

## ESTUDIO MINERALOGICO DE UNA CEOLITA DE VALCHETA

(PROVINCIA DE RIO NEGRO, REP. ARGENTINA)

POR CESAR R. CORTELEZZI <sup>1</sup>

### ABSTRACT

Through optical, X-ray diffraction, DTA and infrared spectrography methods, a zeolite sample, associated with fluorite veins from Valcheta, Río Negro (Argentina) has been analyzed. In spite of a marked difference in d-spacings of powder diagrams as compared with ASTM standards, and a greater contents in CaO, it is concluded that the species is stilbite, partly altered into beydellite.

El material objeto de este trabajo fue obtenido durante una visita realizada a la mina San Martín, en Valcheta (Río Negro), explotada para la extracción de fluorita por la Cía. Minera Aluminé.

Según Croce (1952) existen dos tipos de filones de fluorita en la zona de Valcheta: aquellos que encajan directamente en la roca granítica y los que aparecen entre las pizarras y esquistos precámbricos vecinos. Las vetas estudiadas corresponden al primer tipo, presentándose asociadas a venas más finas, de forma irregular, rellenas por un mineral de color rosado intenso, que corresponde a la ceolita en estudio. Estas venas rellenas por ceolita son posteriores a las de fluorita, ya que las atraviesan irregularmente, formando un sistema ramificado; en algunos sectores presentan ensanchamientos que permiten una mayor concentración del mineral.

La fotografía muestra la disposición de una vena de ceolita y su relación con la fluorita.

La ceolita se presenta con hábito fibroso, en partes con disposición

<sup>1</sup> Profesor Adjunto de Mineralogía y Petrografía I.

radiada; los cristales se disponen perpendicularmente a las paredes de las venas, como puede apreciarse en la fotografía mencionada. El tamaño de los mismos es muy variable, alcanzando hasta 1 cm de longitud. Es frecuente observar cristales maclados según (001), formando maclas de interpenetración.

El color del mineral es homogéneo, rosado intenso, el cual se mantiene aun en los fragmentos pequeños obtenidos para el estudio de sus propiedades ópticas; el brillo es vítreo a perlado.



La densidad se determinó mediante el método del picnómetro y su valor es de 2,13, tomado como promedio de varias determinaciones de distintos cristales.

#### PROPIEDADES OPTICAS

Las propiedades ópticas no difieren fundamentalmente de las consignadas por Deer, Howie y Zussman (1963). Los índices de refracción fueron determinados mediante el método de inversión, con una serie de líquidos con intervalos de 0,001, obteniéndose los siguientes valores:  $n_{\alpha}$  1,486,  $n_{\beta}$  1,490,  $n_{\gamma}$  1,495. El mineral es biáxico negativo; el ángulo  $2V_x$ , determinado mediante la platina universal, a grano suelto, dio un valor promedio de  $48^{\circ}$ . La elongación de los cristales es negativa y el ángulo de extinción máximo  $\alpha : c$  es de  $5^{\circ}$ .

A pesar de la coloración marcada de los cristales, como ya se ha dicho en tonos rosados, no presentan pleocroísmo. Es frecuente observar inclusiones muy pequeñas de color negro a rojizo, dispuestas a lo largo de los planos de clivaje, que podrían ser de óxido de hierro.

ANÁLISIS ROENTGENOGRAFICO

Los diagramas de rayos X se realizaron mediante un equipo Philips de 1 Kv, que posee el LEMIT; las técnicas empleadas fueron la de Debye-Scherrer, utilizándose para tal fin una cámara de 114,6 mm de diámetro y difracción en el goniómetro; en todos los casos se utilizó radiación de Cu. a 40 Kv y 18 Ma. (1,541 Å).

