

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y ESPECTROSCÓPICAS (FTIR) DE SULFATOS DE Ba Y Sr DE DEPÓSITOS EMPLAZADOS EN LA SECUENCIA JURÁSICO-CRETÁCICA DE LA CUENCA NEUQUINA

de Barrio, R.E.* **, Botto, I.L.***, Del Blanco, M.A.* **, García, M.L.*, Ramis, A.* y Ametrano, S.*

* Cátedra de Mineralogía, FCNyM-UNLP. Calle 64 N° 3 entre 119 y 120, (1900) La Plata. e-mail: debarrio@inremi.unlp.edu.ar

** Instituto de Recursos Minerales, FCNyM-UNLP (INREMI).

*** CEQUINOR (CCT-La Plata- CONICET)-FCE UNLP.

ABSTRACT

Ba-Sr sulphates of several mineralizations emplaced in the Jurassic-Cretaceous sequence of the Neuquén Basin has been investigated. They were studied by means of mineralogical, structural (XR diffraction), FTIR spectroscopic and EDAX microanalysis methods.

The barite-celestite crystals show mainly tabular habit, with predominance of {001}, {210}, {101} and {011} crystallographic forms. These crystals vary from idiomorphic to xenomorphic shapes. Some XRD reflections of the barite pattern are shifting to lower d values with the cationic content, in agreement with the decrease of the cell volume with the increase of Sr in the lattice. Microanalysis reveals that the Sr contents in barites fluctuate between 3.4 and 15.2%. The presence of PbO (up to 19%) is observed in one sample whereas traces of CaO and MgO are eventually detected. On the other hand, celestites have only low content of BaO (0.0 to 8.4%).

FTIR technique clearly reveals the presence of the solid solution and shows that the S-O bond length increases with the divalent ion size.

The trend can be useful to estimate the composition of a member of the solid solution. Likewise, the band of carbonate in some samples (together the Ca content) are symptomatic of the calcite presence.

Palabras clave: Mineralogía - espectroscopía de infrarrojo - sulfatos de Ba y Sr - Jurásico-Cretácico - Cuenca Neuquina

Key words: Mineralogy - infrared spectroscopy - Ba-Sr sulphates – Jurassic-Cretaceous- Neuquén Basin

INTRODUCCIÓN

Baritina y celestina son las especies minerales dominantes en los depósitos de Ba y Sr emplazados y ampliamente distribuidos en la secuencia jurásico-cretácica de la Cuenca Neuquina, en ámbito de las provincias del Neuquén y Mendoza (Fig.1).

Numerosos estudios, fundamentalmente de carácter geológico-metalogenético, se han llevado a cabo en estas mineralizaciones, abordando algunos de ellos los rasgos mineralógicos fundamentales de las baritinas y celestinas. Se pueden mencionar, entre otras, las contribuciones de Brodtkorb et al. (1975, 1982, 1985, 1989, 1997, 1999),

Hayase y Bengochea (1975), Hayase et al. (1980) y de Barrio (1999).

El carácter de los depósitos estudiados es estratoligado y su yacencia es variable pero en líneas generales se presenta en tres maneras: mantiforme, vetiforme y cuerpos irregulares por relleno de oquedades por disolución.

La formación de los depósitos barítico-celestínicos ha sido interpretada bajo distintos esquemas genéticos que han involucrado por un lado eventos singenético-evaporíticos combinados con procesos sindiagenéticos y por el otro procesos epigenéticos de filiación magmático-hidrotermal (Hayase y Bengochea 1975).

Los estudios mineralógicos llevados a cabo en muestras seleccionadas de baritina y celestina de mineralizaciones vinculadas a unidades jurásicas (Formaciones Tábanos y Auquilco) y cretácicas (Formación Huitrín) han permitido profundizar el conocimiento de algunos aspectos mineraloquímicos y espectroscópicos de estos sulfatos de Ba y Sr. Las metodologías empleadas han sido esencialmente difracción de rayos X, microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDAX) y espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier.

