarillentas, así como patinas de color oscuro recubriendo los cementos rojos (Fig. 1). La caracterización mineralógica de la matriz y los cementos rojos de los niveles de terrazas inferiores del afloramiento Cp28 (Cp28-13, Cp28-11, Cp28-10, Cp28-9) muestra que estos se componen principalmente de Qtz (cuarzo), Ms (mica blanca) y goethita (Gt). En los niveles de terrazas del sector intermedio del afloramiento (Cp28-8, Cp28-7, Cp28-6) la matriz y los cementos rojizos se componen de Qtz, Ms, Gt y Hm (hematita). Por su parte, los niveles de terrazas superiores (Cp28-3, Cp28-1) presentan una mineralogía similar a los niveles intermedios, con la particularidad que la muestra Cp28-1 presenta Hm, como única fase de hierro. Los niveles con cemento amarillo (Cp28-8, Cp28-3) están compuestos por Jr, (jarosita) que junto a Qtz y Ms constituyen la matriz. La muestra Cp28-8 presenta a las tres fases de hierro reconocidas: Gt, Hm y Jr en el mismo nivel. Los niveles analizados en la cuenca media del río Amarillo pertenecientes al afloramiento Cp18, muestran un dominio de los cementos de color rojo. Tanto los niveles de terrazas inferiores (Cp18-4), intermedios (Cp18-3) y superiores (Cp18-2 y Cp18-1) están compuestos por Qtz, Ms y Gt. Sólo en una muestra de los niveles de terrazas superiores (Cp18-1) también se reconoció Hm. La semicuantificación realizada en el Cp28, determinó que dentro de las fases detríticas hay un dominio de Qtz y Ms, mientras que en las fases de hierro las proporciones de Gt y Hm varían a lo largo de todos los niveles. En los niveles con cementos rojos de la parte inferior no se identificó Hm, el Qtz presenta un valores entre 11 y 16%, la Ms entre 73 y 83% y la Gt entre 4 y 6 %. Los niveles de terrazas rojas del sector intermedio tienen entre 12% a 17% de Qtz, entre 60% a 76% de Ms, mientras que la Gt varía entre 3% a 8% y la Hm entre 4% a 6%. En el nivel de terraza roja superior hay un 37% de Qtz, un 37% de Ms, un 20% de Kfs (feldespato), 4% de Kln (caolinita) y 1% de Hm; no se identificó Gt. En los niveles con cementos amarillos la Jr está presente como mineral cementante en alta proporciones, 18% y 17% (muestra Cp28-8 y Cp28-3, respectivamente). Por su parte, el cemento de color negro (muestra Cp28-2) tiene elevadas proporciones de Gt y Hm, con un 44% y 34% respectivamente (tabla 1). En cuanto al

Cp18, se determinó un dominio de Qtz y Ms en las fases detríticas mientras que la Gt domina en las fases de hierro, acompañada con muy bajas proporciones de Hm en los niveles de terrazas superiores. Los cementos presentan entre 22 y 40% de Qtz, 55 y 76% de Ms y 1 y 4% de Gt; la Hm sólo se identificó en la terraza superior (1%; tabla 1). En relación a las determinaciones de tamaño de dominios cristalinos realizadas con el software Pro Fit para el afloramiento Cp28, estas mostraron en el nivel de terraza inferior (Cp28-13) un valor de 58,99 nm para la Gt. Los niveles de terrazas de la parte media del afloramiento (Cp28-8, Cp28-7 y Cp28-6), presentaron tamaños de 17,96 nm, 14,70 nm y 44,90 nm para la Gt respectivamente; de 48,04 nm, 20,31 nm y 23,85 nm para la Hm, respectivamente y, en una de las muestras (Cp28-8), la Jr presentó un valor de 71,35 nm. Los niveles de terrazas superiores (Cp28-3, Cp28-2 y Cp28-1) presentan un valor de cristalita de 11,08 nm para la Gt (Cp28-2); de 30,53 nm para la Hm (Cp28-2) y de 72,55 nm (Cp28-3) para la Jr. Para el afloramiento Cp18 se obtuvieron valores de 25,26 nm para la Gt en la muestra Cp18-2; y de 16,17 nm y de 27,08 nm para la Gt y Hm en la muestra Cp18-1, ambas muestras de niveles de terrazas superiores.