TABLA 1  
Diagrama de polvo, obtenido con cámara de 114,6 mm

1		2		1		2	
d	I	d	I	d	I	d	I
9,07	90	9,1	90	2,24	20		
6,82	20			2,21	20		
5,45	30	5,4	20	2,07	20		
4,67	80	4,68	70	2,03	30	2,04	20
4,49	20			1,97	20		
4,28	60	4,30	30	1,90	20		
4,08	100	4,08	100	1,83	10	1,83	10
3,74	50	3,74	40	1,81	10		
3,50	20			1,78	20	1,78	10
3,40	60	3,41	50	1,70	20		
3,19	60	3,20	50	1,67	20		
3,10	20			1,64	20		
3,04	60	3,03	70	1,59	20	1,60	20
2,79	40	2,79	30	1,55	20	1,56	20
2,71	40			1,44	15		
2,63	30			1,42	15		
2,58	30	2,59	20	1,36	15	1,35	10
2,49	20			1,33	15		
2,44	20			1,27	10		
2,36	20			1,24	10		
2,32	20			1,14	10	1,13	10
2,26	20	2,26	30				

1. Estilbita, Valcheta, Río Negro.

2. Estilbita Herval, Santa Catalina. Brasil. Mason y Greenberg (1954).

Las intensidades son apreciadas.

La comparación de los 2 diagramas muestra una serie de analogías entre ellos, pero al mismo tiempo diferencias que hacen suponer una mezcla de dos minerales. La identificación de estilbita se basa en las líneas 4,08, 9,07, 3,03 y 2,26 Å, en intensidad decreciente. Pero aparecen luego líneas difíciles de obtener en otras ceolitas. La heulandita es la más semejante, pero comparando con el diagrama de Mumpton (1960), notamos la ausencia en el correspondiente a la muestra de Valcheta, de las líneas 7.94, I, 20; 3.89, I 30 y 2.97, I 40. Con clinoptilolita, las diferencias son más marcadas. Llama la atención en el diagrama I las numerosas líneas presentes, no consignadas para estilbita.

Con el fin de obtener mayor información y aclarar la posibilidad de mezcla, se realizó un difractograma de muestra no orientada con factor de escala 64. En este caso se ha comprobado la aparición de nuevas líneas: 15,37, 5,32, 4,58, 3,01, de intensidades 10, 10, 15 y 10 respectivamente. La muestra glicolada dio un diagrama similar, a excepción de la línea 15,37, que se desplazó a 17, Å. Esta misma muestra, sometida a un calentamiento de 60° C durante 12 hs, fue nuevamente analizada, observándose otro desplazamiento de la línea de 17,2 a 14,0 Å. Posteriormente se elevó a 1.000° C la temperatura, manteniéndose en estas condiciones la muestra durante 1 hora y se realizó un nuevo diagrama. En este caso aparecieron las líneas muy débiles 4,26 y 3,34, correspondientes a cuarzo, y las 4,12 y 3,15 no identificadas.

El producto obtenido después de la calcinación fue observado al microscopio, comprobándose la presencia de un material isótropo de I.R. 1,510 y otro anisótropo de I.R. 1,536 - 1,544.

Como resultado del tratamiento de la muestra original por glicolado y calentamiento, vemos que existe una expansión marcada del espaciado primitivo de 15,37 Å y una contracción del mismo; solamente consignada para los minerales del grupo de las arcillas. Dentro de ellas la más próxima por sus espaciados sería beidellita, aunque faltan muchas líneas con respecto al diagrama patrón ASTM y las intensidades no coinciden. Existe la cita de alteración de estilbita en beidellita, Shanon (1925), pero en la referencia no se consignan los datos roentnográficos.

Considerando los productos de la calcinación, vemos que en parte concuerdan con los consignados por Mason y Greenberg (*ob. cit.*), un producto vítreo de I.R. mayor que estilbita y la aparición de una débil línea de 4,1 Å, encontrándose además cuarzo.

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

La posibilidad de mezcla de ceolitas nos indujo a utilizar los distintos métodos determinativos a fin de establecer con precisión las características del mineral estudiado, especialmente el análisis térmico diferencial, ya que las curvas que se obtienen por este método son características de cada especie de ceolita. Se han usado como patrones las curvas publicadas por Mason y Greenberg.

