

COLEMANITA, $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,
DEL DISTRITO DE SIJES, SALTA, ARGENTINA

LORENZO FRANCISCO ARISTARAIN

RESUMEN

Para este estudio se utilizaron cristales idiomorfos de colemanita de la mina Monte Verde, del distrito de Sijes, Salta, Argentina.

El mineral es monoclinico, clase Prismática, grupo espacial $P 2_1/a$; $a = 8,732 \text{ \AA}$; $b = 11,258 \text{ \AA}$; $c = 6,101 \text{ \AA}$; $\beta = 110^\circ 08'$; $a : b : c = 0,7556 : 1 : 0,5419$, volumen de la celda $563,11 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, contenido de la celda $4 [\text{Ca B}_3 \text{O}_4 (\text{OH})_3 \text{H}_2\text{O}]$ o bien $2 (2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$.

Cristales transparentes, incoloros, con brillo vítreo muy intenso, idiomorfos, que miden de 4 a 5 mm. de longitud y 2 a 3 mm en sección transversal, seudoromboédricos muestran las formas $\{110\}$ y $\{301\}$ muy desarrolladas complementadas con $\{001\}$, $\{100\}$, $\{021\}$ y $\{121\}$; también presentan hábito prismático corto según $\{001\}$.

Los picos más intensos del diagrama de polvo con rayos X son en Å : 5,64 (100); 2,807 (68); 3,137 (54); 2,864 (32); 2,011 (31); 3,85 (26); 2,549 (26); 5,72 (21) y 4,00 (20).

Colemanita es biáxica (+), $X = b$, $Y \wedge c = -8^\circ$; $\alpha = 1,586$; $\beta = 1,592$; $\delta = 1,615 \pm 0,001$ (luz de Na); $2V = 57^\circ$, $r > v$ muy débil, clivajes $\{010\}$ y $\{001\}$ muy buenos, frágil, dureza 4 1/2, la densidad medida es 2,424 y la calculada 2,425 g cm^{-3} .

Un análisis químico da en peso: CaO 27,29%, B_2O_3 50,50%, H_2O 22,07%, total 99,86%. Se presentan datos de A.T.G., A.T.D. y de absorción infrarroja.

Palabras clave: Mineralogía - Boratos - Colemanita - Tincalayu

ABSTRACT

COLEMANITE, $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, FROM SIJES DISTRICT, SALTA, ARGENTINA. Idiomorphic crystals of colemantite from Monte Verde mine, Sijes district, Salta, Argentina, were used for this study.

The mineral is monoclinic, class Prismatic, space group $P 2_1/a$; $a = 8.732 \text{ \AA}$, $b = 11.258 \text{ \AA}$, $c = 6.101 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 08'$; $a : b : c = 0.7556 : 1 : 0.5419$, cell volume 563.11 \AA^3 ; $Z = 4$, cell content $4 [\text{Ca B}_3 \text{O}_4 (\text{OH})_3 \text{H}_2\text{O}]$ or $2 (2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$.

Colorless, transparent crystals with very intense vitreous luster, measuring 4 to 5 mm. in length and 2 to 3 mm. across, show pseudo-rhombohedral habit with the forms $\{110\}$ and $\{301\}$ very well developed

plus {001}, {100}, {021} and $\{\bar{1}21\}$, also short prismatic habit along c .

The strongest peaks in the X-ray powder diagram are in \AA : $5, 6^4$ (100); 2,807 (68); 3,137 (54); 2,864 (32); 2,011 (31); 3,85 (26); 2,549 (26); 5,72 (21) and 4,00 (20).

Colemanite is biaxial (+), $X = b$, $Y \wedge c = -8^\circ$, $\alpha = 1.586$; $\beta = 1.592$; $\delta = 1.615 \pm 0.001$ (Na light); $2V = 57^\circ$; $r > v$ very weak. Cleavages {010} and {001} very good, fragile, hardness 4 1/2; density 2,424 (meas), 2,425 (calc.) g cm^{-3} .

A chemical analysis gives Wt % : CaO 27.29; B_2O_3 50.50; H_2O 22.07; total 99.86. G.T.A., D.T.A. and infrared absorption data are presented.

Key words: Mineralogy - Borates - Colemanite - Tincalayu

INTRODUCCION

La colemanita fue descubierta en 1882 en Death Valley, Inyo County, California, USA, (Pemberton, 1973) y descrita por primera vez por Hanks (1883) quien señala que el nombre fue dado por el descubridor en honor de William T. Coleman, productor de boratos en California durante esos años. El mineral fue encontrado después en las montañas de Calico, San Bernardino County, California.

La descripción fue repetida por Hanks en 1884 y completada por Evans (1884), Jackson (1884, 1885 y 1886), Bodewig y vom Rath (1885) e Hiortdahl (1885).

Según Evans (1884), Dana (1892) y Palache, Berman y Frondel (1951) el descubridor habría sido R.G. Neuschwander, gerente de W.T. Coleman en el área de Death Valley a la fecha del hallazgo del nuevo mineral.

La colemanita forma extensos depósitos cuya explotación comercial ha sido la principal fuente de boratos en el mundo durante las dos últimas décadas del siglo pasado y las tres primeras del presente. A partir de 1927, con la puesta en marcha del yacimiento de borax ubicado en la localidad de Boron, Kern County, California, la producción de éste mineral pasó a ser predominante.

Años más tarde el mineral también fue hallado en el mismo estado de California cerca de Dagett (Baker, 1911), en los Angeles County, distrito Lang (Eakle, 1911), en Ventura County (Gale, 1914), en Inyo County, distritos Shoshone y Ryan (Gale, 1911; Noble 1926 b) y en Kern County, distritos Kramer y East Kramer (Noble, 1926 a; Griswold, 1959). Asimismo fue encontrado en el estado de Nevada, en Clark County, distritos Calville Wash y White Basin (Gale, 1921; Noble, 1922).

En Turquía también existen importantes depósitos de colemanita en el valle de Emet, provincia de Kütahya (Helvacı y Firman, 1976), en las áreas Bigadiç, Sultançayır y Küçükler, provincia de Balıkesir (Meixner, 1953, 1956; Brown y Jones, 1971), en la zona de Kestelek, provincia de Bursa (Brown y Jones, 1971) y en el área de Kirka, provincia de Eskişehir (Inan, Dunham y Esson, 1973).

Godlevsky (1937) cita yacimientos del mineral para la URSS en la región de Inder, inmediatamente al norte del mar Caspio y Lefond y Barker (1979) lo señalan para México en el estado de Sonora, a unos 12 km. al sudeste de la localidad Magdalena.

Para la Argentina, según Ahlfeld y Angelelli (1948) y Angelelli *et al.* (1983), la colemanita habría sido citada por primera vez por Buttgenback (1901) para el área de Salinas Grandes, provincia de Jujuy. Sin embargo el trabajo de este último autor se refiere a la ulexita de esa localidad.

Catalano (1926) indica la presencia de "borato de calcio" en los salares Cauchari y de Pastos Grandes, de las provincias de Jujuy y Salta respectivamente (páginas 25 y 51) pero no mencionan la especie mineralógica; el análisis químico que se presenta no es concluyente pues no se da el porcentaje de agua y el contenido de CaO (= 20,34%) es similar al de la inyoita (= 20,20%). En el año 1964 se publica otro estudio de Catalano (firmado en agosto de 1927) sobre el Salar del Hombre Muerto en el cual se cita en forma directa a la colemanita (página 47 y láminas 18 y 26).

