

392



MARCA REGISTRADA

La Asociación avicálcita, smithsonita, hi-
drozincita y hemimorfita de la manifestación
"El Solavito", provincia de La Rioja
por: Lic. Norma Pezzutti - Hilka K. de Brodtkorb

1975

N.

LA ASOCIACION AURICALCITA, SMITHSONITA, HIDROZINCITA Y HEMIMORFITA
DE LA MANIFESTACION EL LLANITO, PROV. DE LA RIOJA.

por

Norma Pezzutti y Milka K. de Brodtkorb

Servicio Nacional Minero Geológico.

1975

RESUMEN

Se estudiaron los minerales secundarios de muestras recolectadas en la manifestación El Llanito, prov. de La Rioja. Los mismos constituyen el cemento de una brecha cuartaria. El mineral primario del cual se originaron fue blenda proveniente de un banco mineralizado de la Formación San Juan.

Se determinaron: smithsonita, hemimorfita, hidrocincita y auricalcita. Durante la explotación de este depósito se denominó hidrocincita a todo el conjunto de los minerales de mena, sin diferenciar otras especies.

Se da a conocer los hábitos, las propiedades físicas y ópticas, los diagramas de Rayos X y la paragénesis. Cabe señalar que la auricalcita es mencionada por primera vez en la República Argentina.

ABSTRACT

The secondary minerals from samples collected from the El Llanito occurrence, province of La Rioja, were studied. The former represent the cement of a quaternary breccia. The primary mineral from which they derive is sphalerite found in a mineralized strata of the San Juan Formation.

Smithsonite, hemimorfite, hydrozincite and auricalcite were recognized. During the mining of this deposit all ore minerals were called hydrozincite and other species were not differentiated.

The habit, physical and optical properties, X-ray diagrams and paragenesis of the minerals are described. It is the first mention of auricalcite in Argentina.

GENERALIDADES

Los autores del presente trabajo se dedicaron al reconocimiento de los minerales presentes en la manifestación El Llanito, continuando así con el estudio de las especies secundarias de nuestros yacimientos, aun tan poco conocidas y estudiadas.

Bajo la denominación de El Llanito se designa a un depósito formado por una brecha cementada parcialmente por minerales secundarios de zinc, el cual fue objeto de explotación debido a su alto contenido en ese elemento. Se encuentra localizado a unos 5 km al N del yacimiento La Helvecia, prov. de La Rioja.

En la zona afloran potentes bancos de calizas de la Formación San Juan, localmente dolomitizados y silicificados, de edad ordovícica, cuyo rumbo es en general N-S, y su inclinación varía entre 30° y 40° al W. El depósito está constituido por una brecha cuartaria producida por una avalancha de rocas de la mencionada Formación San Juan. Presenta evidencias de flujo que han permitido vencer contra la gravedad obstáculos preexistentes (fig.1), lo cual es observable en las fotografías aéreas (com. verbal V. Ramos).

La caliza de la Formación San Juan presenta, a lo largo de su rumbo, numerosas manifestaciones de Pb-Zn y baritina, en una extensión aproximada de 70 km (Brodtkorb, 1973). Así lo hace también en el faldeo y en la cumbre del cerro situado al E de la brecha mineralizada, de donde provienen los bloques.

La brecha está compuesta por bloques angulosos, no seleccionados y de tamaños que varían entre clastos de pocos cm hasta 0,50 m de diámetro.

La mineralización primaria observada en el faldeo mencionado, como así también en los bloques de la brecha, estudiada macro y microscópicamente está formada por: blenda, galena, baritina, y en menor cantidad pirita, calcopirita y oro. La secundaria se compone de smithsonita, hidrozincita, hemimorfita y auricalcita. Se trata pues de un depósito de minerales secundarios de zinc, donde el mineral primario se sitúa en zonas más elevadas y las sales provenientes de su disolución se han depositado en la trampa constituida por la acumulación de bloques.