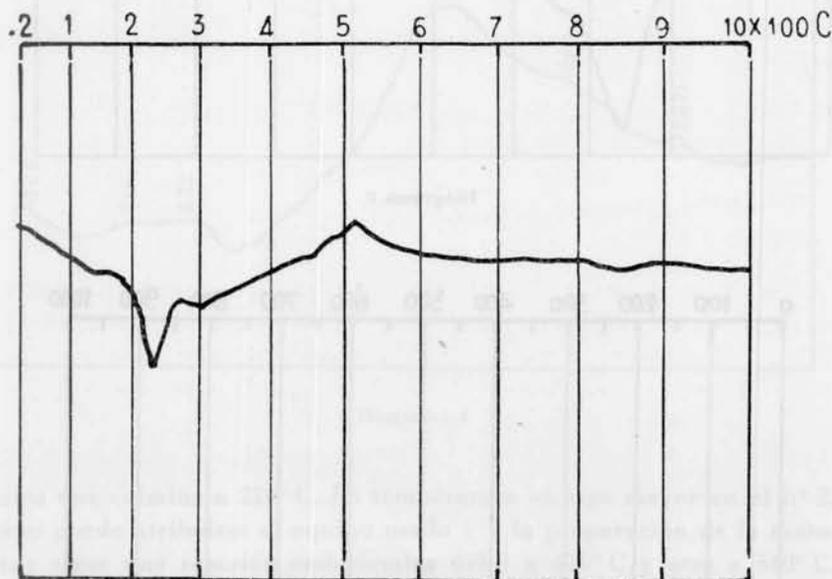


Diagrama 1

El termograma 1 corresponde a la muestra de Valcheta, realizado con el equipo Hartman & Braun, que posee el LEMIT. La velocidad de calentamiento fue de  $10^{\circ}$  C por minuto; se utilizó crisol de níquel y termocuplas de Pt-Pt Rh. La sensibilidad es de 1,8 microvoltios por milímetro.

El termograma 2 se realizó con el equipo Netzsch, que posee la Facultad de Química y Farmacia de la U. N. de La Plata y corresponde a un análisis de calorimetría diferencial térmica. Las condiciones en que se realizó fueron las siguientes: velocidad de calentamiento,  $10^{\circ}$  C por minuto; sensibilidad, 1/1; temperatura inicial del horno,  $110^{\circ}$  C; temperatura final,  $950^{\circ}$  C; material de referencia,  $Al_2O_3$ .