Sin embargo Ahlfeld y Angelelli (1948) estudiaron una muestra que Catalano entregó al Museo Mineralógico de la Dirección Nacional de Minería y Geología y comprobaron que se trataba de inyoita. El autor de este estudio también investigó el espécimen de Catalano del Museo referido llegando a igual conclusión que esos dos autores.

Indiscutiblemente la colemanita debe haber sido citada en los estudios inéditos sobre los depósitos terciarios plegados de boratos de calcio y calcio y magnesio del área de la cuenca de Pastos Grandes, Salta,

hoy conocidos como distrito de Sijes, realizados por los geólogos de la compañía que posee los derechos mineros de esos yacimientos. No se tiene información directa de esos trabajos pero obviamente la colemánita y la hidroboracita, ya debían ser conocidos en 1926, año de la publicación de la investigación de Catalano, quien había identificado los depósitos del último mineral citado.

En los últimos años esos yacimientos de colemánita fueron citados entre otros por Aristarain y Hurlbut (1972), Schalamuk, Fernández y Etcheverry (1983), Rusansky (1985), Sureda *et al.* (1986) y Alonso (1986).

También Alonso (1986) señala la presencia de pequeños depósitos de colemánita en los sedimentos terciarios (Formación Trinchera) que limitan por el este al salar Cauchari; se trata de capas delgadas intercaladas con ulexita que afloran en el lugar conocido como cerro Negro, provincia de Jujuy.

Asimismo Alonso, Sureda y Viramonte (1988) y Alonso *et al.* (1988) citan la existencia de colemánita en la base del depósito de bórax conocido como Loma Blanca, que se encuentra en las inmediaciones de la localidad Coranzulí, también en la provincia de Jujuy.

Pero hasta la fecha, en la Argentina el mineral sólo se explotó en el distrito de Sijes, en la cuenca de Pastos Grandes. Esta cuenca, como se indicó, se encuentra ubicada en la provincia de Salta, a una altura de 3.800 m. sobre el nivel del mar, aproximadamente, en la región conocida como Puna Argentina. Allí los depósitos de colemánita se presentan asociados con capas de hidroboracita y de inyoita formando extensos yacimientos intercalados en los sedimentos terciarios, plegados, que afloran en esa región.

Esos sedimentos fueron descriptos por Turner (1960, 1964) quien los designó como Grupo de Pastos Grandes, con tres formaciones que en orden de edad decreciente denominó Geste, Pozuelos y Sijes; Alonso y Gutierrez (1986) separaron la parte superior de la última como una unidad independiente a la cual dieron el nombre de Formación Singuel.

Los depósitos de boratos se encuentran interestratificados en la Formación Sijes, que corresponde al Mioceno superior. Esta formación fue subdividida en tres miembros (Alonso, 1986) denominados Monte Amarillo (inferior), Monte Verde y Esperanza (superior).

En el primer miembro existe una Sección Hidroboracítica que contiene 26 capas de borato de calcio y magnesio cuyos espesores varían de 20 a 200 centímetros; en el segundo hay una Sección Colemanítica-Inyoítica con 25 horizontes de boratos de calcio, con espesores similares a los de la sección anterior, y en el tercero se encuentra una sección Colemanítica con 18 capas de mineral cuyas potencias varían entre 10 y 60 centímetros.

Los afloramientos de boratos del distrito de Sijes se extienden por más de 30 kilómetros en sentido nort-sur y contienen reservas de gran magnitud.

El material utilizado para este estudio fué recogido en ese distrito, especialmente en la mina de Monte Verde.

MODO DE PRESENTARSE

La colemánita de Sijes se presenta de diversas maneras, pero la más llamativa es formando cristales idiomorfos de unos pocos milímetros de longitud que tapizan geodas y drusas, localizadas en las capas del mismo mineral, que miden hasta 10 centímetros de diámetro, y se grafican en la figura 1.



FIG. 1 - Espécimen de colemánita de la mina Monte Verde, distrito de Sijes, Salta, Argentina, con geodas tapizadas con cristales del mismo mineral. $\times 1/2$.

También se la encuentra como nódulos independientes, de hasta 8 centímetros de diámetro cuyos cristales se disponen radialmente, que están incluidos en horizontes limo-arcillosos. Algunas veces estos nódulos son tan abundantes que se tocan y sueldan entre si constituyendo capas con estructura maciza borrosamente nodular (Fig. 3).

Asimismo se observan esférulas concrecionales de hasta 2 centímetros de diámetro, aisladas o como grupos constituidos por unas pocas unidades, tal como lo muestra la Fig. 2. En otros casos el mineral forma capas macizas bien definidas, Fig. 3, o presenta textura fibrosa.

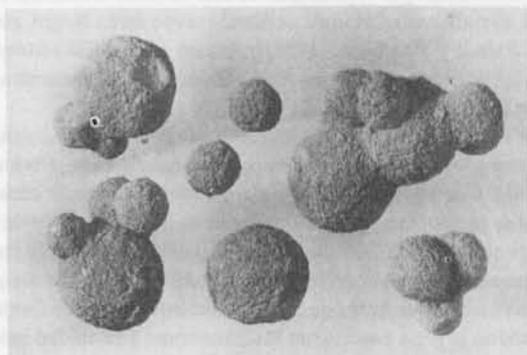


FIG. 2 - Esférulas concrecionales de colemanita de la mina Santa Rosa 1, distrito de Sijes, Salta, Argentina. x 1/2.

Otra manera de presentarse el mineral es formando venas transgresivas que parten de los bancos de colemanita y se extienden a las rocas que los limitan.



FIG. 3 - Colemanita masiva borrosamente nodular de la mina Esperanza, distrito de Sijes, Salta, Argentina. x 1/5.

Los principales minerales asociados son hidroboracita, inyoita, meyerhofferita, ulexita, nobleita, gowerita, yeso y anhídrita.

El material empleado para el análisis químico y para la determinación de las propiedades físicas fue obtenido manualmente mediante el uso de un binocular, en especímenes de la mina Monte Verde, seleccionando cristales idiomorfos puros.

Estos cristales miden de 4 a 5 milímetros de longitud por 2 a 3 milímetros en la sección transversal, y tienen un hábito seudoromboédrico con gran desarrollo de las formas $\{110\}$ y $\{\bar{3}01\}$ complementadas principalmente por $\{001\}$, $\{100\}$, $\{021\}$ y $\{\bar{1}21\}$. También se han observado hábitos prismáticos cortos desarrollados según $\{001\}$, formados principalmente por el prisma $\{110\}$ y los tres pinacoides con terminaciones compuestas por varias formas.

En la tabla 1 se presentan los valores de las coordenadas esféricas de las formas principales encontradas en la colemanita estudiada que fueron obtenidos mediante el uso de un goniómetro óptico de doble círculo; esos datos concuerdan con los publicados en la literatura (Palache, Berman y Frondel, 1951).

TABLA 1 - Tabla de ángulos de las formas principales de colemanita de la mina Monte Verde, distrito de Sijes, Salta, Argentina.