A diferencia del aspecto general de la zona de oxidación-alteración de la mina La Helvecia cuya paragenesis y meteorización son semejantes, y en la que predominan los colores amarillentos, pardos y grises sobre los blancos, en la manifestación El Llenito, los minerales secundarios de zinc, es decir, el cemento de la brecha, son predominantemente blancos.

Los antiguos mineros denominaron "calaminas" en forma global a los minerales secundarios de zinc. Estos fueron y siguen siendo en algunos lugares del mundo, importantes menas.

MINERALOGIA

En este estudio se procedió a la separación de los diferentes minerales para su posterior reconocimiento por métodos ópticos y roentgenográficos.

Sister (1960) menciona que la brecha está cementada por un mineral "blanco, amorfo, compacto" que contiene un alto porcentaje de óxido de zinc y lo clasifica como hidrozincita. Dicha denominación surgió en base a análisis químicos, como lo manifestara verbalmente a los autores (1973).

Al visitar el depósito se observaron diversos minerales blancos. Una vez determinados en el laboratorio se comprobó la presencia de un mineral blanco, compacto, de grano muy fino, que se identificó como smithsonita, otro blanco, terroso, friable, como hidrozincita, y luego en orden de abundancia, un mineral transparente bien cristalizado, hemimorfita, y rosetas e incrustaciones de color verde turquesa que correspondían a auricalcita. La "limonita" es escasa.

Cual fué y cual es el mineral predominante de este depósito no se puede asegurar dada la semejanza a simple vista de los dos minerales predominantes, es decir smithsonita e hidrozincita.

A continuación se describirán propiedades y características de cada especie y en forma más exhaustiva las de auricalcita por ser ésta un mineral poco conocido y el primer hallazgo en la Rep. Argentina.

Auricalcita $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$

Se presenta como cristales aciculares de hasta 4 mm de largo, menos comúnmente tabulares, formando rosetas e incrustaciones plumosas. El color en la muestra de mano es verde claro a verde turquesa.

Los índices de refracción y ángulo $2V$, comparados con los obtenidos por Shimazaki (1957), son los siguientes:

El Llanito Rep. Argentina	Ruth, Nevada U.S.A.	White Pine, Arizona U.S.A.
= 1,650	1,659	1,656
= 1,751	1,742	1,748
= 0,101	0,083	0,092
$2V = (+) 38 \pm 2^\circ$	$(-) 30-40^\circ$	$(-) 36-44^\circ$

El pleocroísmo varía entre λ =incoloro y λ =verde pálido a verde azulado pálido. Shimazaki (1957) comenta que la medición del ángulo $2V$ es dificultosa, tanto en las preparaciones hechas con bálsamo de Canadá como así también en otros montajes. En la auricalcita de El Llanito no fue problemática la obtención del ángulo $2V$, posiblemente debido al buen desarrollo de sus cristales; el signo óptico es negativo. El clivaje es paralelo a la elongación de los cristales, (figura 3).

El sistema cristalino ha sido descrito por varios investigadores como triclinico, monoclinico o rómbico. Del estudio de tres muestras realizado por Shimazaki (op. cit.) se comprobó que pertenece al sistema rómbico (Clase Pmm). La auricalcita de El Llanito corresponde también al sistema rómbico y su 2λ es de 0° (en contados casos llega a 5°).

A pesar que la auricalcita $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$ y la hidrosincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ poseen zinc como cation predominante y su fórmula química es similar, no forman una serie isomorfa. Ambas son cristalográficas y mineralógicamente diferentes, y mientras que la auricalcita puede contener cierta cantidad de cobre, la hidrosincita solo puede tener trazas de él. Leuro (en Shimazaki, 1957) clasifica la auricalcita de acuerdo a su composición química en cuatro grupos y menciona que la relación $Cu:Zn$ corresponde a 1:3; 2:5; 2:3 y 3:4. En nuestro caso, el análisis químico * arrojó valores de $CuO = 20,65\%$ y $ZnO = 54,46\%$, su relación es de 1:2,63, por lo tanto se ubica en el grupo II de Leuro.