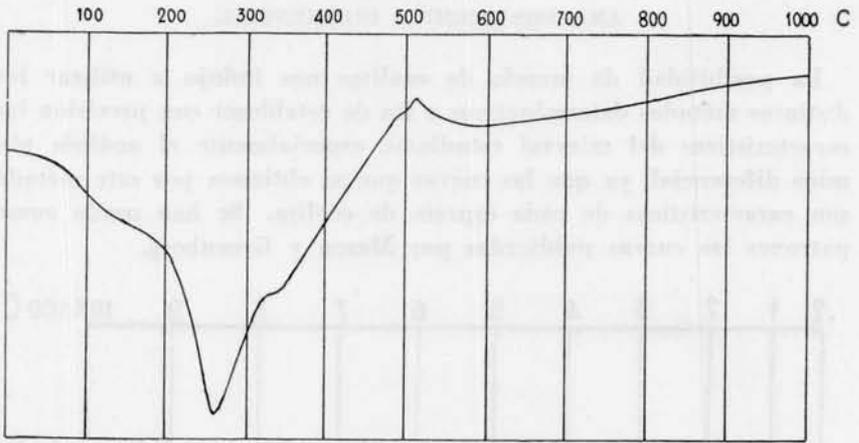


Diagrama 2

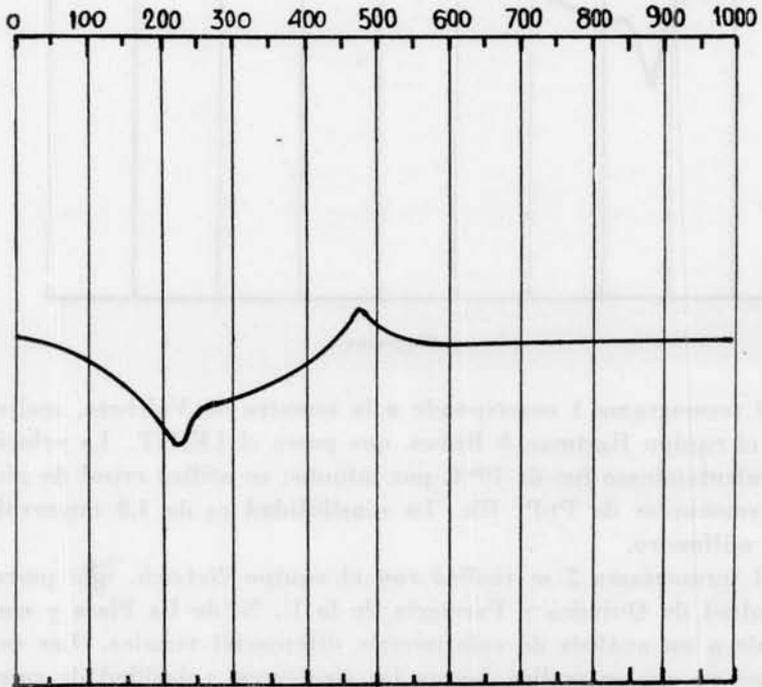


Diagrama 3

El diagrama 3 corresponde a estilbita de Herval, Santa Catalina, Brasil.

Puede observarse una gran coincidencia de los termogramas, especialmente de los 1 y 2; las curvas muestran na reacción endotér-

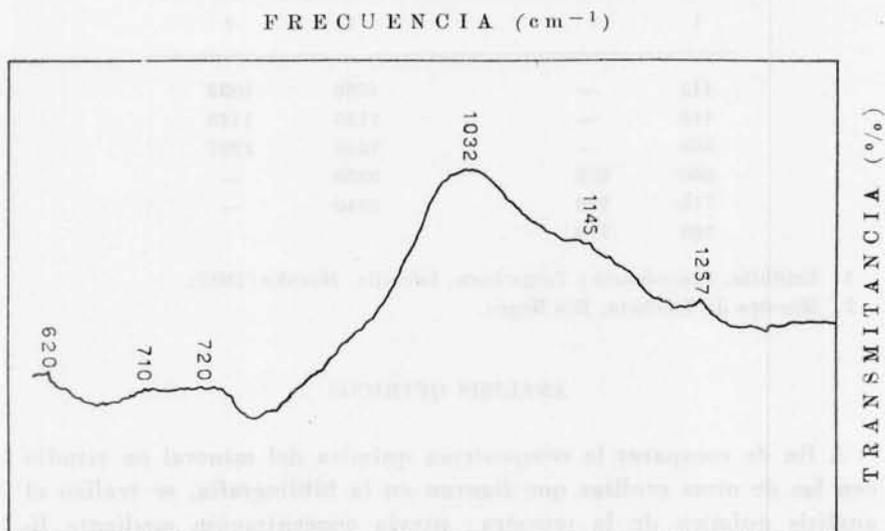


Diagrama 4

mica que culmina a 220° C. La temperatura es algo mayor en el n° 2, pero puede atribuirse al equipo usado y a la preparación de la muestra; sigue una reacción endotérmica débil a 475° C y otra a 510° C. Comparando los valores obtenidos con la curva patrón, se aprecia la coincidencia de los mismos, sólo que en la muestra de Valcheta aparece una segunda reacción exotérmica no homologable a la estilbita.

#### ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN DE INFRAROJO

El análisis se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer 221, que posee la Facultad de Química y Farmacia (U.N.L.P.), utilizándose prisma de cloruro de sodio y 0,5 mg de muestra en 300 mg de bromuro de potasio. El espectro obtenido 4, se comparó con el espectro patrón de estilbita que figura en Moenke (1962).

