



CASA AUTOR

ANGELELLI-

10

BIBLIOTECA

CASITERITAS ARGENTINAS.

SU INVESTIGACION MINERALOGICA Y GEOQUIMICA

V. ANGELELLI *, E. GALLONI **, A. ARROSPIDE *, R. O. KOROB *** e I. M. COHEN ***

8 OCT. 1981

RESUMEN

Se presenta el estudio de casiteritas correspondientes a depósitos pegmatíticos, pneumatolíticos e hidrotermales. Se dan las características mineralógicas con indicación de los parámetros de la celda unitaria, indicando además su composición mediante análisis espectrográficos y por activación neutrónica.

Respecto de los elementos trazas Nb, Ta y W se define su mayor participación en las casiteritas pegmatíticas. No se registra variación sensible en cuanto a las constantes reticulares.

ABSTRACT

A study of cassiterites from pegmatitic, pneumatolitic and hydrothermal deposits in which unit cell parameters are determined and composition are established through spectrography and neutron activation analysis.

It is shown that the trace elements Nb, Ta and W have a greater sensitive participation in permatitic cassiterites. No sentivice variations were detected in relation reticular constants.

INTRODUCCION

Con este trabajo, inspirado en otros de carácter similar hasta cierto punto, se pretende señalar las propiedades mineralógicas de nuestras casiteritas como asimismo su geoquímica, ajustadas obviamente al conjunto de determinaciones practicadas sobre el número de muestras seleccionadas.

Si bien la existencia de la especie en consideración es conocida desde hace mucho tiempo, muy poco es lo realizado en cuanto al conocimiento intrínseco de la casiterita nacional.

Para tal fin se recurrió a la investigación de muestras que cubren el amplio rango de formación, procurando establecer en todos los casos las particularidades pertinentes.

La concreción de este estudio ha sido posible merced a la vallosa y desinteresada colaboración proporcionada por la Comisión Nacional de Energía Atómica y la Secretaría de Minería a través de los laboratorios de su servicio Minero Nacional.

* Facultad de Ciencias Naturales y Museo - La Plata.

** Facultad de Ingeniería - Buenos Aires.

*** Comisión Nacional de Energía Atómica.

CONSIDERACIONES GENERALES

La casiterita ha sido motivo de algunas investigaciones con miras a ir definiendo sus propiedades mineralógicas y cristaloquímicas, conforme con las condiciones imperantes en su depositación.

Surgen así los estudios efectuados por GOLMAN (1938), NOLL (1949), SCHROECKE (1955) y LITTLE (1960), que establecen las características de la casiterita en conexión con su origen; con su cristaloquímica y con la investigación de sus inclusiones, y de cuyos resultados se elaboran presunciones acerca de su temperatura de formación y transporte del estaño.

Entre los trabajos más recientes orientados hacia la geoquímica de las casiteritas de Bolivia, país que ofrece una amplia variación respecto de los tipos de concentraciones estanníferas, se cuentan con los realizados por FRESER (1969) y WOLF ESPOZO (1973) con la determinación de Nb, Ta, In, Ga, y otros elementos, los que han permitido concretar diferencias genéticas de acuerdo con el contenido de esos elementos trazas, dependientes en suma del tipo de formación estannífera.

La casiterita (SnO_2) pertenece al sistema tetragonal; posee una exfoliación imperfecta según (100) y una fractura desigual a conoidal. Sus colores pueden ser pardo, amarillento a rojizo, negro y gris. Opaco, raramente translúcido a transparente y de brillo graso a diamantino en caras planas. $H = 6-7$ y $D = 6,8-7,1$. De elevado índice de refracción ($\gamma = 1,990-2,010$; $\omega = 2,093-2,100$) y birrefringencia ($\delta = 0,096-0,098$) y signo óptico +, suele acusar anomalía a biaxial con $2V O$ a 28° (DEER et. al. 1962). El pleocroismo es moderado a intenso.

Se ha comprobado que en las casiteritas pegmatíticas prevalecen las formas (111) con o sin (110); en las neumatolíticas (según la escuela europea) los individuos constituyen prismas cortos y en aquellas de baja temperatura, aciculares (110) con (111). Comúnmente se presenta la macla de codo o "rodilla" (011) y, a veces, muestran al microscopio maclas repetidas, laminares, según dicho plano.