Sistema: Monoclínico, clase Prismática 2/m

$$a : b : c = 0,7775 : 1 : 0,5440 \quad \beta = 100^\circ 12' \quad p_0 : q_0 : r_0 = 0,6997 : 0,5105 : 1$$

$$r_2 : p_2 : q_2 = 1,9587 : 1,3706 : 1 \quad \mu = 69^\circ 48' \quad p'_0 = 0,7456 \quad q'_0 = 0,5440 \quad x'_0 = 0,3670$$

FORMAS		ϕ	ρ	ϕ_2	$\rho_2=B$	C	A
c	001	90° 00'	20°12'	69°48'	90°00'	---	69°48'
b	010	0 00	90 00	---	0 00	90°00'	90 00
a	100	90 00	90 00	0 00	90 00	69 48	---
m	110	53 46	90 00	0 00	53 46	73 50	36 14
o	021	18 43	48 56	69 47	44 26	45 34	76 00
w	$\bar{3}$ 01	-90 00	61 44	151 44	90 00	81 56	151 44
d	$\bar{1}$ 21*	-19 16	49 05	110 51	44 30	58 06	104 2

* caras pobres

PROPIEDADES FISICAS Y OPTICAS

Los cristales estudiados son transparentes e incoloros y tienen un brillo vítreo muy intenso, pero cuando el mineral se presenta en nódulos o bancos compactos el color es blanco a blanco grisáceo y el brillo vítreo.

A veces se encuentran colemanitas de color negro o verde claro debido a muy pequeños contenidos de manganeso o hierro respectivamente; también se observan tonalidades castaño-rosadas, amarillentas y verduscas por la inclusión de clastos finos que tienen esos colores.

La dureza es 4 1/2 y la densidad medida según el método de Fahey (1961) es 2,424 g cm⁻³, este valor se compara bien con el calculado que es 2,425 g cm⁻³ y con los mencionados por otros autores (Meixner, 1953; Christ, 1953; Palache, Berman y Frondel, 1951 y Erd, 1976).

El mineral es frágil y tiene 2 clivajes muy buenos paralelos a {010} y {001}; la fractura de los cristales genera fragmentos limitados por planos de clivaje pero los agregados compactos se rompen en forma irregular. Ensayos de piro y piezoelectricidad efectuados a baja temperatura dieron resultados positivos (ver rayos X).

La colemanita es biáxica positiva y la relación entre los ejes cristalinicos y ópticos es la siguiente $X = b$, $Y \wedge c = -8^\circ$ y $Z \wedge c = 82^\circ$, la Fig. 4 muestra esa relación.

Los valores de los índices de refracción medidos con luz de sodio son los siguientes: $\alpha = 1,586$, $\beta = 1,592$ y $\gamma = 1,615 \pm 0,001$, $\Delta = 0,029$, $2V = 57^\circ$; $r > v$ muy débil.

Estos resultados concuerdan con los producidos entre otros por los siguientes autores Mulheims (1888), Schaller (1930), Godlevsky (1937), Palache, Berman y Frondel (1951) y Erd (1976). Schröder y Hoffman (1956 y 1957) efectuaron el estudio óptico de la colemanita con ocho longitudes de onda distintas.

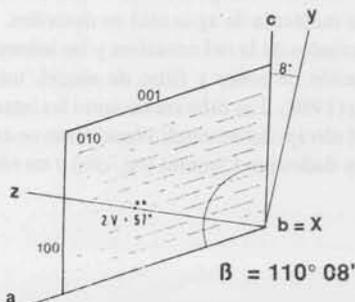


FIG. 4 - Orientación óptica de la colemanita.

ESTUDIOS CON RAYOS X

El mineral fue estudiado con rayos X usando cartas de difracción y con cámaras de polvo y de cristal único mediante el método de precesión.

Las dimensiones de la celda unitaria fueron calculadas a partir de fotografías tomadas con radiación de molibdeno y filtro de circonio mediante una cámara de precesión, utilizando como ejes las direcciones a , b y c para los niveles cero y primero; las extinciones observadas corresponden al grupo espacial $P 2_1/a$.

TABLA 2 - Datos de la celda unitaria de colemánita

	Nikolsky(1940) ^a	Dér (1941) ^a	Christ (1953, 1954) ^a Christ, Clark y Evans (1954)	Erd (1976)	Visser (1981)	Este estudio
Sistema	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
a Å	8,74	8,63	8,742(4)	8,728(1)	8,7256	8,732(2)
b Å	11,31	11,14	11,264(2)	11,254(1)	11,2531	11,258(2)
c Å	6,07	6,11	6,102(3)	6,098(1)	6,0983	6,101(2)
β	110° 09'	110° 09'	110° 07'(5)	110° 07'(3)	110° 12'	110° 08'(5)
Vol. Å ³			564,2	562,43(3)	561,96	563,11
Grupo espacial	$P 2/m$	$P 2_1/a$	$P 2_1/a$	$P 2_1/a$	$P 2_1/a$	$P 2_1/a$
Densidad g cm ⁻³			2,42	2,42-2,43		2,423
medida			2,419	2,427	2,4282	2,425
calculada			4	4		4
Z						
$a : b : c$	0,7724 : 1 : 0,5368	0,7747 : 1 : 0,5485	0,7762 : 1 : 0,5418	0,7755 : 1 : 0,5419	0,77540 : 1 : 0,54192	0,7756 : 1 : 0,5419

a. Valores originales en unidades kX, recalculados a Å

En la Tabla 2 se indican los datos de la celda unitaria determinados en este estudio así como los obtenidos por Nikolsky (1940), Dér (1941), Christ (1953), Christ, Clark y Evans (1954), Erd (1976) y Visser (1981).

Chynoweth (1957) mostró que la colemánita exhibe una transición de fase a -6°C ; arriba de esa temperatura el mineral no es piroeléctrico pero por debajo de ella sí, además es ferroeléctrico, siendo b el eje polar. Este autor concluyó que por arriba de aquella temperatura es centrosimétrico confirmando las determinaciones del grupo espacial $P 2_1/a$.

Perloff y Block (1960) comprobaron la transición de fases mediante fotografías de los niveles $h0l$ de la red recíproca tomadas con rayos X para temperatura ambiente y -30°C , obteniendo el grupo espacial $P 2_1/a$ para la temperatura mayor y $P 2_1$ para la menor.

Hainsworth and Petch (1966) realizaron estudios estructurales de ambas fases por difracción neutrónica y coincidieron con la propuesta de Christ, Clark y Evans (1958) y Clark, Appleman y Christ (1964) según la cual uno de los átomos de hidrógeno de la molécula de agua (ver la descripción de la estructura) y el hidrógeno de un grupo hidroxilo adyacente están en estado de desorden dinámico en la fase no polar y que se ubican en posiciones ordenadas no céntricas en la fase ferroeléctrica, con pequeños desplazamientos en las posiciones de los otros átomos. Pero Giese, Wolfe y Penna (1967) en base a refinamientos de la estructura concluyeron que sólo un electrón de la molécula de agua está en desorden.

En la tabla 3 se presentan los espaciados de la red cristalina y las intensidades obtenidas con muestras de polvo del mineral utilizando radiación de cobre y filtro de níquel, también se agregan los valores publicados por Christ (1953) y Cipriani (1958). Las diferencias entre las intensidades de los picos obtenidas por los diferentes autores resulta por el clivaje del mineral; véase como se exalta por ejemplo la intensidad correspondiente a $\{020\}$ en los valores dados por Cipriani (*op. cit.*) y en este estudio.

TABLA 3 - Datos de diagramas de polvo con rayos X de colemanitas de diversas localidades.