La identificación roentgenográfica fue comparada con los dos especímenes pertenecientes al fichero ASTM. La ficha 9-492 con material de Franklin, New Jersey, presenta

* Análisis químico realizado por el Geol. N. Hiller al cual se agradece muy especialmente.

pocas líneas, y la primera y más intensa corresponde a 3,70; la 17-743 de la localidad de Mapimi, Durango, México, muestra un espaciado formado por numerosas líneas, siendo la más intensa de 6,77. La suricalcita de El Llanito se parece a esta última. En el cuadro I se dan las líneas más intensas.

Smithsonita $ZnCO_3$

La smithsonita es terrosa, compacta y de color blanco. Raramente se encuentra cristalizada en grano fino recubriendo como pátina a la variedad terrosa, siendo entonces de un color blanco ligeramente azulado.

Al microscopio se observa que es microcristalina y solo en los granos más grandes se pudo medir el índice de refracción $n_g = 1,655$. Su color varía entre incoloro a ligeramente castaño.

Cristaliza en el sistema hexagonal. El diagrama de rayos X coincide con la ficha 8-449 del ASTM de la localidad de Broken Hill, Rhodesia (cuadro I).

Hidrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

La hidrozincita de esta manifestación es terrosa, friable y untuosa al tacto. Su color al igual que el de la smithsonita es blanco. Con luz ultravioleta fluoresce con un color azul violeta claro.

Vista al microscopio su tamaño de grano es aún inferior a la de la smithsonita microcristalina, no pudiéndose determinar ninguna propiedad óptica.

Cristaliza en el sistema monoclinico. En el fichero del ASTM figuran la ficha 14-256 perteneciente a una muestra de Constantine, Algeria y la 19-1458 de Goodsprings, Nevada. No presentan variaciones apreciables, excepto mayor cantidad de líneas débiles en la segunda. El diagrama de nuestro material se parece al de Algeria (cuadro I).

Hemimorfita. $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$

En este yacimiento se la encuentra en forma cristalina, en individuos pequeños, de hasta 2 mm, incoloros, implantados y con desarrollo manifiestamente hemimórfico.

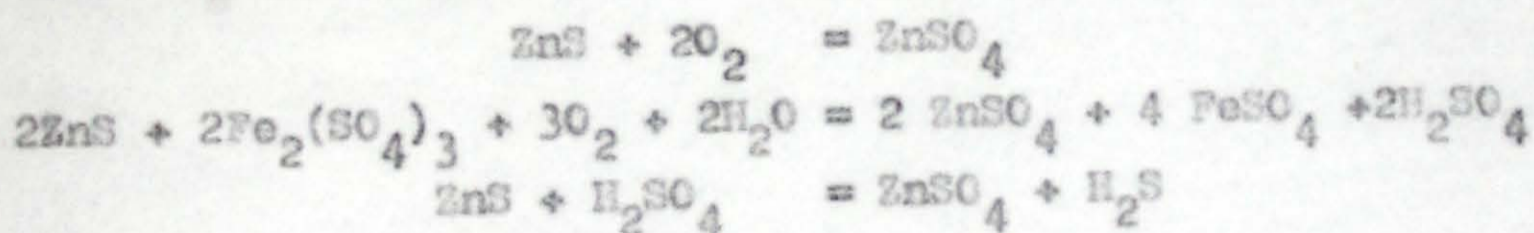
Microscópicamente es incolora y sus índices de refracción son $n_x = 1,611$ y $n_y = 1,632$, siendo $n_z = 1,621$. El ángulo $2V_{(+)} = 42^\circ \pm 2^\circ$. La elongación es positiva y la extinción recta.

Cristaliza en el sistema rómbico. El diagrama de rayos X concuerda con el de la ficha 5-0555 del ASTM, que corresponde a la localidad de Sterling Hill, New Jersey, Cuadro I).

PROCESOS EN LA ZONA DE OXIDACION

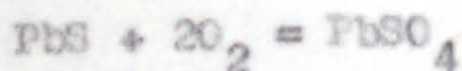
La mena primaria que originó los minerales oxidados (sales) está formada por galena, blenda, pirita y en menor proporción calcopirita. Mencionaremos su comportamiento general en ambiente de meteorización, para interpretar la formación de los minerales secundarios de la manifestación El Llano.