En su composición química acusan contenidos de Fe, Mn y también Nb y Ta, en proporciones llamativas en algunos casos, a través del estudio de cortes pulidos y rayos X se ha podido identificar en la casiterita, como inclusiones: mossita (Fe,Mn) Nb_2O_6 y tapiolita (Fe,Mn) Ta_2O_6 (NOLL, op. cit.).

A continuación se indica la composición de distintas casiteritas, tomada de DEER et. al., op. cit., expresada en por ciento:

	1	2	3	4	5
SnO_2	81,95	96,5	96,18	97,90	85,14
Nb_2O_5	1,91	0,7	0,04	0,08	—
Ta_2O_5	2,34	0,7	3,26	—	—
Fe_2O_3	—	1,0	—	—	13,42
FeO	2,58	—	—	0,22	—
MnO	1,32	—	—	—	0,02
TiO_2	0,16	0,2	—	0,25	—
SiO_2	2,07	—	—	0,58	1,03
H_2O	—	—	—	—	0,25
	100,48	99,48	100,10	99,49	99,86

1. Casiterita pegmatítica, Kara Su, Turkestan, Rusia.
2. Casiterita oscura, pegmatita, Finlandia.
3. Casiterita oscura, neumatolítica, Cáceres, España.
4. Casiterita hidrotermal, Siberia, Rusia.
5. *Estaño madera*, Nevada, EE. UU.

Pálache *et. al.* (1944), señala casiterita férrica con 8 % Fe_2O_3 , de Portugal y casiterita tantalífera (ainalita), con hasta 8,78 % Ta_2O_5 , de Finlandia.

Elementos trazas registrados en "estaño madera" de la región de Colquechaca (promedios de tres muestras, FRESSER, op. cit., tabla 1), en ppm:

In	192-1000	Mo	100-1000
Ga	< 5	Ag	< 2
Be	hasta 40	Cu	4-200
Ti	100-200	V	10-100
Bi	100-200	La	hasta 400
Pb	40-100	Zn	< 100

El conocimiento de la existencia del mineral que nos ocupa en nuestro país, se remonta a la primera década del presente siglo. Entre los primeros hallazgos figura el mineral de la sierra de Mazán (La Rioja) y el de mina "San Salvador" (Catamarca). La actividad desarrollada en este último, trajo aparejada el descubrimiento de otros depósitos en las sierras de Zapata, El Fraile y Fiambalá, trabajados en escala muy modesta y con cierta regularidad en los años 1935-1940. De este sector estannífero catamarqueño, el único yacimiento que se viene explotando desde hace algún tiempo es el de la mina "Vil Achay".

La casiterita adquiere gran importancia a raíz del hallazgo del aluvión de Piquitas en 1933 y poco más tarde el de las vetas estannoargentíferas de Pircas, en Jujuy. Como consecuencia de estos descubrimientos, se lleva a cabo una intensa búsqueda en la Puna jujeña que conduce a certificar la presencia de casiterita en el área de los cerros Pululus, Pairique, San Pedro, Colorado y otros, pero en concentraciones de muy reducidas dimensiones.

Nuestra casiterita registra variadas condiciones físico-químicas de depositación: lo hace en rocas pegmatíticas acompañando a veces a columbita-tantalita, como pequeños nidos, distribuidos muy irregularmente. Otras veces conforma concentraciones vetiformes alojadas en rocas graníticas, donde el bióxido de estaño se presenta en guías de cuarzo o bien diseminado en "greisen". Representa el tipo catamarqueño, originado en condiciones de carácter neumatolítico (FERNANDEZ LIMA, 1948; OLIVERI, 1949; TEZON, 1957 y ARROSPIDE, 1974).

Concentraciones vetiformes, de carácter hidrotermal de baja temperatura, en las que la casiterita microcristalina se asocia a minerales de plata, son las que integran el distrito minero de Pircas, en explotación desde 1936 (SGROSSO, 1943; MALVICINI, 1966).

Como una depositación costriforme, de origen fumarólico, asociada a hematita y angelellita, se le encuentra en cerro Pululus y en otros parajes, además de presentarse como concreciones de curiosas formas, a modo de espina de hasta 3-7 cm de largo por 3 a 10 mm de diámetro (SGROSSO, op. cit.; AHLFELD, 1945 y 1948).

Finalmente cabe mencionar la existencia de casiterita, denominada *estaño madera*, precipitada de un gel, encontrada en la quebrada de Tuzgle y otros lugares del cerro Colorado.