Christ (1953) ^a			Cipriani (1958) ^b		Visser (1981) ^c			Este estudio ^d	
d observado Å	I/I_0	hkl	d observado Å	I/I_0	d observado Å	I/I_0	hkl	d observado Å	I/I_0
6,66	4	110	6,65	4	6,62	18	110	6,60	3
-	-	-	5,73	20	5,73	30	001	5,72	21
5,64	50	020	5,63	100	5,63	70	020	5,64	100
5,10	18	011-111	5,10	11	5,09	35	111	5,10	6
4,65	4	120	-	-	4,64	8	120	4,63	2
-	-	-	-	-	4,10	12	200	-	-
-	-	-	-	-	4,06	2	201	-	-
4,00	36	021-121	4,03	33	4,01	60	121	4,00	20
3,85	50	210-111	3,85	21	3,847	80	210	3,85	26
-	-	-	3,65	2	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	3,816	5	211	-	-
-	-	-	-	-	3,308	10	220-121	3,306	15
3,29	36	121	3,29	26	3,290	75	221	3,290	20
3,13	100	131-031	3,14	48	3,135	100	131-031	3,137	54
2,894	36	201	2,89	14	2,894	55	201	2,897	17
-	-	-	2,865	9	2,863	25	002	2,864	32
-	-	-	-	-	2,814	35	040	-	-
2,805	25	211-311	2,815	18	2,802	14	211	2,807	68
-	-	-	-	-	2,790	30	311	-	-
2,772	25	230-212-131-231	2,763	9	2,765	35	212-230	2,773	8
-	-	-	-	-	2,754	18	231	-	-
2,660	9	140-310	2,662	5	2,660	12	140	2,661	9
-	-	-	-	-	2,655	14	310	-	-
-	-	-	-	-	2,564	14	321	-	-
2,550	50	022-222	2,549	22	2,552	55	022	-	-
-	-	-	-	-	2,544	55	222	2,549	26
-	-	-	-	-	2,525	18	041-141	-	-
2,392	18	112-312	2,401	18	2,457	2	320	2,454	2
-	-	-	-	-	2,397	30	112	-	-
-	-	-	-	-	2,383	30	312	2,393	9
2,315	18	141-241	2,315	21	2,366	25	132	2,358	5
-	-	-	-	-	2,312	40	241	2,314	16
2,196	9	330	2,221	8	2,285	5	331	2,282	2
-	-	-	-	-	2,208	16	330	2,204	3
2,176	2	150	2,171	4	2,181	8	401	-	-
-	-	-	-	-	2,171	14	150	2,175	20
-	-	-	-	-	2,149	35	311	-	-
2,141	36	411	2,144	12	2,141	60	411	2,145	10
2,094	18	051-151	2,093	10	2,094	35	151-051	2,095	14
2,067	18	142	2,068	7	2,068	35	142	2,067	7
-	-	-	-	-	2,053	6	132	-	-
2,045	18	332-321-202	2,042	8	2,048	30	400	-	-
-	-	-	-	-	2,040	20	321-202	2,045	6
-	-	-	-	-	2,028	6	402	-	-
2,010	50	341-212-042	2,009	25	2,015	50	410-203	-	-
-	-	-	-	-	2,007	75	212-042	2,011	31
-	-	-	-	-	1,9964	2	412	-	-
-	-	-	-	-	1,9849	6	213	-	-
1,969	25	151-251	1,975	18	1,9722	60	250-151	1,968	16
-	-	-	-	-	1,9599	18	340	-	-
-	-	-	1,919	3	1,9180	6	222	-	-
1,892	18	331	1,895	9	1,8976	35	223	-	-
-	-	-	-	-	1,8909	5	331	1,892	7
-	-	-	-	-	1,8854	25	431	-	-
1,848	3	142-342	1,846	3	1,8748	6	313-060	-	-
-	-	-	-	-	1,8489	12	142	1,849	3

Siguen líneas adicionales

Siguen líneas adicionales

Siguen líneas adicionales

Siguen líneas adicionales

a-Meyerhofferite Tunnel, Twenty Mule Team Canyon, Death Valley, Inyo County, California, USA. Radiación Cu, filtro Ni. b-Kestelek, Turquía. c-Ryan, Inyo County, California, USA. Radiación Cu, filtro Ni. d-Mina Monte Verde, distrito Sijes, Salta, Argentina. Radiación Cu, filtro Ni.

ANÁLISIS QUÍMICOS

La fórmula del mineral colemanita es $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Palache, Berman y Frondel, 1951).

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis químico de cristales idiomorfos y transparentes seleccionados en especímenes recogidos en la mina Monte Verde del distrito de Sijes, Salta. En esa tabla también se dan las proporciones moleculares y atómicas con las cuales se calculó, cuando se toma $B = 6$, la siguiente fórmula empírica $2,01 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5,07 \text{H}_2\text{O}$ que concuerda con la composición teórica indicada.

TABLA 4 - Análisis químico y proporciones atómicas de colemanita de la mina Monte Verde, distrito de Sijes, Salta, Argentina.

Componente	Peso%	Peso recalculado a 100%	Proporciones moleculares	Proporciones atómicas con B = 6
	1	2	3	4
CaO	27,29	27,33	0,4873	Ca 2,0128
B ₂ O ₃	50,50	50,57	0,7263	B 6,0000
H ₂ O	22,07	22,10	1,2267	O 16,0794
				H 10,1332
Totales	99,86	100,00		

1. Por Hisayoshi Ichihara, analista, Toshiba, Central Research Laboratory, Tokyo Shibaura E. Co., Japón.

Un análisis espectroscópico del mismo espécimen indicó: Sr 0,1 - 0,01%; Al, Si, Fe 0,01 - 0,01%; Na, Mg, Ti 0,001 - 0,0001%; Mn, Cu, Pb < 0,0001 % por Tokuzo Kishida, del mismo laboratorio.

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los análisis químicos de colemanitas de diversas localidades a los cuales se agregan los obtenidos en este estudio y los porcentuales de la composición teórica del mineral.

TABLA 5 - Análisis químicos de colemanitas de diversas localidades, en peso por ciento.

Componente	Evans (1884)	Whitfield (1887)		Kraut (1897)	Morgan y Tallmon (1904)	Eakle (1911)	Godlevsky (1937)	Cipriani (1958)	Inan, Dunham y Esson (1973)	Este estudio	Composición teórica
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CaO	27,175	27,38	27,31	27,56	27,07	27,76	27,37	27,56	27,46	27,29	27,28
MgO		0,25	0,10								
B ₂ O ₃	50,990	49,59	50,70	50,96	51,00	49,45	49,92	50,32	51,00	50,50	50,81
H ₂ O	21,835	22,68	21,87	21,70	22,01	22,48	22,69	22,28	21,39	22,07	21,91
Resto		0,46					0,47				
Totales	100,000	100,36	99,98	100,22	100,08	99,69	100,45	100,16	99,85	99,86	100,00

1. Southern California, USA, probablemente de Calico Mountains (ver Pemperton, 1973). 2. Death Valley, California, USA, cristales blancos, promedio de 2 análisis, resto es SiO₂. 3. Death Valley, California, USA, cristales transparentes. 4. California, USA, CaO promedio de 4 determinaciones, analista Ley (Kraut 1897 tomado de Palache, Berman y Frondel, 1951). 5. Gila river, Arizona, USA. 6. Lang, Los Angeles County, California, USA (neocolemanita = colemanita). 7. Distrito Inder, URSS, analista E. N. Egorova. 8. Kestelek, Turquía. 9. Emet, Turquía, analista K. Inan. 10. Mina Monte Verde, distrito de Sijes, Salta, Argentina, analista Hisayoshi Ichihara. 11. Corresponde a $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

La fórmula estructural es Ca B₃ O₄ (OH)₃ H₂O, que fue determinada por Christ, Clark y Evans (1954 y 1958), y se caracteriza por tener cadenas infinitas paralelas al eje *a* formadas por átomos de boro, oxígeno e hidroxilos que constituyen polianiones con aspecto de anillos, integrados por 2 tetraedros (BO₄) y un triángulo (BO₃) que se unen por sus vértices, con la siguiente composición [B₃O₃ (OH)₃]²⁻.

