

Mineralización de As-Ni-Co-U-Bi de la manifestación nuclear Carrizal, Provincia de San Juan, Argentina

Orquídea MORELLO¹ y Nora RUBINSTEIN²

¹Gerencia de Exploración, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Avenida del Libertador 8250, Buenos Aires

²Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Ciudad Universitaria, Pabellón 2, Buenos Aires

ABSTRACT. *As-Ni-Co-U-Bi mineralization in Carrizal uranium ore deposit, San Juan Province, Argentina.* Drill samples from the Carrizal uranium ore deposit located in Western Precordillera, Province of San Juan, Argentina, were studied by petrography, ore microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive electron microscope and microprobe methods. A mesothermal ore paragenesis composed of arsenic-nickel-cobalt-uranium-bismuth minerals was identified. The established paragenetic sequence is pyrite-bismuthinite; nickeline-gersdorffite-rammelsbergite-pechblende, in an assemblage hosted by lithic breccia. A second mineralization stage produced a porphyry copper deposit, spatially but not genetically associated with the above described assemblage.

Introducción

La manifestación nuclear Carrizal se localiza en el sector sur de la sierra de Volcán, Precordillera occidental, provincia de San Juan (Fig. 1), y se aloja en sedimentitas eocarboníferas del Grupo Angualasto (Limarino y Cesari 1992).

Entre los años 1960 y 1986 fue explorada por uranio por la Comisión Nacional de Energía Atómica, de cuyos trabajos surge un vasto conjunto de informes internos (Antonietti 1966, 1969 y 1975; Navarra 1977; Moreno Peral 1986), en algunos de los cuales, sobre la base de análisis químicos, se sugiere la existencia de minerales de As, Ni y Co. Parte de esa información se encuentra resumida en la recopilación de Belluco *et al.* (1972) sobre los depósitos uraníferos de las provincias de La Rioja y San Juan.

En el área de la manifestación, posteriores estudios de las asociaciones de alteración y minerales de mena permitieron establecer una paragénesis correspondiente a un depósito tipo cobre porfirico (Rubinstein 1995), el cual no está genéticamente vinculado a la mineralización de U sino espacialmente sobreimpuesto a ésta.

El estudio de muestras provenientes de un pique de 60 m de profundidad ubicado en las proximidades de la quebrada de Volcán, aproximadamente 600 m al norte

de la confluencia de ésta con la quebrada de los Jachalleros (Fig. 1), permitió reconocer en la caja sedimentaria la presencia de una paragénesis constituida por una asociación de minerales de arsénico-níquel-cobalto-uranio-bismuto, cuyo estudio es el objetivo del presente trabajo.

Estudios de secciones delgadas y cortes pulidos, análisis por difracción de rayos X (DRX), análisis con microscopio electrónico de barrido provisto de equipo de energía dispersiva (EDAX) y microsonda electrónica (CAMEBAX), permitieron identificar las distintas fases minerales, determinar su composición química cuantitativa, y establecer las relaciones texturales existentes entre las mismas. Con estos datos se realizaron algunas consideraciones sobre la evolución de las condiciones físico-químicas de los fluidos mineralizantes y se estableció la secuencia paragenética.

Paragénesis del pórfiro cuprífero

Investigaciones llevadas a cabo en el área de la manifestación permitieron detectar la existencia de un halo de alteración hidrotermal con procesos supergénicos sobreimpuestos (Fig. 1), el cual muestra un patrón concéntrico con un núcleo de alteración