Acorde con las investigaciones mineralógicas de nuestras concentraciones estanníferas, éstas corresponderían a los ciclos de formación mineral Assyntico-Caledónico, Variscico y Andico, presentes en las provincias metalogénicas Sierras Pampeanas las de los dos primeros y Puna, las del tercero (ANGELELLI y FERNANDEZ LIMA, 1976).

Al Assyntico-Caledónico pertenecen a juzgar por la edad absoluta determinada en su "greisen", el yacimiento de estaño y wolframio de la sierra de Mazán, y sin confirmación, la casiterita de las pegmatitas puntanas "La Argentina", "San Fernando", "La Viquita", "Victor Hugo", "Yolanda", "Irene".

<i>Muestra N°</i>	<i>Procedencia</i>	<i>Asociación Mineralógica</i>	<i>Elementos</i>	<i>Tipo de yacimiento</i>
1	Mina "La Argentina", Sa. de San Luis, San Luis.	Feldespatos, muscovita, cuarzo, berilo, casiterita, columbita.	Nb-Ta (Sn)	Pegmatita
2	Mina "La Viquita", Sa. de la Estanzuela, San Luis.	Feldespatos, muscovita, cuarzo, plagioclasa (cleavelandita), espodumeno, amblygonita, berilo, casiterita, columbita-tantalita.	Li, Be (Sn, Nb-Ta)	Pegmatita
3	Mina "San Fernando", Zapallar, Sa. de San Luis	Feldespatos potásicos, muscovita, cuarzo, plagioclasa (cleavelandita), berilo, ca- siterita, columbita-tantalita.	Sn (Nb-Ta,U)	Pegmatita
4	Mina "San Salvador", Sa. de Zapata, Catamarca.	Casiterita en "greisen" (cuarzo, hematita, topacio, mica).	Sn	Neumatolítico (hipotermal)
5	Mina "San Jorge", Sa. de Fiambalá, Catamarca.	Idem.	Sn	Neumatolítico (hipotermal)
6	Mina "San Alfredo", Sa. de Fiambalá, Catamarca	Casiterita en cuarzo con escasa ortosa, wolframita, pirita y calcopirita.	Sn (W)	Neumatolítico (hipotermal)
7	Mina "Vil Achay", Sa. Fiambalá, Catamarca.	Casiterita, feldespatos, escaso cuarzo, magnetita, pirita, calcopirita.	Sn	Neumatolítico (hipotermal)
8	Sierra de Mazán, La Rioja.	Casiterita, cuarzo, wolframita muscovita, turmalina, arsenopirita.	Sn, W	Neumatolítico (hipotermal)
9	Mina "San Rafael", que- brada de Arrequeñtín San Juan	Wolframita, cuarzo, escasa scheelita, casiterita, arsenopirita, blenda, pirita, etc.	W (Sn)	Neumatolítico (hipotermal)
10	Cerro Pululus (costra), Jujuy.	Casiterita, hematita, angelellita.	Sn, Fe	Fumarola
11	Cerro Pululus (espina), Jujuy.	Casiterita, hematita.	Sn, Fe	Fumarola
12	Pirquitas (rodado)	Casiterita microcristalina, sulfosales de plata, pirita, cuarzo, etc.	Sn, Ag	Hidrotermal (epitermal)
13	Quebrada del Río Tuzgle, Jujuy.	Casiterita arriñonada (estaño madera).	Sn	Hidrotermal (epitermal)

El distrito estannífero Fiambalá-Zapata, de una superficie aproximada de 230 km², se caracteriza por estar integrado por manifestaciones y depósitos de tipo "greisen", en relación con cuerpos graníticos asignados al Carbónico (ciclo Variscico). Entre sus diversas propiedades mineras se encuentran: "San Salvador", "San Jorge", "San Alfredo", "San Cristóbal", "Las Champas" y "Progreso Argentino".

Al Andico, como prolongación austral de la faja estannífera boliviana, encuadran las manifestaciones fumarólicas de los cerros Pululus, Pairique, San Pedro y sierra de Zapaleri; las vetas portadoras de estaño y plata de Pircas; las manifestaciones de Yungara, de carácter epitermal conforme con la escuela europea y xenotermal, según la americana, y las manifestaciones de *estaño madera* de los cerros Caucani, Solterio y Colorado, de procedencia coloidal, todos ellos en vinculación por pórfidos dacíticos y lavas de edad miocena y pliocena.