Estos anillos se polimerizan con pérdida de agua mediante la reacción $n [B_3O_3 (OH)_3]^{2-} = [B_3O_4 (OH)_3]_n^{2-} + n H_2O$.

Las cadenas se unen lateralmente entre sí por intermedio de iones Ca²⁺ para formar láminas paralelas a (010); estos iones están rodeados de manera irregular por 4 oxígenos y una molécula de agua, como vecinos próximos, y con 3 hidroxilos a mayores distancias (Clark, Appleman y Christ, 1964). Un sistema de uniones hidrógeno, que corresponden a los hidroxilos de las cadenas, y las moléculas de agua unen las hojas entre sí.

Esta estructura concuerda con el clivaje paralelo a (010) del mineral.

La colemanita es muy poco soluble en agua, una parte en 1100 a 20° - 25° C (W.B.Hicks en Gale, 1913) pero es soluble en ácidos. Expuesta a la llama de un mechero Bunsen se forma una capita blanca superficial porosa y simultáneamente se exfolia parcialmente con relativa facilidad pero pronto decrepita y estalla.

El análisis térmico gravimétrico se caracteriza por un único escalón que se inicia a los 355° C y que continúa con pendiente moderada hasta los 420° C, en este punto la pendiente se hace casi vertical hasta los 435° C para volver a declinar moderadamente hasta los 595° C donde se torna horizontal. Cipriani (1958) presenta una curva similar pero desplazada hacia temperaturas menores.

El análisis térmico diferencial muestra una gran banda endotérmica entre los 355° C y los 430° C con 3 picos medianos a 375° C, 410° C y 420° C y otro pico endotérmico agudo e intenso a los 1015° C; también se observan dos picos exotérmicos, uno mediano y agudo a los 792° C y otro muy pequeño y romo a los 822° C. Como comparación se utilizó Al₂O₃ y el calentamiento fue de 5° C por minuto. Allen (1957) efectuó un análisis similar entre 0 y 400° C obteniendo un pico endotérmico intenso a los 375° C; Cipriani (1958) realizó otro entre 0 y 600° C dando un gran efecto endotérmico a 415° C aproximadamente. Finalmente Kopyy Kerr (1959) señalan un gran efecto endotérmico a 410° C y un pico exotérmico pequeño a los 782° C.

En la Tabla 6 se dan los datos del espectro de absorción infrarroja con indicación del número de onda en cm⁻¹ de cada pico y las características de los mismos, que es similar a los presentados por Weir (1966) y por Ross (1974).

La síntesis del mineral fue obtenida por van't Hoff (1906) calentando 140 centímetros cúbicos de agua, 50 gramos de NaCl, 4 gramos de ulexita y 0,25 gramos de colemanita a 70° C aproximadamente.

TABLA 6 - Espectro de absorción infrarroja de colemanita de la mina Monte Verde, distrito de Sijes, Salta, Argentina.

Número de onda cm ⁻¹		Número de onda cm ⁻¹	
335	p	935	m a
395	p	1020	p
420	p a	1040	m
494	p	1070	p
516	m	1110	p
545	m	1156	p
584	f	1230	f
663	p	1282	m a
686	p	1332	f a
728	m	1362	f f
757	f	1430	p
788	p	1465	p
810	m	3290	f f a
860	p	3520	m a
887	m a	3610	f f

p = pequeño; m = mediano; f = fuerte; ff = muy fuerte; a = ancho.

ORIGEN DE LA COLEMANITA

Los yacimientos de colemanita, inyoita e hidroboracita que forman el distrito de Sijes fueron depositados singenéticamente durante el Mioceno superior y el Plioceno inferior (Alonso, 1986) por precipitación química en lagunas boratíferas someras que ocupaban parcialmente una cuenca cerrada que hoy es parte de la depresión de Pastos Grandes.

Los mecanismos de deposición han sido la evaporación, por las condiciones de gran aridez que reinaban entonces, y por los cambios de temperatura.

Con posterioridad los depósitos de boratos fueron sepultados por una espesa pila sedimentaria de más de 2.500 metros de espesor, luego plegados y fracturados y en parte elevados sobre el nivel actual de la cuenca.

Las soluciones boratíferas fueron suministradas por fuentes termales relacionadas con el intenso vulcanismo del área durante el Terciario superior y en parte por la lixiviación de las rocas volcánicas correspondientes.

Estas condiciones generales de la formación de los depósitos de colemanita son coincidentes en términos generales con las indicadas por diversos autores que estudiaron este tipo de yacimientos en USA, Turquía y Argentina. Sin embargo, no existe igual acuerdo cuando se trata de la composición mineralógica original de esos cuerpos de boratos.

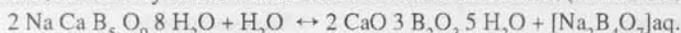
Teorías propuestas

Algunos investigadores consideran que la colemanita es un mineral primario formado por precipitación directa a partir de un lago boratífero; entre ellos pueden citarse para la primera época a Storms (1893) y Campbell (1902) para las áreas de Death Valley y Calico de California, esa idea fue retomada en años recientes por Bowser y Dickson (1966) para Kramer en el mismo estado, por Helvacı (1984) para Emet, Turquía y por Alonso (1986) para Sijes, Argentina.

En cambio, otros autores sugieren un origen secundario, es decir que se generó a partir de otro mineral durante los procesos diagenéticos que afectaron a los sedimentos que incluyen a esos depósitos.

En este segundo caso, Gale (1913) señala que la colemanita se formó por reemplazo metasomático de capas de caliza debido a la acción de soluciones boratíferas en los depósitos de Ventura County, California. La existencia de fragmentos de caliza rodeados por ese borato y venillas del mismo en esa roca justifican, al menos localmente, ese origen. El mismo autor, como se indica luego, propone un origen distinto para el depósito de Kramer, California.

Otros estudiosos consideran que la formación se debió a una reacción química entre otro mineral primario, la ulexita y soluciones de NaCl mediante la reacción (van't Hoff, 1906):



Foshag (1921) señala la formación de los depósitos de colemanita de California a partir de ulexita según esa reacción mediante la percolación de soluciones de NaCl, cuando las capas sepultadas del último mineral citado habían sido elevadas para permitir el drenaje adecuado del líquido.

La frecuente asociación ulexita-colemanita, tal como ocurre en Lang, California, llevó a otros autores a sugerir este reemplazo. La idea fue tomada por Noble (1926 a y b) para los distritos de Kramer y Shoshone de California y por Gale (1926) también para Kramer. Este último autor cita el intercrecimiento del ulexita y colemanita en un mismo nódulo pero también refiere la existencia de masas sólidas del primer mineral en algunos sectores del distrito, mientras que en otros se encuentran nódulos puros del segundo lo cual para él indicaría "condiciones cercanas al equilibrio de transformación".

También Schaller (1930) describe especímenes de Kramer, con cristales de colemanita creciendo en ulexita y nódulos con centros compactos del primer mineral en los cuales se distribuyen fibras residuales del segundo.