Los análisis por rayos X fueron realizados en un difractor Phillips PW 3011/20 del LANADI (IFLP, UNLP-CONICET). Se utilizó radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni y

velocidad de barrido de 1° de 2θ por minuto bajo condiciones de 40 kV y 40 mA.

Los análisis químicos semicuantitativos se ejecutaron utilizando un analizador EDAX DX-4 acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol 35 CF del Centro Científico Tecnológico (UNS-CONICET) de Bahía Blanca. El voltaje de aceleración fue 15 kV. Por su parte, los espectros de infrarrojo (FTIR) fueron registrados mediante un espectrofotómetro Brucker IFS-66v del CEQUINOR (FCE, UNLP), en la región comprendida entre 1750 y 400 cm^{-1} . Se utilizó el método de pastillado con KBr.

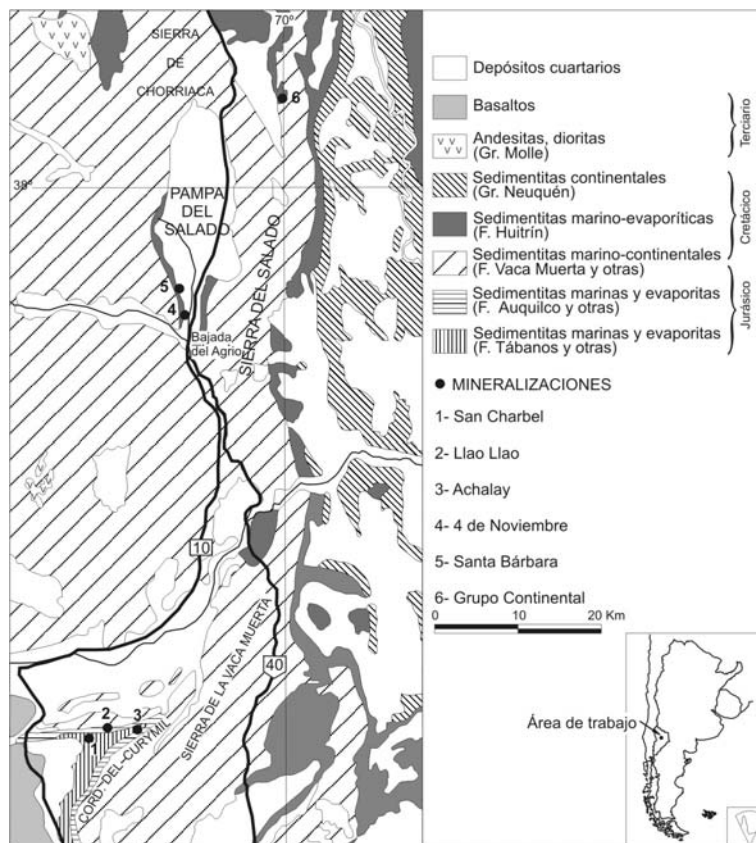


Fig.1. Mapa geológico y ubicación de las mineralizaciones de Ba y Sr estudiadas.

BARITINAS Y CELESTINAS

Los especímenes de baritina y celestina estudiados provienen de tres unidades estratigráficas diferentes: a) Formación

Tábanos (Caloviano, Jurásico medio alto), mina San Charbel, Distrito Cuchillo Curá, b) Formación Auquilco (Oxfordiano, Jurásico superior alto), minas Achalay y Llao Llao, Distrito Mallín Quemado y c) Formación Huitrín (Aptiano-Albiano, Cretácico inferior

alto), minas 4 de noviembre, Santa Bárbara y Grupo Continental.

La baritina se presenta en cristales blanquecinos, a veces teñidos por óxidos de hierro (mina Llao Llao), con definido hábito tabular grueso (mina Achalay), con tendencia al idiomorfismo en los sectores recrystalizados (Grupo Continental) o con un hábito pulverulento fino (mina 4 de Noviembre). Los hábitos cristalinos más conspicuos se desarrollan según $\{001\}$ frecuentemente limitados por el prisma $\{210\}$ a veces combinado con formas $\{101\}$ y $\{011\}$.