biotítica, seguido por una zona de alteración sericitica y por último una zona de alteración predominantemente clorítica, encontrándose la silicificación y carbonatización muy difundidas en toda la zona estudiada. Tanto el diseño espacial de las alteraciones como el patrón evolutivo de las soluciones mineralizantes permitieron asignarlas a un depósito tipo pórfiro cuprífero (Rubinstein 1995), el cual está espacial y genéticamente vinculado a un conjunto de pequeñas apófisis de composición riolítica a dacítica de edad permo-triásica (Rubinstein y Koukharsky 1995). La mineralización se presenta diseminada o en venas y venillas, que en algunos sectores llegan a conformar un *stockwork*, con una asociación geoquímica de Cu-Mo-As-(Pb-Zn-Sb-Te-Bi-Ag-Au), característica de los sectores superiores y de menor temperatura de los pórfiros. Como parte de la paragénesis se han reconocido pirita, blenda, calcopirita, molibdenita, pirrotina, melnikovita, marcasita, arsenopirita, telururo de bismuto y Au nativo con pequeños porcentajes de Ag. La ausencia de anomalías de U y Th en las apófisis ácidas responsables de esta mineralización, indicaría que el mineral de uranio no está genéticamente vinculado a dicho evento mineralizante (Rubinstein 1995).

Paragénesis de As-Ni-Co-U-Bi

El estudio de testigos provenientes del pique revela la presencia de una asociación de minerales metalíferos constituida principalmente por rammelsbergita, gersdorffita y pechblenda, y en menor proporción por pirita, niquelina y bismutinita. Esta asociación se presenta diseminada en una brecha lítica con alteración carbonática profusa (el carbonato ha sido identificado como dolomita en análisis por DRX), penetrativa y en venas. Se observa además la presencia de annabergita, $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, en agregados fibroso-radiales, incoloros a verdes, ya sea conformando zonas dentro de los minerales de mena o como constituyente de venas.

La pirita es escasa y se presenta en cristales eudricos, en algunos casos rodeados de orlas de arseniuros. Los minerales de níquel y cobalto constituyen una compleja zonación de arseniuros-arseniatos que se inicia con la cristalización de niquelina, seguida de una zonación rítmica constituida por rammelsbergita ($NiAs_2$), gersdorffita ($NiAsS$) y annabergita que genera cristales eudrales (Fig. 2a). La pechblenda se presenta con su característica textura botroidal y grietas de retracción, y por lo general aparece espacialmente vinculada a los arseniuros con los que forma un particular diseño en cocarda (Fig. 2b), encontrándose en algunos casos incluida, y en otros rodeando a los cristales de

rammelsbergita-gersdorffita-annabergita; ocasionalmente se la observa constituyendo agregados aislados en la matriz silicática. La bismutinita se presenta en pequeños cristales de hábito prismático formando agregados, generalmente radiales, dentro del arseniato o aislados en la ganga.

Acompañando a la asociación descrita se observa muy escasa blenda y calcosina relleno de grietas desarrolladas en los bordes de los cristales de los sulfoarseniuros-arseniatos. Diseminada en la matriz de la sedimentita se encuentra escasa jarosita.

Métodos analíticos

Difracción de rayos X

Análisis por DRX realizados por el método de polvo (Debye-Scherrer), con cámara de 114,6 mm. tubo de