Asimismo se ha postulado otro origen secundario de la colemanita según el cual se habría formado a partir de la inyoita ($2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$) por deshidratación, la cual sería el mineral original (Meixner, 1953; Muessig, 1959).

Por otra parte Bowser y Dickson (1966) señalan que muchos nódulos de colemanita de Kramer, California, tienen una estructura radiada tal que sugiere un crecimiento de adentro hacia afuera y que por lo tanto el mineral es primario. En cambio la presencia de núcleos de colemanita pura en masas nodulares

densas de ulexita es interpretada por esos autores como un reemplazo de la última por la anterior, es decir según ellos la colemánita de ese distrito se habría originado por un doble mecanismo.

Alonso (1986) también indica un doble origen para el mineral del distrito de Sijes, Argentina, pero por precipitación directa y por deshidratación de la inyoita.

Discusión

En la literatura se han mencionado una serie de argumentos en contra de un origen primario del mineral, entre ellos pueden citarse los siguientes.

La solubilidad del mineral en agua es muy baja, como se indicó es de una parte en mil cien, lo cual exigiría la existencia de un lago de gran volumen para formar un yacimiento.

Por otro lado, Meixner (1953) y Muessig (1959) señalan que los minerales primarios en depósitos de playa son, dentro de las respectivas series de composición química similar, los de menor densidad y consecuentemente los de mayor estado de hidratación.

En la serie de boratos cálcicos naturales la inyoita, con $13\text{H}_2\text{O}$, sería el mineral de precipitación directa en lugar de la meyerhofferita o la colemánita que tienen similar composición pero 7 y 5 moléculas de agua respectivamente.

Muessig (1958) describe a la inyoita como mineral primario de una playa actual en Laguna Salinas, Perú, y Alonso (1986) cita otro caso similar en Lagunitas, al oeste de Coranzulí, Argentina. Aristarain y Erd (1971) señalan la presencia del mismo borato en terrazas del Pleistoceno, actualmente Formación Blanca Lila, de la zona de Sijes, Argentina.

Además, Christ, Truesdell y Erd (1967) presentan diagramas esquemáticos de actividad-actividad con las asociaciones naturales encontradas en los depósitos de boratos hidratados de calcio, de calcio y sodio y de calcio y magnesio en USA, Turquía y URSS.

Esos diagramas se refieren a sistemas isotérmicos-isobáricos en los que el boro permanece constante, mientras que las actividades de los cationes y del agua varían independientemente, es decir que permanecen cerrados para el primero y abiertos para los restantes.

Según esos investigadores la disminución de la actividad química del agua por concentración o evaporación, o por aumento de temperatura, tiende a la deshidratación del borato primario más hidratado.

Los depósitos de colemánita de USA, Turquía y Argentina son "antiguos", que fueron sepultados y luego plegados, por lo cual el gradiente geotérmico debió haber favorecido la formación de los hidratos con menor número de moléculas de agua.

Al mismo tiempo las presiones litoestática y tectónica también habrían provocado un cambio en esa misma dirección ya que los compuestos menos hidratados tienen menores volúmenes específicos.

Asimismo, las experiencias de Inan, Dunham y Esson (1973) para determinar los campos de estabilidad de los boratos de sodio y calcio en función de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ y la temperatura muestran que por debajo de 38°C la inyoita es la fase estable.

Estos autores también señalan que inyoita mas agua a 38°C y 500 atmósferas genera colemánita más agua. Ellos consideran que en el depósito de Kirka, Turquía, la inyoita se transformó en colemánita durante el sepultamiento debido al aumento de presión, y que el agua liberada podría ser responsable de la transformación de parte de la ulexita en colemánita.

Kurnakova y Nikolaev (1948) al estudiar experimentalmente el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C y a una atmósfera encontraron que los conjuntos en equilibrio con soluciones acuosas son inyoita-ulexita y bórax-ulexita.

Hay evidencias texturales que también indicarían que la colemánita es secundaria; la formación de numerosas geodas tapizadas por cristales idiomorfos de ese mineral, como las que muestra la figura 1, señalan claramente que existió una disminución de volumen, tal como ocurriría en la deshidratación de inyoita. Y lo mismo indicarían las fracturas radiales en los nódulos de colemánita rellenas con el mismo mineral de una segunda generación, que fueron descriptas por Inan, Dunham y Esson (1973). Sin embargo debe notarse que la transformación de ulexita densa a colemánita también produciría una reducción de volumen.

Otro hecho de interés es observar la meteorización actual de las capas de colemánita e hidroboracita que estaban sepultadas y que fueron elevadas por plegamiento y fracturación sobre el nivel actual de la cuenca, tal como sucede en el distrito de Sijes.

Esas capas están siendo alteradas bajo condiciones de aridez; la hidroboraquita genera inyoita, ulexita y calcita y la colemanita calcita. Estos procesos muestran que el borato de calcio con 13 H₂O es el mineral estable en condiciones de superficie.

Para justificar el carácter secundario de la colemanita también puede indicarse el reemplazo total de cristales idiomorfos de inyoita por aquel mineral, que fuera descrito por Rogers (1919) y Muehle (1974).

Todos estos elementos sugieren fuertemente que el mineral primario es la inyoita y que la colemanita se origina por deshidratación de aquélla.

Sin embargo, en los depósitos de boratos de calcio existen características que indican que no siempre el mineral tiene esa génesis.

Ya se citaron los nódulos de colemanita descritos por Bowser y Dickson (1966) cuyo crecimiento es de adentro hacia afuera y que por lo tanto indica un carácter primario de ese mineral.

La existencia de nódulos y capas masivas de colemanita (Bowser y Dickson, 1966; Gale, 1921; Alonso, 1986), tal como la graficada en la figura 3, parece indicar un origen primario. Para suponer la génesis a partir de inyoita sería necesario explicar la ausencia de geodas referidas. La diagénesis de los bancos de boratos en Sijes, por ejemplo, ha sido tan intensa que no sería difícil imaginar la desaparición de las cavidades por la movilidad del mineral bajo condiciones de presión y temperatura.

El desplazamiento del mineral está probado por la presencia de vetitas transversales que se extienden a partir de los bancos de colemanita a capas adyacentes (Schaller, 1916; Noble, 1922; Alonso, 1986) y por el aumento de espesor del borato a lo largo de ejes de plegamiento (Noble, 1926 a).

Pero lo que no resulta fácil de explicar es la existencia simultánea de capas con drusas y horizontes macizos en el mismo distrito de colemanita.

Por otra parte, en el miembro Monte Verde de la Formación Sijes existen importantes capas de inyoita masiva intercaladas con bancos de colemanita en secciones estratigráficas de unos pocos decímetros o metros de espesor. La continuidad y uniformidad mineralógica de esos horizontes y sobre todo la corta distancia que separa ambos minerales hace muy difícil pensar que sólo se hayan deshidratado algunas de las capas de inyoita. Esta secuencia obviamente indica que la colemanita de Sijes también es primaria.

Una situación similar se presenta en la base del depósito de bórax Loma Blanca, provincia de Jujuy, Argentina (Alonso *et al.*, 1988).

Concluyendo se puede decir que las evidencias de campo de los afloramientos de boratos de calcio del distrito de Sijes indican un origen tanto primario como secundario de la colemanita.

Pero en sistemas tan complejos y tan extensos como ese distrito también es razonable esperar que durante la diagénesis se hayan producido reacciones químicas bajo condiciones especiales tal como los reemplazos indicados por Gale (1913) o Foshag (1921) pero en escala reducida.