Selección de las muestras

Las casiteritas motivo de este estudio proceden de material existente en la cátedra de Geología de Yacimientos de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata y de muestras requeridas para la mejor interpretación de los resultados a obtener. Así, las casiteritas de las pegmatitas "La Viquita" (un cristal) y "San Fernando" fueron aportadas por el Dr. Néstor Hillar y el Lic. Jorge Villa, respectivamente.

En su elección se ha procurado obtener material lo más puro posible y una buena representatividad de los yacimientos y manifestaciones, incluyendo material de Arrequeñín (San Juan); de este último se dispuso de un pequeño cristal empotrado en el cuarzo de ganga de dicho yacimiento de tungsteno, y del cual sólo se indica a título ilustrativo su análisis espectrográfico (cuadro 3).

De modo tal que se arriba al siguiente agrupamiento de muestras, en lo referente a sus condiciones de formación:

- 3 muestras de carácter pegmatítico.
- 6 " de yacimientos neumatolíticos o hipotermales.
- 2 " de formación fumarólica.
- 2 " de formación hidrotermal de baja temperatura.

En la fig. 1 se señala la procedencia de las muestras consideradas y en el cuadro 1, la asociación mineralógica y tipo de formación.

PROPIEDADES FÍSICAS

En este apartado se expondrán las características de las casiteritas en forma conjunta, agrupadas individualmente por yacimientos en el cuadro 2.

a) *Hábito cristalográfico, maclas.* — Las observaciones macro y microscópicas de las muestras, han conducido a definir las formas cristalográficas y maclas presentes, de acuerdo con las condiciones imperantes en el período de depositación de la casiterita y ulteriores esfuerzos a que estuvo sometida en algunos casos.

Este bióxido de estaño, se presenta como individuos aislados, como agregados de granos conformando masas de muy variado volumen o bien como delgadas costras concrecionales que llegan a tomar la forma de agujas o espinas. En algunos casos la casiterita se muestra fracturada.

El tamaño de los individuos es variable. En las muestras de origen pegmatítico, los granos alotriomorfos o los cristales alcanzan un desarrollo de 6-8 mm y hasta 10; los pertenecientes a los depósitos o manifestaciones tipo "greisen" acusan valores de menos de 0,5 a 1,0 mm. Se menciona la existencia de cristales de 2 cm como procedente de la veta Quilmes ("San Salvador", en material per-

teneciente al Museo Mineralógico de la ex Dirección Nacional de Minas y Geología (AHLFELD y ANGELELLI, 1948, 116). Los individuos más pequeños se registran en los yacimientos de carácter epitermal, a saber en Pircas, donde la casiterita se presenta en masas microcristalinas asociada a cuarzo, sulfuros y sulfosales de plata. Se trata de cristales prismáticos de una longitud de 0,01-0,02 y de un grosor de 0,006 a 0,01 mm. Dentro del entramado cristalino se distribuyen irregularmente espacios de 0,02 a 1 mm rellenos por cuarzo igualmente microcristalino. Salpicando este conjunto es dable observar en cortes pulidos diminutos granos de sulfuros y sulfosales.



Fig. 1. Ubicación de los depósitos de donde proceden las muestras investigadas.

En manifestaciones de tipo fumarólico, la casiterita constituye costras que, en el caso de las espigas de estructura concrecional, consisten en capitas que se alternan con otras de hematita, de un espesor en la parte central del ejemplar investigado de 0,04-0,05 mm en la fracción periférica, como un agregado fibroso, (fig. 2).

En la muestra representativa del *estaño madera*, este bióxido de estaño, adquiere una estructura concrecional, compacta, como un conjunto de capitas rojas, de hábito fibroso, que alternan con otras amarillas, de 0,02-0,03 mm. La casite-