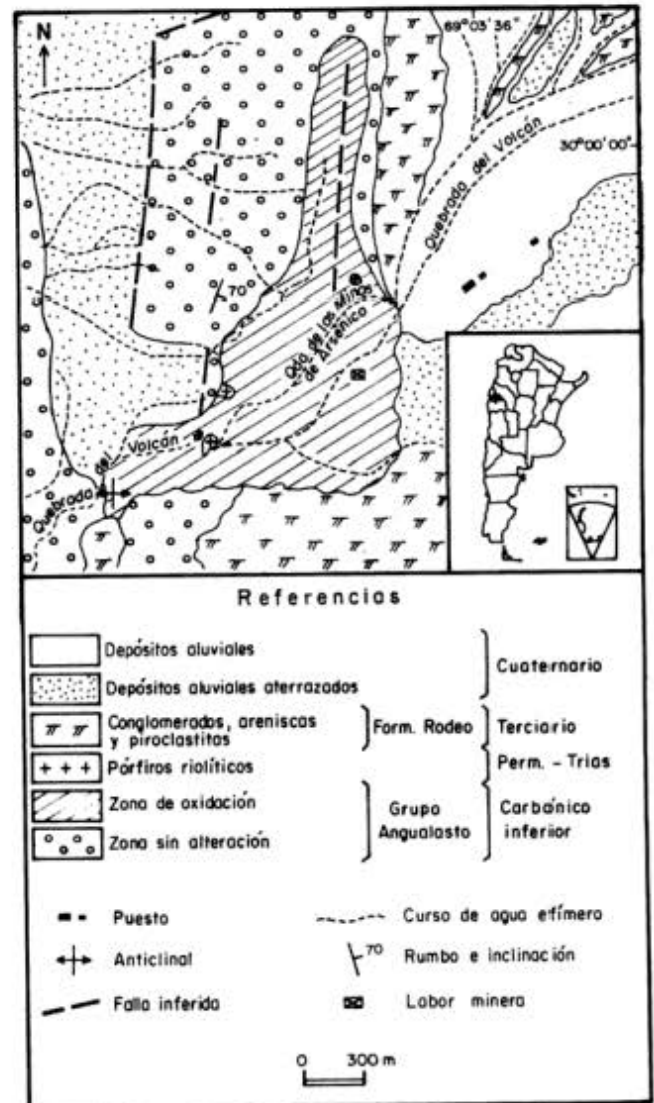


Figura 1: Mapa de ubicación y esquema geológico del área de la manifestación (tomado de Rubinstein 1994).

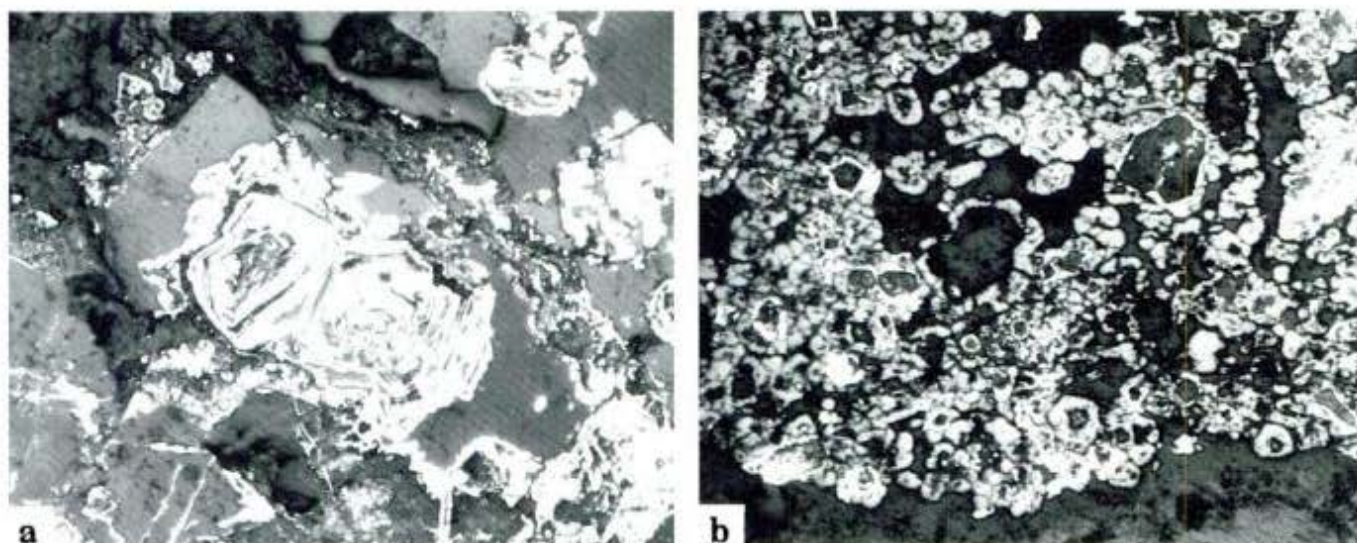


Figura 2: a. Microfotografía (luz reflejada plano-polarizada) mostrando la zonación rítmica formada por la gersdorffita, la mezcla rammelsbergita-gersdorffita y la annabergita, las que generan cristales euedrales (200 aumentos). b. Microfotografía (luz reflejada plano-polarizada) mostrando la pechblenda con su característica textura botroidal y grietas de retracción, la cual se presenta espacialmente vinculada a los arseniuros y al arseniato, con los que forma un diseño en cocarda (200 aumentos).