En las condiciones reinantes en la zona de oxidación, la blenda corresponde a los sulfuros más fácilmente oxidables y consecuentemente el Zn es el primer elemento que se disuelve y uno de los más móviles. Especialmente rápida es la oxidación y puesta en solución cuando está en contacto con otros sulfuros. Su clivaje, según el rombododecaedro, es utilizado para la penetración de la oxidación. Los agentes de oxidación y solubilización más importantes de la blenda son el agua portadora de oxígeno, sulfato férrico, ácido sulfúrico (estos dos procedentes de la oxidación de la pirita) que reaccionan con la blenda según las siguientes ecuaciones (Smirnov, 1954):

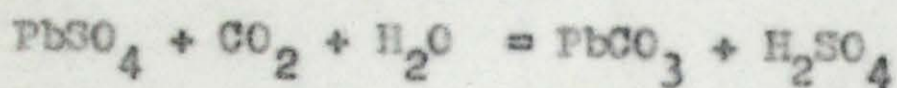


El sulfato de zinc es muy soluble y como resultado, el contenido de zinc de la mayoría de las menas oxidadas es dispersado en el sistema de aguas circulantes. Pero en ambiente de calizas y en climas áridos o semiáridos el zinc es retenido en la zona de oxidación como smithsonita, hidrozincita, hemimorfita y otros carbonatos y silicatos menos comunes.

La oxidación de la galena se efectúa según la fórmula:

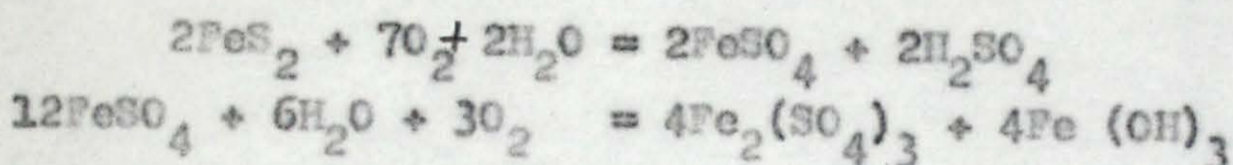


Al comienzo es rápida como así también el reemplazo de la galena por la anglesita. Esta última es inestable con la presencia de CO_2 y es reemplazada por cerusita. Esta reacción es especialmente activa en ambiente de calizas:

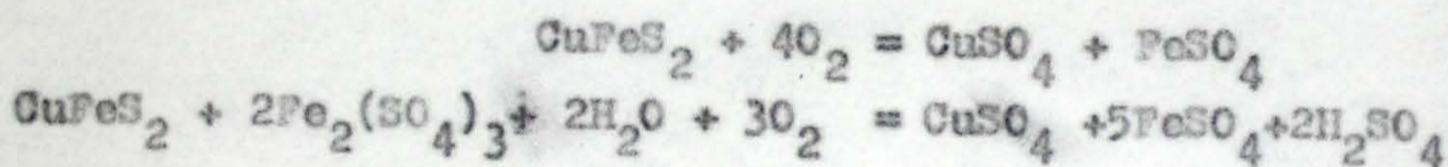


La cerusita es muy estable, frenando el proceso de oxidación de la galena.

En la zona de meteorización la pirita se altera (simplificando procesos) básicamente en:

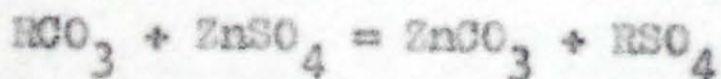


La alteración de la calcopirita puede realizarse según las reacciones:

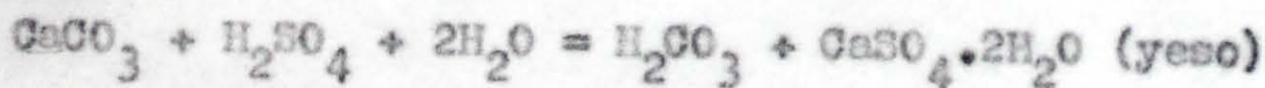


Consecuentemente:

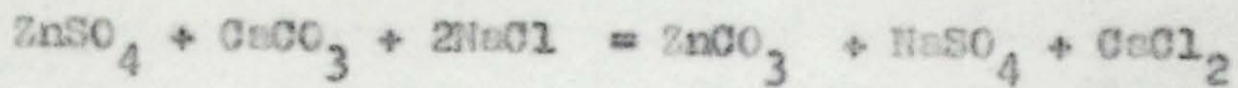
La formación de la smithsonita se debe en particular a la reacción en la cual la solución de sulfato de zinc, al percolar las calizas y dolomías reacciona según la fórmula:



Según algunos autores (en Smirnov 1954), que realizaron experimentos de laboratorio, el proceso podría ser más complejo:



El yeso recubría a la calcita frenando el proceso de formación de smithsonita. Al agregar pequeñas dosis de NaCl (por otra parte presentes en cualquier sedimento marino), en vez de yeso se formaba CaCl_2 soluble, resultando la siguiente ecuación:



Dado que hay varios ponderables, como ser, la variabilidad de la composición química de las calizas y del agua circulante en general y en especial en un lugar dado, habría más de una posibilidad de formación de la smithsonita.

La hidrozincita sería según Randoehr y Strunz (1967) un producto de alteración de la smithsonita. Según Palache et al (1951) se la encuentra como producto de alteración de blenda, hemimorfita y smithsonita.

La hemimorfita se forma generalmente (según Smirnov, 1954) por la disolución de smithsonita en presencia de aguas portadoras de SiO_2 y su posterior precipitación en espacios abiertos, siendo raros los reemplazos directos.

La suricalcita (Según Smirnov, 1954) se forma por la reacción de smithsonita con soluciones cupríferas.

De esta manera queda expuesta la interpretación de la formación de los cuatro minerales presentes en la manifestación El Llanito.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Brodtkorb, M. K. de y A. Brodtkorb, 1973. Consideraciones sobre la génesis sedimentaria-ingenética de la mineralización de Pb-Zn y baritina del yacimiento "La Helvecia" y áreas vecinas, prov. de La Rioja. Rev. Asoc. Geol. Arg. XXVIII N° 2.
- Jambor, J. L. y G. Pouliot, 1965. X-ray crystallography of aurichalcite and hydrozincite. Can. Min. Vol. 8
- Palache, Ch., Berman y C. Frondel, 1951. The System of Mineralogy. Volumen II John Wiley and Sons.
- Ramdohr, P. y H. Strunz, 1967. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Sister, R., 1960. Estudio geológico económico de la mina La Helvecia, Dpto. Gral. Belgrano, prov. de La Rioja. Anales D.N.G. y M., T. XII. Bs. As.
- Smirnov, S. S., 1954. Die Oxydationszone der sulfidischen Lagerstätten. Akademie Verlag Berlin.
- Shimazaki, Y., 1957. Mineralogy of basic carbonate minerals of copper and zinc. Dissertation of Stanford University. EBUU.
- Winchell, A. y H. Winchell, 1967. Elementos of optical mineralogy. Part II: Descriptions of minerals. John Wiley and Sons.

MINISTERIO DE ECONOMIA Y TRABAJO
SECRETARÍA DE ESTADO DE ENERGÍA Y MINERÍA
SECRETARÍA DE MINERÍA Y COMBUSTIBLES
INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGÍA Y MINERÍA

C U A D R O I

Cuadro comparativo de las líneas más intensas y determinativas de los espaciados de rayos X.