Se puede observar una gran similitud entre los valores de la muestra en estudio y los consignados para la curva patrón, Solamente el

correspondiente a 1.257 se desvía de los mismos y correspondería a otro mineral.

Número de ondas características (cm<sup>-1</sup>)

1	2	1	2
415	—	1030	1032
440	—	1145	1145
560	—	1645	1257
600	620	3250	—
710	710	3440	—
780	780		

1. Estilbita. Procedencia: Taigarhorn, Islandia. Moenke (1962).
2. Muestra de Valcheta, Río Negro.

ANÁLISIS QUÍMICOS

A fin de comparar la composición química del mineral en estudio con las de otras ceolitas que figuran en la bibliografía, se realizó el análisis químico de la muestra; previa concentración mediante líquidos pesados (bromoforno y benzol D: 2,30), para eliminar las posibles impurezas, especialmente de fluorita y cuarzo.

Los datos del análisis figuran en el cuadro adjunto, columna 1.

	1	2	3
SiO <sub>2</sub> .....	54,3	56,24	52,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14,0	17,16	17,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,2	—	—
MgO .....	0,5	0,4	—
CaO .....	12,5	8,56	7,76
SrO .....	tr.	—	—
Na <sub>2</sub> O .....	0,2	tr.	2,39
K <sub>2</sub> O .....	—	0,32	1,09
H <sub>2</sub> O .....	12,2	16,80	16,32
H <sub>2</sub> O— .....	1,4	0,96	2,08
Total .....	95,60	100,44	100,05

1. Muestra de Valcheta.
  2. Estilbita, en basalto vesicular, del Terciario, Ritter hot spring Grant County, Oregón.
  3. Estilbita, en gneiss, Pedemonte, Bellinzona, Tesina, Suiza.
- Los análisis 2 y 3 fueron tomados de Deer, Howie y Zussman.

Puede apreciarse que la muestra de Valcheta posee características similares e intermedias con los análisis de las 2 esilbitas tomadas como comparación. Llama la atención el alto contenido en Ca O, pero se explicaría por una saturación completa del mineral, ya que se encuentra en un ambiente rico en Ca. El 4,4 % que falta en el total del análisis se pierde entre 40 y 900° C, concordante con la reacción exotérmica indicada en los termogramas del D.T.A.

#### CONCLUSIONES

Como resultado de los estudios detallados expuestos en el presente trabajo se puede afirmar que el mineral estudiado corresponde a una *estilbita* rica en Ca; ligeramente alterada en un mineral del grupo de las montmorillonitas correspondiente a beidellita.

*Agradecimientos.* — Agradezco al Dr. Teodoro Krenkel y al Lic. E. Baran, de la Facultad de Química y Farmacia de la U.N.L.P. por la colaboración prestada en la realización del D.T.A. y espectrografía de infrarrojo, como así también por el asesoramiento respectivo. Debo agradecer en forma especial a mis colegas del L.E-MIT, quienes en sus distintas especialidades prestaron su más amplio apoyo para la realización de este trabajo.

La Plata, diciembre de 1965.

#### BIBLIOGRAFIA

1. CROCE, ROMEO. 1952. *Los afloramientos fluoritícos en las rocas cristalinas del bajo de Valcheta (Territorio de Río Negro)*. — Inst. Nac. Inv. C. Nat. Comunicaciones, Geol. I, N° 10. Buenos Aires.
2. DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. 1963. *Rock Forming Minerals*. Vol. IV. Longmans.
3. MASON, BRIAN, GREENBERG, S. 1954. *Zeolites and associated minerals from southern Brazil*. — Arkiv. Min. Geol., Vol. I, 519.
4. MOENKE, H. 1962. *Mineralspektren*. — Akademie-Verlag. Berlin.
5. SHANNON, E. V. 1925. *The so-called halloysite of Jones Falls, Maryland*. — Amer. Min., vol. 10, p. 159.