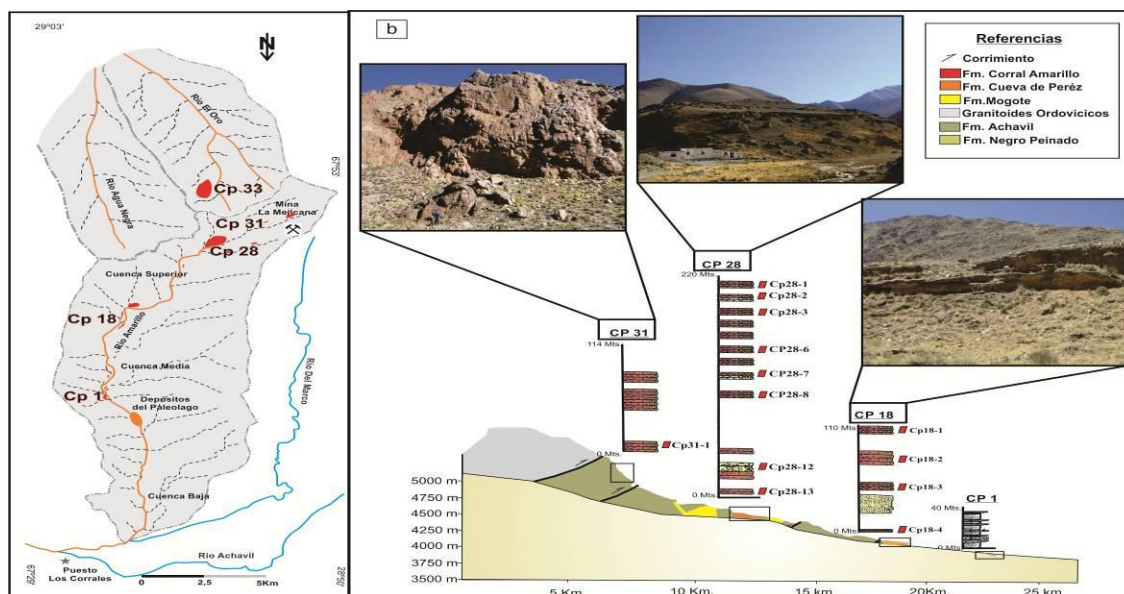


Figura 1. a) Cuenca del Río Amarillo en la Sierra de Famatina y ubicación de los afloramientos de los niveles aterrazados de la Fm. Cueva de Pérez b) Perfil del río Amarillo, con la ubicación de las columnas estratigráficas de los afloramientos estudiados, muestras analizadas y fotografías de los mismos.

Tabla 1. Semicuantificación de las fases minerales presentes

Muestra	Cuarzo	Mica blanca	Goethita	Hematita	Jarosita	Caolinita	Feldespato
Cp18-1	78	18	1	1		2	
Cp18-2	52	39	8				
Cp18-3	49	31	20				
Cp18-4	27	37	36				
Cp28-1	61	22		6		4	8
Cp28-2	3		55	42			
Cp28-3	28	11			61		
Cp28-6	49	18	7	27			
Cp28-7	49	18	16	15		1	
Cp28-8	10	2	33	8	42	4	
Cp28-9	85	14	1				
Cp28-13	64	18	16			2	

Discusión y consideraciones finales

Las diferentes proporciones de Gt, Hm y Jr (+ fases siliciclásticas), que conforman los cementos de los niveles aterrazados estudiados, permiten relacionar su formación con diferentes procesos de precipitación mineral en un sistema de drenaje ácido. La Gt es un mineral que aparece en general como producto intermedio de la disolución/recristalización de



minerales precursores como schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Acero et al., 2006). En el caso de las muestras estudiadas, la presencia de Jr estaría evidenciando aguas ácidas sulfatadas similares a las que hoy se presentan en la cuenca alta del río Amarillo; pudiéndose tratar de Jr precipitada directamente o transformada a partir de schwertmannita precursora, por lo que procesos incipientes de generación de Gt y Hm a partir de ferrihidrita pueden ser descartados. La Hm puede ser generada por transformación diagenética de Gt (proceso que conlleva de cientos a miles de años). Durante la diagénesis en condiciones deshidratadas la alteración de Gt a Hm, más estable, ocurre a temperaturas $>200^\circ\text{C}$, mientras que la presencia de agua permite que la transformación tenga lugar a temperaturas menores (Cornell y Schwertmann, 1996). En el caso de los cementos de Cueva de Pérez, la ocurrencia de los conglomerados como niveles tabulares aterrazados es compatible con procesos diagenéticos tempranos y someros, por lo que las secuencias no habrían sido expuestas a temperaturas superiores a los 50°C . Asimismo, no se observa una distribución de las proporciones relativas Gt/Hm que permita interpretar un incremento de esta última con la profundidad. Otros factores que promueven la deshidroxilación de la Gt y su consecuente transformación a Hm son el incremento de los defectos estructurales y/o una disminución del tamaño del cristal (Pérez-López et al., 2011). Tamaños de grano pequeños presentan extensas áreas superficiales y, en consecuencia, mayor energía de superficie por unidad de volumen, lo que incrementa su solubilidad y disminuye su estabilidad. En el caso de los cementos estudiados para la Formación Cueva de Pérez, éste parece ser el principal factor condicionante en la transformación de los oxi/hidróxidos. Los tamaños de dominio cristalino estimados para la Gt se encuentran dentro del rango de Gts bien cristalizadas (Wolska y Schwertmann, 1989), posiblemente con una cinética de transformación lenta y por lo tanto preservados, mientras que la Hm presente sería el producto de la transformación de granos de Gt de menor tamaño.

Bibliografía

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C. y Nieto, J.M.**, 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130–4139.
- Cornell, R.M. y Schwertmann, U.**, 1996. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH, Weinheim and New York. ISBN: 3-527-28576-8, 573.
- Marcos, O.R. y Zanettini, J.C.**, 1982. Geología y exploración del Proyecto Nevados del Famatina. Servicio Geológico, Secretaría de Minería de la Nación, Informe Inédito, 325 p. Buenos Aires.
- Pérez López, R., Asta, M.P., Román Ross, G., Nieto, J.M., Ayora, C. y Tucoulou, R.**, 2011. Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chemical Geology*, 280, 336–343.
- Wolska, E. y Schwertmann, U.**, 1989. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Crystallographie*, 189, 69–75.