La reacción química antes mencionada, que genera colemanita y borax en solución a partir de ulexita, en presencia de un depósito importante de ese borato de calcio, indicaría la producción de grandes cantidades de borato de sodio. En el caso de sedimentos plegados, ese bórax se acumularía epigenéticamente y en forma discordante; en ninguno de los distritos importantes conocidos se observan yacimientos de ese tipo lo cual lleva a pensar que la génesis propuesta por Foshag (1921) sólo ocurriría en forma limitada.

REFERENCIAS

- AHLFELD, F. y ANGELELLI, V., 1948. *Las especies minerales de la República Argentina*, Univ. Nac. Tucumán, Inst. Geol. Min., Tucumán, Publicación 458, 304 p.
- ALONSO, R. N., 1986. *Ocurrencia, posición estratigráfica y génesis de los depósitos de boratos de la Puna Argentina*. Tesis Doctoral, Univ. Nac. Salta, Facultad de Ciencias Naturales, 196 p., inédita.
- ALONSO, R. N. y GUTIERREZ, R., 1986. Litoestratigráfica del Neógeno terminal, Puna Sud-oriental, Argentina. *Revista del Inst. Geol. Min., Univ. Nac. Jujuy*, Jujuy, 6, 29-47.
- ALONSO, R. N.; HELVACI, C.; SUREDA, J. R. y VIRAMONTE, J. G., 1988. A new Tertiary borax deposit in the Andes. *Mineralium Deposita*, 23, 299-305.
- ALONSO, R. N.; SUREDA, J. R. y VIRAMONTE, J. G., 1988. Geología del yacimiento de boratos Loma Blanca (Jujuy), *III Congreso Nacional Geol. Econ.* Olavarría, Argentina, II, 205-220.
- ALLEN, R. D., 1957 - Differential thermal analysis of selected borate minerals. *U.S. Geol. Survey Bull.* 1036

K, 193-208.

- ANGELELLI, V.; DE BRODTKORB, M. K.; GORDILLO, C. E. y GAY, H. E., 1983. *Las especies minerales de la Argentina*. Subsecretaría de Minería, Servicio Minero Nacional, Buenos Aires, 528 p.
- ARISTARAIN, L. F. y ERD, R. C., 1971. Inyoita, $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, de la Puna Argentina, *Anales Soc. Científica Argentina*, CXCI, 191-211.
- ARISTARAIN, L. F. y HURLBUT JR. C. F., 1972. Boron minerals and deposits. *The Mineralogical Record*, Part I, 3, 165-172; Part II, 3, 213-220.
- BAKER, C. L., 1911. Notes on the later Cenozoic history of the Mohave Desert region, in the southeastern California. *Univ. California Dept. Geol. Bull.*, 6 (15), 347-357.
- BODEWIG, C. y VOM RATH G., 1885. Colemanit aus Californien, *Zeits. Kristal.*, 10, 179-186.
- BOWSER, C. J. y DICKSON, F. W., 1966. Chemical zonation of the borates of Kramer, California in Second Symposium on Salt, J. L. Ran editor, *Notern Ohio Geol. Soc.*, 1, 122-132.
- BROWN, W. W. y JONES, K. D., 1971. Borate deposits of Turkey, in Geology and history of Turkey, A. S. Campbell editor, *13 th Annual Field Conference of the Petroleum Exploration Society of Libya*, Tripoli, 483-492.
- BUTTGENBACK, H., 1901. Gisements de borate des Salinas Grandes de la République Argentine. *Ann. Société Géologique de Belgique*, 28, 99-116.
- CAMPBELL, R. M., 1902. Reconnaissance of the borax deposits of Death Valley and Mohave Desert. *U.S. Geol. Survey Bull.* 200, 23 p.
- CATALANO, L., 1926. Geología económica de los yacimientos de boratos y materiales de las cuencas, Salar Cauchari. *Ministerio Agricultura, Dir. Gral. Minas, Geol. e Hidrología*, Buenos Aires, Publicación 23, 110 p.
- CATALANO, L., 1964. *Estudio geológico-económico del Salar del Hombre Muerto*. Ministerio de Economía, Est. Geol. Min. Econ., Buenos Aires, Serie Arg. 4, 131 p + apéndices y láminas.
- CIPRIANI, C., 1958. Ricerche sulla disidratazione di alcuni borati naturale. *Atti. Societa Toscana di Scienze Naturali*, Serie A, 65, 284-322.
- CLARK, J. R.; APPLEMAN, D. E. y CHRIST, C. L., 1964. Crystal chemistry and structure refinement of five hydrated calcium borates. *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 73-95.
- CHRIST, C. L., 1953. Studies of borate minerals: 1 - X-ray crystallography of colemanite. *American Mineralogist*, 38, 411-415.
- CHRIST, C. L.; CLARK, J. R. y EVANS JR., H. T., 1954. The structure of colemanite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$ determined by the direct method of Hauptman and Karle. *Acta Cryst.*, 7, 453.
- CHRIST, C. L.; CLARK, J. R. y EVANS JR., H. T., 1958. Studies of borate minerals (III): The crystal structure of colemanite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* 11, 761-770.
- CHRIST, C. L.; TRUESDELL, A. H. y ERD, R. C., 1967. Borate mineral assemblages in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 313-337.
- CHYNOWETH, A. G., 1957. The pyroelectric behaviour of colemanite. *Acta Cryst.*, 10, 511-514.
- DANA, E. S., 1892. *A system of mineralogy*, 6th. ed., New York, John Wiley and Sons, 1134 p.
- DER, Z., 1941. Beiträge zur Kristallgitters von Colemanit. *Zeits. Kristal.* 103, 431-433.
- EAKLE, A. S., 1911. Neocolemanite, a variety of colemanite and howlite from Lang, Los Angeles County, California, *Univ. California Dept. Geol. Bull.*, 6(9), 179-189.
- ERD, R. E., 1976. *The minerals of boron*, Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, Boron, Part A: Boron-oxygen compounds, Section A 1, Longman, London and New York, 71 p.
- EVANS, J. T., 1884. Colemanite. *California Acad. Sci. Bull.*, 1, 57-59.
- FAHEY, J. J., 1961. A method for determining the specific gravity of sand and ground rocks or minerals. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 424 C, 372-373.
- FOSHAG, W. F., 1921. The origin of the colemanite deposits of California. *Econ. Geol.*, 16, 199-214.
- GALE, H. S., 1911. The Lila C. borax mine at Ryan, California. *Min. Res. of the U.S., part II non-metals*, U.S. Geol. Survey, 861-866.
- GALE, H. S., 1913. The origin of colemanite deposits. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 85 A, 1-9.
- GALE, H. S., 1914. The borate deposits in Ventura County, California. *U.S. Geol. Survey Bull.* 540, 434.
- GALE, H. S., 1921. The Callville Wash colemanite deposit. *Engineering and Mining Jour.* 112 (14), 524-530.