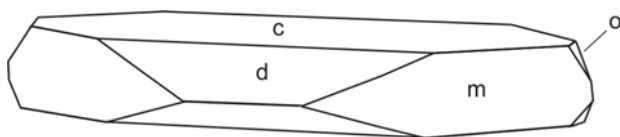


Fig.2. Croquis modelizado de cristal tabular de celestina (8 cm de longitud) de mina San Charbel. c: $\{001\}$ Tercer pinacoide; d: $\{101\}$ Prisma de 2da. posición; m: $\{210\}$ Prisma de 3ª. posición; o: $\{011\}$ Prisma de 1ª. posición.

La celestinas se observan en individuos tabulares gruesos según $\{001\}$ (Fig. 2) y alargados según el prisma $\{210\}$ (minas San Charbel, Santa Bárbara, Fig. 3) y en listones plumosos $\{100\}$, de color blanquecino hasta celeste y azul claro, con brillo vítreo intenso.

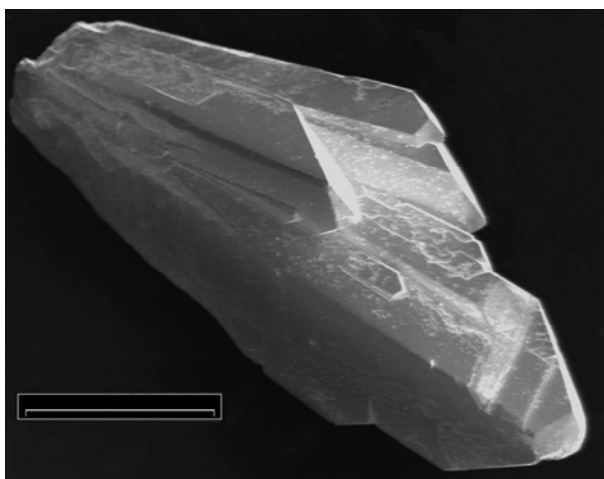


Fig.3. Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de cristales de hábito prismático de celestina de mina Santa Bárbara. Barra de referencia: 1000 μm

El grado de idiomorfismo es muy variable desde agregados pulverulentos xenomorfos hasta individuos idiomorfos en oquedades generadas por disolución. A veces desarrollan hábitos estalactíticos, como por ejemplo en el Grupo Continental.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En especímenes representativos de los depósitos estudiados los análisis difractométricos permitieron determinar un considerable grado de coincidencia entre los diferentes patrones de difracción obtenidos y su relación con la variación porcentual de los elementos metalíferos mayoritarios (Ba y Sr). Así, en picos de intensidad intermedia correspondientes a los planos (303), (410) y (221) de las baritinas 543, 534 y 542 se observa una disminución en los espaciados a medida que aumenta el porcentaje de Sr de acuerdo a lo consignado por Hayase et al. (1980) para las celestobaritinas de mina Achalay. Estas observaciones se corresponden con la disminución del volumen de la celda unitaria entre los miembros finales de la serie isomorfa baritina-celestina (346,97 y 307,95 $\text{\AA}^3$, respectivamente). Por otro lado, en la baritina rica en plomo (534, mina Llao Llao) los picos más intensos tienen una buena correspondencia con los registrados en la literatura geológica, confirmando la deformación de la estructura cristalina debido al reemplazo de Ba por plomo.

ANÁLISIS QUÍMICOS POR EDAX

La serie isomorfa o solución sólida rómbica constituida por los sulfatos de Sr y Ba, que puede expresarse por la fórmula $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{SO}_4$ resulta parcialmente continua en la naturaleza. Las baritinas con contenidos minoritarios de Sr se denominan celestobaritinas (hasta aproximadamente un 28 % de Sr, Palache et al. 1951) y los términos cercanos al extremo rico en Ba, baritocelstinas (hasta máximos de alrededor del 26 % de Ba) Sin embargo, en la generalidad de los depósitos los contenidos

de reemplazo son bajos ya que no se registran especímenes con proporciones similares de ambos cationes siendo estos términos obtenidos solo en experiencias de laboratorio. Asimismo, generalmente la baritina presenta una mayor tendencia a tener reemplazos de Ba por Sr, mientras que en el caso de las celestinas es menor la predisposición a incluir cationes de Ba en su

red cristalina. Además, en las baritinas son apreciables los reemplazos de Ba por Pb (similar radio iónico) en la variedad hokutolita (anglesobaritina) mientras que la sustitución por Ca es mucho más rara y de mucha menor magnitud. Por su parte, en las celestinas el Ca puede sustituir al Sr en valores limitados de alrededor del 2-3 % (Deer et al. 1992).