Cu y filtro de Ni, permitieron la identificación de annabergita, gersdorffita y rammelsbergita a partir de sus espaciados interplanares (dÅ) principales y sus intensidades relativas (I) correspondientes, que se presentan en la Tabla 1.

Microscopio electrónico de barrido con equipo de energía dispersiva

Este método permitió obtener la composición química cuantitativa de algunos de los minerales de la paragénesis estudiada, entre ellos: gersdorffita, rammelsbergita, bismutinita, niquelina y annabergita (Tabla 2).

Los análisis realizados sobre diferentes zonas de los cristales de sulfoarseniuro muestran significativas variaciones composicionales aún dentro de un mismo cristal. Los porcentajes de los análisis 1 y 2, indican una composición que se ajusta a la fórmula estequiométrica teórica de la gersdorffita, para la cual se han registrado especies con hasta 13,34 % en peso de Sb en reemplazo de As (ficha 42-1344 del Mineral Powder Diffraction File, 1993) y hasta 17,8 % de Co en reemplazo de Ni (Bayliss 1982). Los análisis 3, 4, 5, 6 y 7 muestran un rango de composición muy estrecho y una estructura (determinada por DRX) que corresponde a la de la rammelsbergita, por lo que

podría sugerirse que se trata de una variedad de rammelsbergita rica en S, ya que en las variedades conocidas el S alcanza a constituir hasta el 2,45 % en peso del mineral (Palache *et al.* 1944; Anthony *et al.* 1990). No se observan variaciones composicionales claras del sulfoarseniuro de Ni respecto de la distancia del contacto con pechblenda, como surge de los análisis 4 y 7 (correspondientes a diferentes cristales en el contacto con pechblenda), y 5 y 6 (que corresponden, respectivamente, a esos mismos cristales pero en puntos alejados del contacto).

Los análisis 8 y 9, pertenecientes a la bismutinita, no se ajustan a la fórmula teórica (en un caso por exceso de S y en otro por defecto) pero no difieren en más del 5 % respecto de los valores presentados por Palache *et al.* (1944) para este mineral, en el cual es frecuente el reemplazo de Bi por Sb hasta un 42% en moles de Sb_2S_3 , (Springer 1969). Si bien no se conocen citas de presencia de Ag en la composición de la bismutinita, pequeñas proporciones de Ag conjuntamente con otros metales suelen separarse durante la extracción industrial del Bi a partir de este mineral (Galmes 1955). El análisis 10 da una relación As/Ni que corresponde a la fórmula estequiométrica teórica de la niquelina.

Los análisis 11 y 12 muestran la composición química semicuantitativa de la annabergita (el equipo no mide O ni H). Según Palache *et al.* (1951) el Ni y el

Tabla 1: Espaciados interplanares principales e intensidades relativas de los minerales analizados. Mineral Powder Diffraction File (MPDF) 1993.

annabergita	6.66 (100)	3.20 (50)	2.98 (50)	7.90 (30)	MPDF 34-141
gersdorffita	2.84 (100)	2.54 (70)	2.33 (35)	1.71 (30)	MPDF 20-778
rammelsbergita	2.81 (70)	2.52 (100)	2.45 (90)	1.85 (60)	MPDF 33-126 o 11-14

Tabla 2: Microanálisis realizados con edax: 1 y 3 corresponden a diferentes zonas de un mismo cristal, lo mismo para los pares 4 y 5 y 6 y 7.