CUADRO 2

<i>Muestra</i>	<i>Color</i>	<i>Exfoliación</i>	<i>Pleocroismo</i>	<i>Textura, maclas</i>	<i>Inclusiones</i>
1 "La Argentina"	Amarillo claro a rojizo, Buena, prismática variable dentro de un (100). mismo grano.		Intenso. ε amarillo claro, ω anaranjado y rojizo en partes aparentemente ferroginosas.	Granuda. Individuos piramidales, cortos. Macla de dos individuos (011).	Columbita-tantalita como impureza identificada por rayos X, mineral de una generación anterior.
3 "San Fernando"	Amarillo claro a pardo rojizo. Poco marcada.		Intenso. ε amarillo claro, ω pardo rojizo.	Granuda. Cristales piramidales. Macla de codo y de repetición.	Líquido-gaseosas, escasas. Sólidas, de hematita, rutilo y opacas no definidas
4 "San Salvador"	Variable dentro del mismo grano. Incoloro cristales y mal definidos en partes, en otras amarillento. Crecimiento zonal.	Observable en algunos	Pardo claro a pardo oscuro.	Granuda. Macla de codo.	Líquido-gaseosas
5 "San Jorge"	Coloración zonal, amarillenta clara a pardo clara.	No acentuada.	Débil en granos zonados y fuerte en los de coloración marrón.	De granos y maclas de dos individuos.	Líquido-gaseosas, escasas.
7 "Vil Achay"	Coloración zonal amarillenta clara a pardo rojizo	No bien definida.	Débil en las bandas de coloración parda.	De grano grueso. Maclas de codo y laminares de repetición.	Abundantes líquido-gaseosas y en menor proporción sólidas no definidas.
8 Sierra de Mazán	Incoloro a pardo. Crecimiento zonal.	Buena	Leve en porciones coloreadas.	De grano grueso con maclas de codo y de repetición.	Líquido-gaseosas y sólidas, escasas.
11 Cerro Pululus (espina)	Rojo en la parte central, amarillo claro en los contornos.	—	No acusa.	Estructura concrecional, bandas de casiteritas que alternan con otras de hematita. Textura tabular, fibrosa.	
12 Pirquitas	Incoloro a amarillo claro.	—	No acusa.	De grano muy fino, sin maclas.	Dentro de la masa de casiterita, cuarzo y finos granos de sulfuros y sulfosales.
13 Queb. Río Tuzgle	Rojo en capas que alternan con otras amarillas.	—	No acusa.	Estructura concrecional, finas bandas de casiterita de textura fibrosa.	

CUADRO 2

<i>Muestra</i>	<i>Color</i>	<i>Exfoliación</i>	<i>Pleocroísmo</i>	<i>Textura, maclas</i>	<i>Inclusiones</i>
1 "La Argentina"	Amarillo claro a rojizo, Buena, prismática variable dentro de un (100). mismo grano.		Intenso. e amarillo claro, o anaranjado y rojizo en partes aparentemente ferroginosas.	Granuda. Individuos piramidales, cortos. Macla de dos individuos (011).	Columbita-tantalita como impureza identificada por rayos X, mineral de una generación anterior.
3 "San Fernando"	Amarillo claro a pardo Poco marcada. rojizo.		Intenso. e amarillo claro, o pardo rojizo.	Granuda. Cristales piramidales. Macla de codo y de repetición.	Líquido-gaseosas, escasas. Sólidas, de hematita, rutilo y opacas no definidas
4 "San Salvador"	Variable dentro del mismo grano. Incoloro amarillento. Crecimiento zonal.	Observable en algunos cristales y mal definidos en otras nida.	Pardo claro a pardo oscuro.	Granuda. Macla de codo.	Líquido-gaseosas
5 "San Jorge"	Coloración zonal, amarillenta clara a pardo clara.	No acentuada.	Débil en granos zonados y fuerte en los de marrón.	De granos y maclas de dos individuos.	Líquido-gaseosas, escasas.
7 "Vil Achay"	Coloración zonal amarillenta clara a pardo rojizo	No bien definida.	Débil en las bandas de coloración parda.	De grano grueso. Maclas de codo y laminas de repetición.	Abundantes líquido-gaseosas y en menor proporción sólidas no definidas.
8 Sierra de Mazán	Incoloro a pardo. Crecimiento zonal.	Buena	Leve en porciones coloreadas.	De grano grueso con maclas de codo y de repetición.	Líquido-gaseosas y sólidas, escasas.
11 Cerro Pululus (espina)	Rojo en la parte central, amarillo claro en los contornos.	—	No acusa.	Estructura concrecional, bandas de casiteritas que alternan con otras de hematita. Textura tabular, fibrosa.	
12 Pirquitas	Incoloro a amarillo claro.	—	No acusa.	De grano muy fino, sin maclas.	Dentro de la masa de casiterita, cuarzo y finos granos de sulfuros y sulfosales.
13 Queb. Rio Tuzgle	Rojo en capas que alternan con otras amarillas.	—	No acusa.	Estructura concrecional, finas bandas de casiterita de textura fibrosa.	