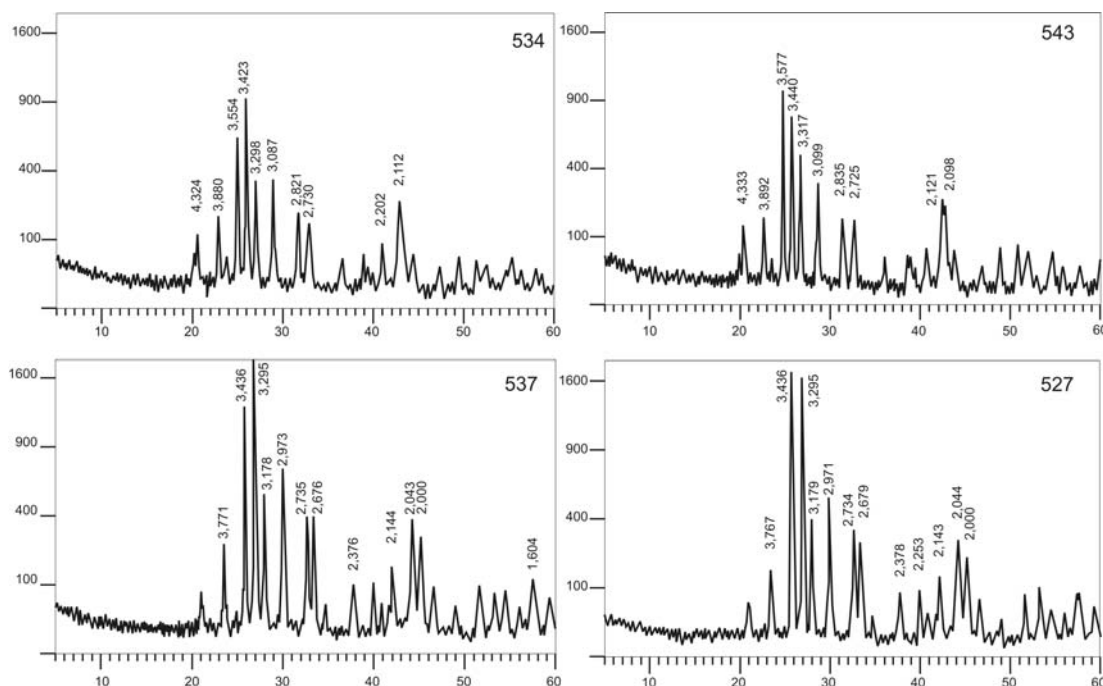


Fig. 4. Espectros de difracción por rayos X de baritinas y celestinas de diferentes depósitos emplazados en la secuencia jurásico-cretácica con los principales picos de difracción. Procedencia de las muestras en Tabla 1.

Si bien los datos obtenidos mediante rayos X por energía dispersiva (EDAX) en muestras representativas de baritinas y celestinas neuquinas son de carácter semicuantitativo (Tabla 1), se pueden señalar algunas consideraciones respecto de su variabilidad química. Las baritinas presentan contenidos de SrO oscilantes entre un mínimo de 3,4 % y un máximo de 15,2 % confirmando la moderada receptividad de los sulfatos baríticos para aceptar reemplazos de Ba por Sr. En una muestra proveniente de la mina Achalay (manto) se detectaron trazas de MgO (0,7-0,9 %) que podrían corresponder a relictos de dolomita ya que el Mg es un elemento muy poco susceptible de reemplazar al Ba dada su gran disparidad de