Elemento	% en peso											
	Gersdorffita		Rammelsbergita					Bismutinita		Niquelina	Annabergita	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S	20.44	17.88	5.17	7.48	7.07	7.59	8.82	22.15	16.62	-	3.21	1.98
As	45.39	38.12	62.63	65.89	62.87	63.64	60.56	-	-	54.66	59.14	57.64
Ni	20.85	35.90	22.08	18.59	27.05	22.24	23.86	-	-	43.61	33.09	32.85
Co	13.20	0.86	9.64	8.04	3.01	6.53	6.76	-	-	1.73	3.63	6.34
Cu	0.12	-	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	-	74.99	83.38	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	1.80	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.93	1.20
Sb	-	7.25	-	-	-	-	-	1.06	-	-	-	-

Co se sustituyen mutuamente, produciendo una serie completa en la cual estos cationes pueden ser a su vez reemplazados por cantidades significativas de Fe, Zn, Mg y Ca.

Microsonda electrónica

La composición química cuantitativa de los sulfoarseniuros de Ni obtenida con CAMEBAX (Tabla 3), permite corroborar la existencia de gersdorffita y rammelsbergita, previamente determinadas con análisis por EDAX. Los análisis 1, 2 y 3 corresponden a la composición ideal de la gersdorffita para la cual, de acuerdo al diagrama ternario CoAsS-FeAsS-NiAsS (Klemm 1965), la temperatura de cristalización debió estar comprendida entre los 200° y 300° C. Por otra parte, los análisis 4, 5 y 6 muestran una relación atómica As/S de aproximadamente 1,5 a 2, apartándose de la relación estequiométrica teórica, pero dentro

de los límites de la solución sólida de la gersdorffita sintética (Yund 1962); el alto contenido en As permite designar a esta especie como gersdorffita arsenical. Los análisis 7 a 11 reafirman la presencia de una variedad de rammelsbergita rica en S.

La composición de la pirita (análisis 12) corresponde a la de la fórmula estequiométrica ideal, S₂Fe. Impurezas de Co y Ni en reemplazo de Fe, y de As en reemplazo de S, son comunes en este mineral (Palache *et al.* 1944; Deer *et al.* 1964).

Secuencia paragenética

La distribución y relaciones texturales de los minerales de mena que constituyen la asociación estudiada, permiten establecer una secuencia paragenética tentativa que se simplifica en la Fig. 3. De acuerdo a las observaciones realizadas, los sulfuros (pirita y

Tabla 3: Microanálisis realizados con microsonda electrónica Camebax: 1, 2, 3, 9 y 10 corresponden a diferentes zonas de un mismo cristal.

Elemento	% en peso											
	Gersdorffita			Gersdorffita arsenical				Rammelsbergita				Pirita
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
As	45.83	46.56	46.81	52.18	53.83	57.44	58.80	64.46	63.28	67.04	65.80	4.23
S	18.48	18.30	17.89	14.97	12.25	13.45	6.35	5.81	5.82	3.31	4.74	50.44
Fe	1.37	1.35	1.09	3.97	0.35	2.69	0.07	0.03	0.15	0.25	0.21	42.39
Co	3.84	3.46	2.62	2.15	15.82	1.36	2.70	2.20	4.34	2.70	2.41	1.23
Ni	30.17	30.55	32.34	28.83	17.72	30.14	29.80	29.06	26.77	27.28	28.93	2.37
Total	99.69	100.22	100.75	102.10	99.97	105.08	97.72	101.56	100.36	100.58	102.09	100.66

bismutinita) habrían sido los primeros en depositarse. En un estadio posterior se habrían depositado los minerales de Ni comenzando por la niquelina, seguida de una zonación rítmica constituida por gersdorffita (en sus dos variedades), rammelsbergita y un mineral X (del cual actualmente no quedan relictos pues ha sido completamente reemplazado por annabergita). El pasaje de la fórmula básica $AsNi$ a la $(As,S)_2Ni$ (siempre con $As/S \geq 1$) indicaría un incremento tanto de la actividad a_{As} , como de la a_{Ni} . En un tercer estadio, el aumento significativo de la fugacidad f_{O_2} de las soluciones mineralizantes, ricas en As y Ni, habría determinado el reemplazo del mineral X por annabergita, permaneciendo estables los restantes minerales de la asociación. Si bien la annabergita aparece comúnmente como un derivado supergénico de los arseniuros y sulfoarseniuros de Ni (Palache *et al.* 1951; Boyle y Dass 1971; Betejtin 1977), en este caso, su coexistencia con los minerales de mena de Ni constituyendo una compleja zonación, corroboraría su origen hipogénico.