En esta muestra se presenta en agujas de 0,3-0,5 mm de largo por 0,01-0,03 de ancho. La orientación de estas agujas, es perpendicular al plano de las capitas y una misma fibra muestra colores del amarillo al rojo.

En cuanto al hábito de los cristales de casiterita, éste no se aparta del ya conocido y característico, el primático (110) a veces en combinación con (100), observado en el cristal de la mina "La Viquita" y el piramidal (111). Exceptuando las muestras correspondientes a Pirquitas, cerro Pululus y quebrada Río Tuzgle, las restantes presentan los individuos geminados, según (011).

El material de la sierra de Mazán, acusa delgadas maclas laminares, paralelas. Un individuo geminado (011) puede mostrar a su vez, maclas paralelas a dicho plano, en dos sistemas que se cortan en ángulo de 50°. Este fino maclado atribuye a efectos comprensivos. La casiterita de "San Fernando" registra las mismas maclas pero en un solo plano (fig. 3).

b) *Color*: Las muestras en consideración registran a ojo desnudo, distintos colores que van desde el negro intenso, al pardo con diversas tonalidades, al rojo oscuro y al blanco ligeramente amarillento.

Así, las casiteritas de origen pegmatítico son negras ("La Argentina", "San Fernando"), como asimismo las de las minas "Víctor Hugo", "Yolanda" y otras; relacionadas con procesos de formación neumatólitico o hipotermal ("San Jorge", "San Alfredo", "Arequintín" y otros) acusan una coloración pardo oscura, en tanto que las de "San Salvador" y sierra de Mazán, pardo claro (carmelo). De color pardo rojizo oscuro, es el material de cerro Pululus y quebrada del Río Tuzgle y blanco amarillento el de Pirquitas (rodado).

Los colores predominantes observables en cortes delgados, son amarillentos, pardos y rojizos. Se notan variaciones aún dentro de un mismo grano.

Ciertas muestras como las de las minas "San Jorge", "Vil Achay" y otras, muestran una coloración zonal representada por bandas alternantes claras y oscuras.

En lo concerniente al color de la raya, ésta se mantiene dentro del pardo oscuro con pequeñas variantes en la intensidad de su tinte, que llega a grisáceo "La Argentina". Incolores es la raya del mineral de Pirquitas.

c) *Crecimiento zonal*: Visible en cortes delgados en el material de la sierra de Mazán, "San Jorge" y "Vil Achay", a modo de una secuencia de bandas, de variado color y grosor. En Mazán: bandas incoloras de 0,1 mm y pardas de 0,05-0,07 mm; en "San Jorge", claras de 0,1 y amarillas oscuras de 0,05-0,07 mm y en "Vil Achay", claras (pardo-amarillentas) de 0,01-0,02 y pardas de 0,04-0,06 mm (fig. 4).

La zonación del mineral de "San Salvador" es menos acentuada, con alternancia de bandas amarillo-claras y amarillo oscuras de 0,02 mm.

d) *Pleocroísmo*. — Esta propiedad de variada intensidad y coloración es observable en las casiteritas pertenecientes a pegmatitas y depósitos neumatóliticos, no así en aquellas de origen fumarólico e hidrotermal de baja temperatura (ver cuadro 2).

e) *Inclusiones*. — Se diferencian dos tipos: líquido-gaseosas y sólidas. Las primeras acusan formas diversas, unas veces adoptan contornos alargados, otras, ovoideos. De distribución irregular, aunque a veces se concentran en determinados puntos, como es dable observar en la casiterita de la sierra de Mazán, registran un tamaño que, en general, oscila entre 2 y 5 micrones. Las más pequeñas y menores son las presentes en las muestras de "San Jorge", "San Salvador" y "Vil Achay". Abundantes son estas inclusiones en el cuarzo y topacio y se acompañan a la casiterita en "greisen".

Las inclusiones sólidas, mayores que las anteriores, se las notan particularmente en las casiteritas pegmatíticas y neumatóliticas. En general no son identificables con los medios normales de observación. Rutilo fue determinado en el material de "San Salvador".