radio iónico. En las muestras 534 y 542, algunos bajos contenidos de CaO (0,08-0,44 %) corresponderían a minoritarios reemplazos o a la presencia de impurezas. Por otra parte, en la muestra 534, mina Llao Llao, son muy significativos los contenidos de PbO (entre 15 y 19 % aproximadamente), valores que son concordantes con las determinaciones difractométricas que indicaron una baritina rica en plomo. Por su parte las celestinas analizadas presentan relativamente bajos tenores de BaO (0,0 a 8,4 %) revelando la escasa predisposición de la estructura de la celestina para albergar iones de Ba de mayor radio iónico que los de Sr. Además, no fueron detectados valores de Ca, Mg y Pb.

Óxidos % en peso	BARITINAS						CELESTINAS		
	117	521	542	534	543	503	537	527	522
BaO	48,7-58,6	39,9-43	41,9-50,6	39,0-52,8	47,8-57,4	32,2-55,8	0,5-2,4	0,0-5,27	4,1-8,4
SrO	6,78-10,9	13,6-15,2	7,9-13,4	6,4-9,9	2,8-4,1	3,4-25,6	51,2-57,6	51,6-56,6	45,6-50,7
CaO	-	-	0,08-0,44	0,25	-	-	-	-	-
MgO	0,7-0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	14,8-18,9	-	-	-	-	-
SO₃	33,4-39,4	43,4-44,8	40,4-44,4	32,4-42,6	38,9-48,1	40,7-42,2	41,2-44,5	43,1-45,4	44,5-47,8

Tabla 1. Análisis químicos semicuantitativos (EDAX) de baritinas y celestinas de depósitos de Ba y Sr de la Cuenca Neuquina. 117: mina Achalay (manto); 521: mina Achalay (manto); 542: mina Achalay (brecha); 534: mina Llao Llao; 543: mina 4 de Noviembre; 503: Grupo Continental; 537: San Charbel; 527: mina Llao Llao; 522: Santa Bárbara.

En relación a los reemplazos de las especies divalentes en coordinación 12, típica de la estructura rómbica, es posible justificar los mismos en función de sus características cristalógicas: diferencia de tamaño (en %) y valores de kps, ambos indicados en la Tabla 2.

	Δ radio (pm)		Kps
Ba-Sr	10	BaSO ₄	$0,87 \cdot 10^{-10}$
Ba-Pb	7	PbSO ₄	$1,06 \cdot 10^{-8}$
Ba-Ca	17	SrSO ₄	$3,81 \cdot 10^{-7}$
Sr-Pb	3	CaSO ₄	$2,45 \cdot 10^{-5}$
Sr-Ca	10		

Tabla 2: diferencias de tamaño (en %) entre los distintos metales divalentes presentes en sulfatos y valores de kps correspondientes.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopía FTIR resulta una herramienta útil en la diferenciación entre miembros de una solución sólida. Asimismo, revela claramente la presencia de impurezas que se apartan de la composición química teórica de una especie mineral.

En relación al primer punto, el efecto de la presencia del catión divalente sobre la fuerza o longitud del enlace S-O del grupo sulfato, puede observarse a partir del desplazamiento de las frecuencias de estiramiento típicas del grupo aniónico. Al respecto, es bien conocido que el ión SO₄ libre, de simetría tetraédrica T_d, presenta 4 modos vibracionales: ν_1 (A₁) corresponde al estiramiento simétrico S-O, ν_3 (F) se asigna al estiramiento antisimétrico del mismo enlace en tanto que ν_2 (E) y ν_4 (F) corresponden a las deformaciones angulares O-S-O simétrica y antisimétrica,