La relación textural existente entre la pechblenda y los cristales de rammelsbergita-gersdorffita-annabergita sugiere una depositación simultánea de aquélla con los arseniuros. Teniendo en cuenta que la pechblenda posee un rango de estabilidad muy grande (Kašpar y Hejl 1970), su depositación podría haber trascendido temporalmente la de los arseniuros.

La blenda puede ser considerada como constituyente de la asociación perteneciente al pórfiro cuprífero, en tanto que la calcosina sería producto del enriquecimiento supergénico que afectó al área mineralizada (Rubinstein 1995). Puede inferirse entonces, sobre la base de las relaciones texturales, que la paragénesis estudiada en este trabajo es temporalmente anterior a la del pórfiro. Esto permite acotar la edad de la mineralización de As-Ni-Co-U-Bi entre el Carbonífero temprano, que es la edad de la caja sedimentaria (Limarino y Cesari 1992) y el Triásico temprano, edad mínima propuesta para el pórfiro cuprífero (Rubinstein 1995).

Minerales	I Estadio	II Estadio	III Estadio
Pirita	_____		
Bismutinita	_____		
Niquelina		_____	
Gersdorffita			_____
Rammelsbergita			_____
Mineral X			_____
Pechblenda		_____
Annabergita			_____
Jarosita			_____

Figura 3: Secuencia paragenética de la asociación estudiada.

Otras manifestaciones en el país

La paragénesis de minerales de As-Ni-Co-U-Bi de la manifestación nuclear Carrizal guarda cierta similitud con la descrita para la mina San Santiago, localizada en el área de Jagüé, provincia de La Rioja (Brodtkorb 1969). Estas son, hasta el momento, las dos únicas manifestaciones en su tipo halladas en el área de Precordillera, localizándose ambas en Precordillera occidental. Asociaciones de características geoquímicas similares también fueron reconocidas en el área de Puna y Cordillera oriental, en los yacimientos La Esperanza, Romicruz y La Niquelina (Brodtkorb 1965, 1972 y 1973). Esta autora sugiere que estas mineralizaciones están relacionadas a un único ciclo magmático y por lo tanto a una misma subprovincia metalogénica (Brodtkorb 1973).

Agradecimientos

Las autoras agradecen a James Craig y al Virginia Polytechnic Institute and State University (USA) por la utilización de la microsonda electrónica y del EDAX, y al técnico Todd Solberg por la colaboración en el uso de los equipos mencionados. Se agradece igualmente a R. Rodano (CNEA) por los análisis de rayos X, a L. Kleiman (CNEA) por la traducción del Abstract y la lectura crítica del manuscrito, a M. Brodtkorb (UBA) por sus valiosas sugerencias y a los referatos respectivos.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. y Nichols, M.C., 1990. Handbook of mineralogy, VI. Elements, sulphides and sulphosalts. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.

Antonietti, C., 1966. Manifestaciones uraníferas del "Grupo Carrizal". Jáchal - San Juan. Plan de Sondeos del Afloramiento N° 1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 934. (Inédito).

Antonietti, C., 1969. Yacimiento nuclear Carrizal. Rodeo - San Juan. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 958. (Inédito).

Antonietti, C., 1975. Yacimiento Carrizal Sectores V y VI. Prov. de San Juan. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 945. (Inédito).

Bayliss, P., 1982. A further crystal structure refinement of gersdorffite. *American Mineralogist*, 67: 1058-1064.