Auricalcita

Franklin, New Jersey	—	3,70(100)	3,24(15)	2,89(10)	—	2,71(50)	2,61(100)	1,82(25)	1,65(20)	1,60(25)
Durango, Mexico	6,78(100)	3,68(70)	3,25(30)	2,89(40)	2,81(30)	2,72(40)	2,61(80)	1,82(40)	1,65(40)	1,60(20)
El Llanito, Argentina	6,77(mf)	3,68(f)	3,25(m)	2,89(m)	2,81(m)	2,72(m)	2,60(f)	1,82(m)	1,65(m)	1,60(m)

Smithsonita

Broken Hill, Rhodesia	3,55(49)	2,75(100)	2,32(25)	2,11(18)	1,94(26)	1,70(44)
El Llanito, Argentina	3,55(f)	2,75(mf)	2,32(m)	2,11(m)	1,94(m)	1,70(f)

Hidrozinca

Goodsprings, Nevada	6,77(100)	3,99(20)	3,66(40)	3,14(50)	2,72(60)	2,48(70)	1,68(40)
Constantine, Algeria	6,66(100)	4,00(40)	3,65(40)	3,14(50)	2,72(70)	2,47(40)	1,68(50)
El Llanito, Argentina	6,70(mf)	4,00(d)	3,65(m)	3,14(m)	2,72(f)	2,47(f)	1,68(m)

Hemimorfita

Sterling Hill, New Jersey	6,60(86)	5,36(55)	4,62(41)	4,18(38)	3,29(73)	3,28(75)	3,10(100)	2,92(40)	2,55(51)	2,40(54)
El Llanito, Argentina	6,60(f)	5,35(m)	4,62(m)	4,18(m)	3,29(f)	—	3,10(mf)	2,92(m)	2,55(m)	2,40(m)

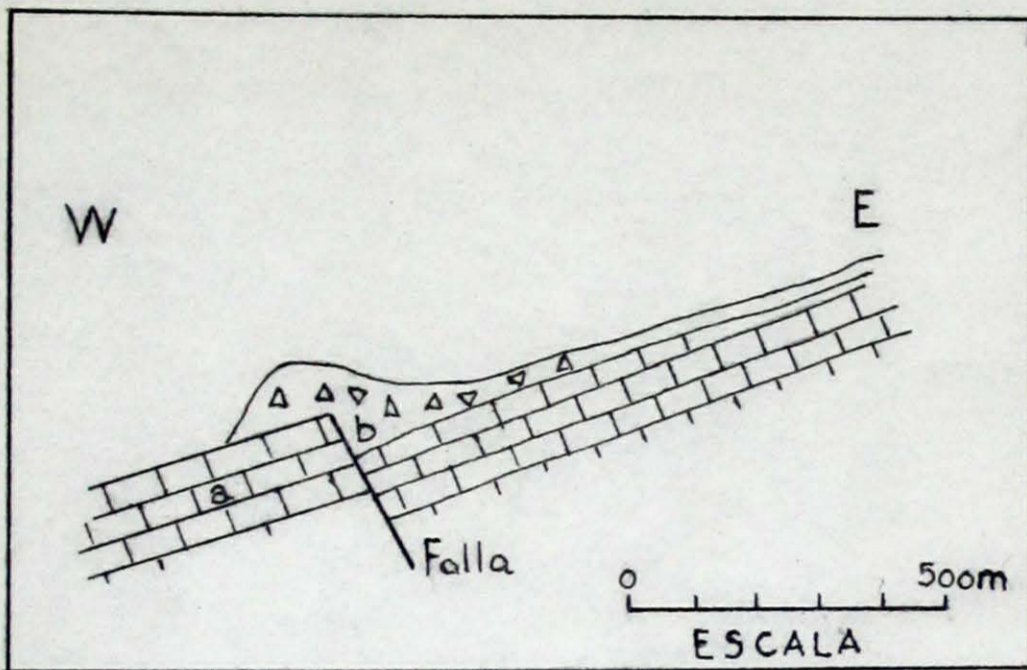


fig.1 Esquema de la brecha mineralizada de la manifestación El Llanito.

a=caliza

b=brecha



Fig. 2 X 15

Nodos de auricolita vistos
con lupa binocular.



Fig. 3 X 180. Nicolas paralelos

crystal de auricolita.