respectivamente). En la simetría T_d, correspondiente al ión sulfato libre, solo los modos ν_3 y ν_4 son activos en infrarrojo. Los mismos se observan como bandas intensas localizadas en 1105 y 611 cm⁻¹, respectivamente. La disminución de la simetría puntual conlleva a la activación y desdoblamiento de los modos vibracionales. Por consiguiente, en la red cristalina rómbica correspondiente a la serie estudiada, la simetría puntual del grupo sulfato (Cs) es responsable de la activación de todos los modos y el desdoblamiento de, ν_2 , ν_3 y ν_4 . De este modo son esperables tres señales para los modos antisimétricos, ν_3 y ν_4 , dos para ν_2 y solo uno para ν_1 (Nakamoto 1997). La Tabla 3 presenta la posición y asignación de las señales FTIR observadas para los miembros de la serie estudiada mientras que la banda desdoblada de los estiramientos antisimétricos ν_3 se localiza entre 1080 y 1200 cm⁻¹; el modo activado se ve como una señal aguda en la zona de 980 cm⁻¹. Los valores de ν_2 no han sido consignados dado que aparecen en la zona baja del espectro (inferior a 500 cm⁻¹). Por otra parte, la Fig. 5 muestra la variación de las frecuencias de estiramiento ν_1 y ν_3 en función de la variación relativa del ión divalente en la serie (Ba_xSr_{1-x}SO₄). Se observa claramente la tendencia hacia la disminución de la fuerza del enlace S-O a medida que se incrementa el tamaño del ión divalente (Figuras 6 y 7). Dicha tendencia puede ser atribuida a las diferencias observadas entre las variaciones relativas de volumen de celda (superior al 11 %) respecto a las de tamaño entre iones divalentes (10 %).

Por otra parte, resulta interesante la presencia de débiles señales en la zona de 1400 cm^{-1} (M 503 y 543) que pueden ser asignadas a la existencia del anión carbonato cuyo modo de vibración antisimétrico ν_3 es particularmente sensible en FTIR. Al respecto cabe mencionar que la calcita presenta

señales IR en 1429 y 1492 cm^{-1} (ν_3) así como en 706 y 879 cm^{-1} (ν_4 y ν_2 , respectivamente) de acuerdo a la simetría puntual del anión en esa red (Farmer 1974). La presencia del carbonato se puede asociar al contenido de Ca detectado por microanálisis en algunas de las muestras (M 534 y 542).

BARITINAS						CELESTINAS			Asignación
117	521	542	534	543	503	537	527	522	
Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	Frec.	
1187	1192	1192	1186	1176	1179	1198	1195	1204	ν_3
1121	1137	1126	1121	1121	1121	1132	1137	1132	ν_3
1088	1082	1082	1088	1088	1084	1093	1092	1095	ν_3
983	983	983	983	978	981	989	987	988	ν_1
642	636	642	642	631	635	647	640	641	ν_4
614	609	609	609	614	609	614	610	610	ν_4

Tabla. 3. Espectros FTIR de baritinas y celestinas analizadas. ν_3 : estiramiento antisimétrico SO_4 , ν_1 : estiramiento simétrico SO_4 , ν_4 : deformación angular O-S-O (antisimétrica).

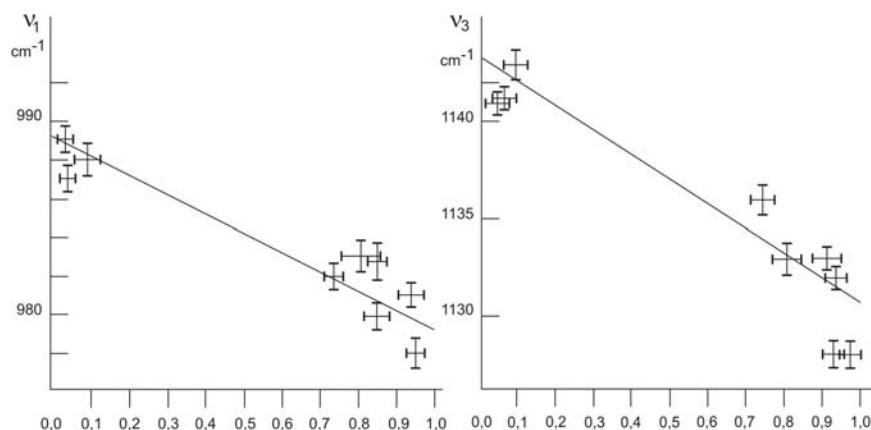


Fig. 5. Frecuencias de estiramiento ν_1 y ν_3 (promedio de las tres componentes) versus variación composicional en la solución sólida $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{SO}_4$.