Belluco, A., Diez, J. y Antonietti, C., 1972. Los depósitos uraníferos de las provincias de La Rioja y San Juan. *Actas 5° Congreso Geológico Argentino*, 2: 9-33. Córdoba.

Betejtin, A., 1977. Curso de mineralogía. Editorial Mir, 739 p. Moscú.

Boyle, R.W. y Dass, A.S., 1971. The geochemistry of the supergene processes in the native silver veins of the Cobalt-South Lorrain Area, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 11 (1): 358-390.

- Brodtkorb, M.K. de, 1965. Estudio de la mineralización del yacimiento "La Esperanza", provincia de Salta. 2º Jornadas Geológicas Argentinas, 1: 25-33, Tucumán.
- Brodtkorb, M.K. de, 1969. Estudio de la mineralización del yacimiento San Santiago, provincia de La Rioja, República Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 24 (3): 183-190.
- Brodtkorb, M.K. de, 1972. Hallazgo de pechblenda en la mina Romacruz, provincia de Jujuy. Actas 5º Congreso Geológico Argentino, 1: 63-68. Córdoba.
- Brodtkorb, M.K. de, 1973. Estudio de la mineralización del yacimiento "La Niquelina", provincia de Salta y un análisis comparativo de sus posibles relaciones con los depósitos "Romacruz" y "La Esperanza". Revista de la Asociación Geológica Argentina, 28 (4): 364-368.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J., 1964. Rock-forming minerals. Non silicates. Vol. 5, Longmans Editores, 371 p. London.
- Galmes, P., 1955. Química inorgánica. Salvat Editores S.A., 1009 p. Barcelona - Madrid.
- Kašpar, J. y Hejl, V., 1970. Thermodynamic conditions of the origin of uraninites. Uranium exploration geology. Proceedings of International Atomic Energy Agency, PL 391/6: 301-314. Vienne.
- Klemm, D.D., 1965. Synthesen und analysen in den Dreieckdiagrammen. Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, 103: 205-255.
- Limarino, O. y Cesari, S., 1992. Reubicación estratigráfica de la Formación Cortaderas y definición del Grupo Angualasto (Carbonífero inferior), Precordillera de San Juan. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 47 (6): 61-72.
- Mineral Powder Diffraction File, 1993. International Centre for Diffraction Data (ICDD), Databook, Sets 1- 42.
- Moreno Peral, C., 1986. Resultado de la exploración por sondeos. Yacimiento Carrizal, provincia de San Juan. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 2612. (Inédito).
- Navarra, P., 1977. Yacimiento "Carrizal" - Provincia de San Juan. Informe sobre el estado actual de los estudios geológicos. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe N° 950. (Inédito).
- Palache, Ch., Berman, H. y Frondel, C., 1944 -1951. The system of Mineralogy of J.D. Dana and E.S. Dana; vol. 1, 834 p. y vol. 2, 1124 p. J. Wiley & Sons, New York - London.
- Rubinstein, N., 1994. Escorodita como constituyente de venas en la manifestación Carrizal, San Juan, Argentina. 2º Reunión de Mineralogía y Metalogía. Publicación del Instituto de Recursos Minerales, Universidad Nacional de La Plata, 3: 457-461.
- Rubinstein, N., 1995. Petrología y metalogía del magmatismo paleozoico superior-triásico del sector centro y sur de la sierra de Volcán, provincia de San Juan, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 201 p. (Inédita).
- Rubinstein, N. y Koukharsky, M.L., 1995. Edades K/Ar del volcanismo neopaleozoico en la Precordillera noroccidental sanjuanina (Lat. 30° 00' S, Long. 69° 03' O). Revista de la Asociación Geológica Argentina, 50: 270-272.
- Springer, G., 1969. Naturally occurring composition in the solid solution series Bi₂S₃-Sb₂S₃, Mineralogical Magazine, 37: 295-296.
- Yund, R.A., 1962. The system Ni-As-S: Phase relations and mineralogical significance. American Journal of Science, 260: 761-782.

Recibido: 21 de febrero, 1996

Aceptado: 3 de diciembre, 1996