- GALE, H.S., 1926. Borate deposits near Kramer, California. *Am.Inst.Min.Met.Eng.Trans.*, 73, 449-463.
- GIESE, R.F. Jr.; WOLFE, R. W. y PENNA, G., 1967. Hydrogen bonding in colemanite. *Geol.Soc.America, Prog. Ann.Meetings*, 78.
- GODLEVSKY, M.N., 1937. Mineralogical investigation of the Inder borate deposits. *Mémoires de la Société Russe de Minéralogie*, 66, 345-368, (en inglés y en ruso).
- GRISWOLD, W.T., 1959. Colemanite as an important source of borates. *Am.Inst.Min.Met. and Pret.Eng, Annual Meeting*, Preprint 59 H2O, 1-2.
- HAINSWORTH, F.N. y PETCH, H. E., 1966. The structural basis of ferroelectricity in colemanite. *Canadian Jour. Physic*, 44, 3083-3107.
- HANKS, H.G., 1883. Third report of the State mineralogist. *California Min.Bur.Rept.3.*, Pt. 1, 1-16, Pt. 2, 1-111.
- HANKS, H.G., 1884. Fourth report of the State Mineralogist. *California Min.Bur.Rept 4*, 410 p.
- HELVACI, C. y FIRMAN, R. J., 1979. Geological setting and mineralogy of Emet borate deposits, Turkey. *Trans.Section B Inst. Min.Met.*, 85, 141-152.
- HELVACI, C., 1984. Occurrence of rare borate minerals. *Mineralium Deposita*, 19, 217-226.
- HIORTDAHL, Th., 1885. Colemanit ein kristallisirtes kalkborat aus Californien. *Zeits.Krystal.*, 10, 25-31.
- INAN, K.; DUNHAM, A. C. y ESSON, J., 1973. Mineralogy, chemistry and origin of Kirka borate deposit, Eskishehir Province, Turkey. *Trans.Section B Inst.Min.Met.*, 82, 114-123.
- JACKSON, A.W., 1884. On colemanite a new borate of lime. *Amer. Jour. Sci.*, 3rd. Ser., 28, 447-448.
- JACKSON, A.W., 1885. On the morphology of colemanite. *California Acad. Sci.Bull.*, 2, 3-36.
- JACKSON, A.W., 1886. Mineralogical contributions. *California Acad.Sci.Bull*, 4, 358-374.
- KOPP, O.C. y KERR, P. F., 1959. Differential thermal analysis of evaporites. *American Mineralogist.*, 44, 674-679.
- KURNAKOVA, A.G. y NIKOLAEV, A. V., 1948. The solubility isotherm of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C. *Akad.Nauk.SSSR Izv.Otd.Khim.Nauk.*, 1, 377-382 (in ruso).
- LEFOND, I.J. y BARKER, J. M., 1979. A borate and zeolite occurrence near Magdalena, Sonora, México. *Econ.Geol.*, 74, 1883-1889.
- MEIXNER, H., 1953. Mineralogische Beobachtungen an Colemanit, Inyoit, Meyerhofferit, Tertschit und Ulexit aus neuen türkischen Boratlager-stätten. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 3, 445-455.
- MEIXNER, H., 1956. Die neue türkische Boratprovinz um Iskeleköy bei Bigadiç im Vilayet Balikesir. *Kali und Steinsalz*, Essen, 2, 43-47.
- MORGAN, W.C. y TALLMON, M. C., 1904. A peculiar occurrence of bitumen and evidence as to its origin. *Amer.Jour.Sci.*, 4th Ser., 18, 363-368.
- MÜEHLE, G., 1974. Colemanite pseudomorphs from the Corkscrew mine, Death Valley, California, *The Mineralogical Record*, 5, 175-177.
- MUESSIG, S., 1958. The first occurrence of inyoite in a playa at Lagunas Salinas, Perú. *American Mineralogist*, 43, 1144-1147.
- MUESSING, S., 1959. Primary borates in playa deposits: Minerals of high hydration. *Econ.Geol.*, 54, 495-501.
- MULHEIMS, A., 1888. Colemanit von Californien. *Zeits.Krystal.*, 14, 230.
- NIKOLSKY, V.A., 1940. Unit cell and space group of colemanite. *Comptes Rendus Acad.Sci.URSS.*, 28, 59.
- NOBLE, L.F., 1922. Colemanite in Clark County, Nevada. *U.S. Geol. Survey Bull.* 735 B, 23-39.
- NOBLE, L.F., 1926 a. Borate deposits in the Kramer district, Kern County, California. *U.S.Geol.Survey Bull.* 785 C, 45-61.
- NOBLE, L.F., 1926 b Note on a colemanite deposit near Shoshone, California, with a sketch of the geology of a part of Amargosa Valley. *U.S. Geol.Survey Bull.* 785 C, 63-73.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. y FRONDEL, C., 1951. *The System of Mineralogy of Dana*, 7thEd., Vol. II, John Wiley and Sons, New York, 349-353.
- PEMBERTON, H.E., 1973. Colemanite: type locality and describer. *The Mineralogical Record*, 4, 272-276.
- PERLOFF, A. y BLOCK, S., 1960. Low temperature phase transition of colemanite. *American Mineralogist*, 45, 229.
- ROGERS, A.F., 1919. Colemanite pseudomorphous after inyoite from Death Valley, California, *American*

- Mineralogist*, 4, 135-139.
- ROSS, S. D., 1974. Borates, Chapter 11, in *The infrared spectra of minerals*, editado por V.C. Farmer, *Mineralogical Society, London*, Monograph 4, 205-226.
- RUSANSKY, J. E., 1985. *Estudio geológico-económico de la mina Santa Rosa (1 y 2)*, Departamento Los Andes, provincia de Salta, Argentina. Tesis Doctoral, Univ.Nac.La Plata, Facultad de Ciencias Naturales, 318 p, inédita.
- SCHALAMUK, I.; FERNANDEZ, R. y ETCHEVERRY, R., 1983. *Los yacimientos de minerales no metalíferos y rocas de aplicación de la región NOA*. Anales XX. Subsecretaría de Minería, Ministerio de Economía, Buenos Aires, 196 p. + bibliografía e índice.
- SCHALER, W.T., 1916. Inyoite and meyerhofferite, two new calcium borates. *U.S. Geol. Survey Bull.* 610, 35-55.
- SCHALER, W.T., 1930. Borate minerals from the Kramer district, Mohave desert, California. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper* 158 I, 135-173.
- SCHRÖDER, A. y HOFFMANN, W., 1956. Zur Optics des Colemanits. Part I. *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh.*, 265-271.
- SCHRÖDER, A. y HOFFMANN, W., 1957. Zur Optics des Colemanits. Part II. *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh.*, 135-140.
- STORMS, W.H., 1893. Mineral resources of San Bernardino County, California. *California State Min. Bur.*, 11th Annual Report, 345-348.
- SUREDA, R. J.; GALLISKI, M. A. ; ARGANARAZ, P. y DAROCA, J., 1986. Aspectos metalogénicos del Noroeste Argentino (Provincias de Salta y Jujuy). *Capricornio*, 1 (1), 39-95.
- TURNER, J. C., 1960. Estratigrafía del Nevado de Cachi y sector al oeste (Salta). *Acta Geológica Lilloana*, Tucumán, 3, 191-226.
- TURNER, J. C., 1964. Descripción geológica de la Hoja 7c, Nevado de Cachi, provincia de Salta. *Dir. Nac. Geol. Min., Buenos Aires*, Boletín 99, 78 p.
- VAN'T HOFF, J. H., 1906. Künstliche Darstellung von Colemanit. Akademie Berlin, Sitzungsberichte, *Oceanische Salzablagerungen*, IL, 689-693.
- VISSER, J., 1981. File 33-267. *International Centre for Diffraction Data, JCPDS, USA*.
- WEIR, C. E., 1960. Infrared spectra of hydrated borates. *Jour. Research Nat. Bur. Standards*, 70 A, 153-164.
- WHITFIELD, J. E., 1887. Analyses of some natural borates and borosilicates. *Amer. Jour. Sci.*, 34, third Series., 281-287.