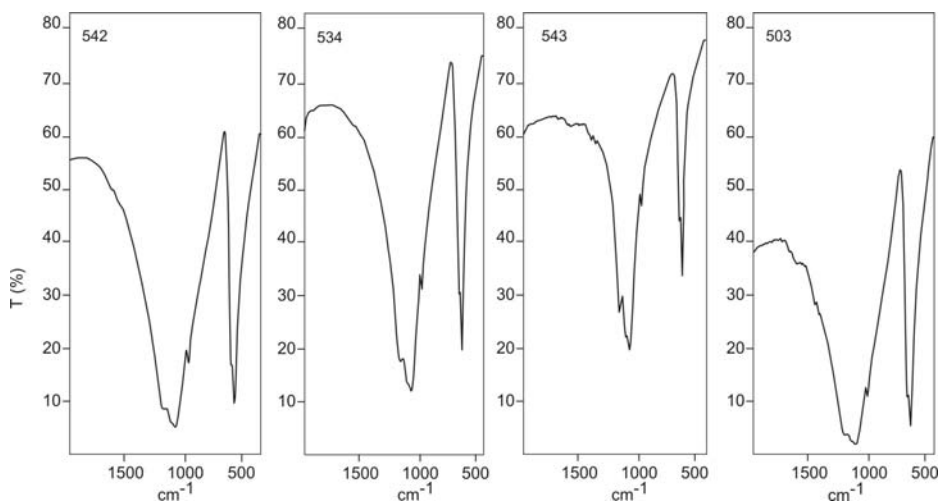


Fig. 6. Espectros (FTIR) de algunas baritinas analizadas.

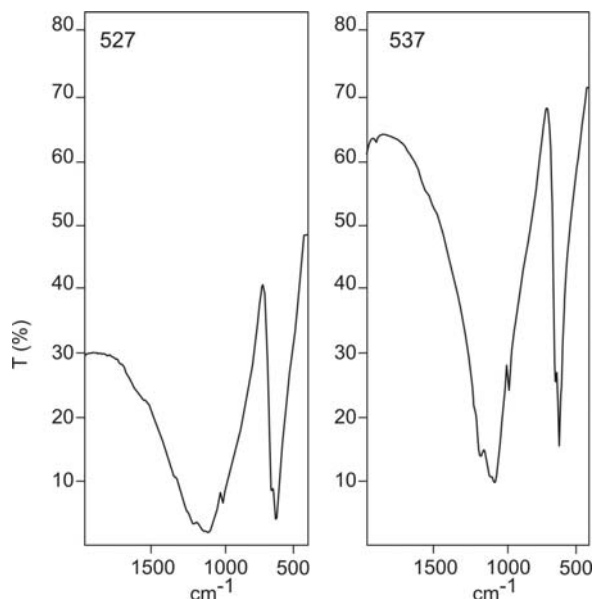


Fig. 7. Espectros (FTIR) de algunas celestinas analizadas.

CONSIDERACIONES FINALES

Los estudios difractométricos y geoquímicos realizados han permitido determinar la coexistencia de especies de baritina y celestina, en ciertos casos cercanas al extremo más puro de Ba y Sr, respectivamente, tanto en depósitos de las secuencias jurásicas como de las cretácicas. Así, en el yacimiento de celestina Llao Llao se reconoció baritina en un banco situado en niveles estratigráficos superiores a los de la celestina, en nuevas labores subterráneas, actualmente en explotación. Asimismo, en la mina 4 de Noviembre, se constató la presencia dominante de baritina, mientras que hacia el norte, y siguiendo aproximadamente el mismo horizonte estratigráfico, la celestina es el mineral más abundante (mina Santa Bárbara) confirmando una variación lateral de la mineralización estratoligada.

La espectroscopía FTIR ha resultado de utilidad para determinar fehacientemente las variaciones observadas en los enlaces S-O por efecto de la sustitución Ba-Sr en la red cristalina, indicando un alargamiento del enlace a medida que el tamaño del catión se incrementa. La técnica constituye una metodología interesante para la estimación de

la composición química a partir de la posición de las bandas correspondientes a los estiramientos. Asimismo, es eficaz como técnica aplicada a la caracterización mineraloquímica dado que permite detectar la presencia de impurezas asociadas a la red cristalina básica.

Agradecimientos: los autores expresan su reconocimiento al Dr. Eduardo Domínguez (UNS) por las diligencias efectuadas para la utilización del EDAX del CCT (Bahía Blanca). Asimismo, se agradece al Quím. Raúl Viña (IFLP, UNLP) por la realización de los análisis de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

- Brodtkorb, M.K. de, Ramos, V.A. y Ametrano, S., 1975. Los yacimientos estratoligados de celestina-baritina de la Formación Huitrín y su origen evaporítico. Provincia del Neuquén. Argentina. 2º Congreso Iberoamericano de Geología Económica, 2: 143-168. Bs As.
- Brodtkorb, M.K. de, Ramos, V.A., Barbieri, M. and Ametrano, S., 1982. The evaporitic celestite-barite deposits of Neuquén, Argentina. *Mineralium Deposita*, 17: 423-436.
- Brodtkorb, M. K. de, Schalamuk, I.B., Barbieri, M., Ametrano, S., Fernández, R., Etcheverry, R., Aragón, E., 1985. Los yacimientos de baritina y celestina del Mesozoico de Mendoza y Neuquén, Argentina. 4º Congreso Geológico Chileno, 3: 156-183.
- Brodtkorb, M.K. de, Schalamuk, I.B. and Ametrano, S., 1989. Celestite and barite stratabound orefields in Argentina. *Non-Metalliferous stratabound orefields* (editor M.K. de Brodtkorb): 41-68. Van Nostrand, New York.
- Brodtkorb, M.K. de, Barbieri, M., Zák, K., Hladíková, J., Tassinari, C., Ametrano, S., Etcheverry, R., de Barrio, R.E., Del Blanco, M. and Danieli, J.C., 1997.

- Isotope data on barite and celestite deposits related to three Mesozoic evaporitic sequences of the Neuquén Basin, Argentina. *International Geology Review*, 39 (4): 307-316.
- Brodtkorb, M.K. de; de Barrio, R.E.; Del Blanco, M.A. y Etcheverry, R.O., 1999. Geología de los depósitos de baritina, celestina, yeso y halita de la Cuenca Neuquina. Recursos minerales de la República Argentina (editor Zappettini, E.) Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 35 Tomo II: 1041-1046. Buenos Aires.
- de Barrio, R.E., 1999. Los depósitos de celestina (baritina) relacionados a la Formación Huitrín, provincia del Neuquén. Recursos minerales de la República Argentina (editor Zappettini, E.). Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 35 Tomo II: 1095-1102. Buenos Aires.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. Longman Scientific & Technical, 2nd. ed. 694 pgs.
- Farmer, V.C., 1974. *The infrared Spectra of Minerals*. Monograph 4 (V.C.Farmer Editor). Mineralogical Society, London, 427 pp.
- Hayase, K. y Bengochea, A.L., 1975. Consideraciones sobre la génesis de algunos yacimientos de baritina-celestina; provincia de Neuquén; República Argentina. 2º Congreso Ibero-americano de Geología Económica, 2: 295-314. Buenos Aires.
- Hayase, K., Bengochea, A.L., Dristas, J. y Labudía, C., 1980. Estudio del yacimiento de baritina-celestina mina Achalay, Mallín Quemado, provincia del Neuquén. 6º Congreso Geológico Argentino, Actas IV: 61-68.
- Miyake, M., Minato, I., Morikawa, H. and Iwai, S., 1978. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite. *American Mineralogist*, 63: 506-510.
- Nakamoto, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part I: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Wiley and Sons, New York.
- Palache, Ch., Berman, H. y Frondel, C., 1951. *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University 1837-1892*. Halides, nitrates, borates, carbonates, sulfates, phosphates, arsenales, tungstates, molybdates. Vol. II, 1124 pgs. John Wiley & Sons.