En fig. 5, se señala la existencia de columbita-tantalita en la muestra de "La Argentina", especie que es reemplazada por casiterita.

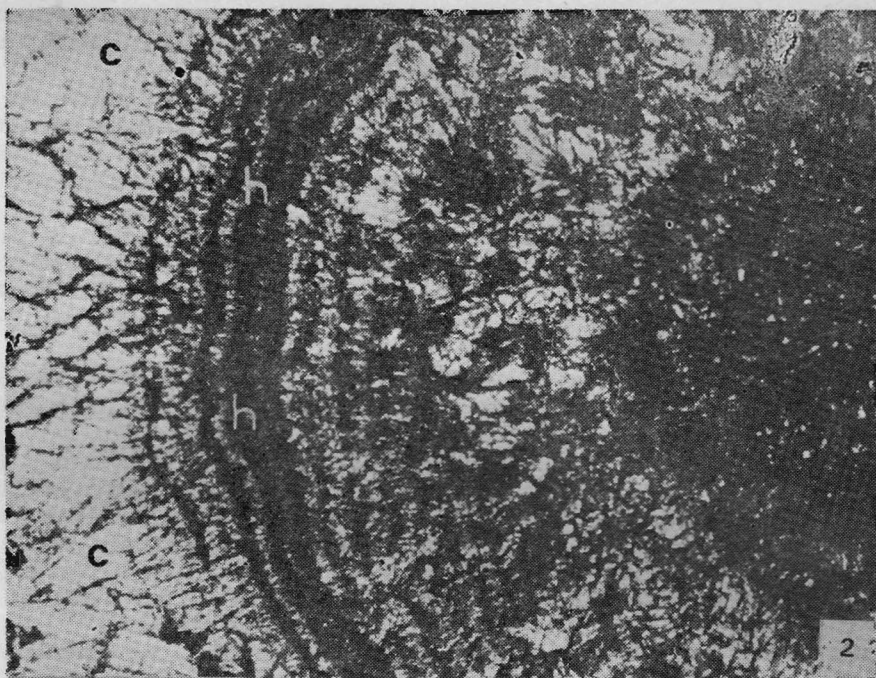


Fig. 2. Estructura concrecional de una espina. Cerro Pululus, Jujuy. c-casiterita, h-hematita. x30.



Fig. 3. Maclas laminares, según (011) y (011). Casiterita sierra de Mazán, La Rioja. x30.

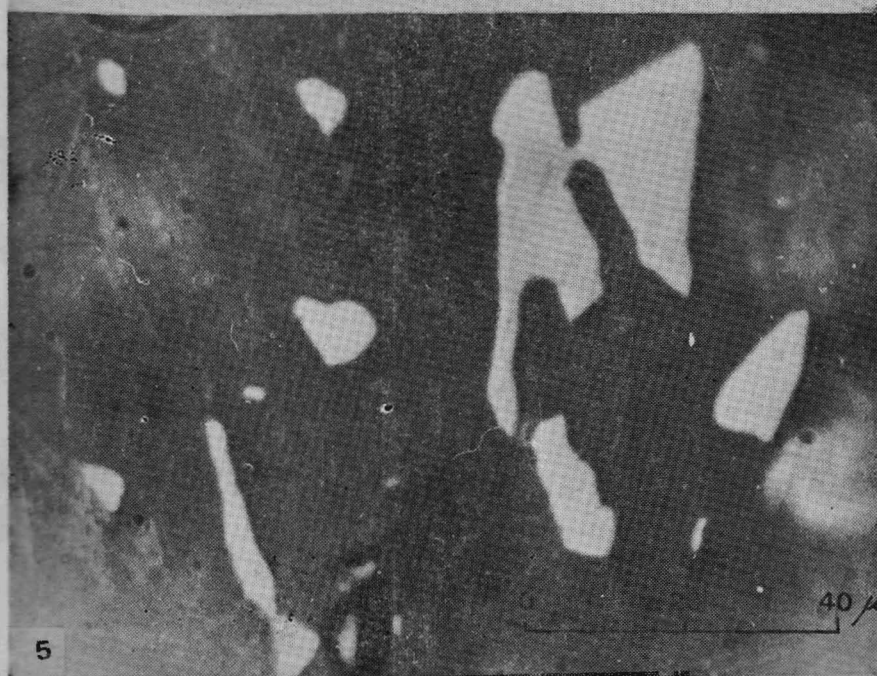
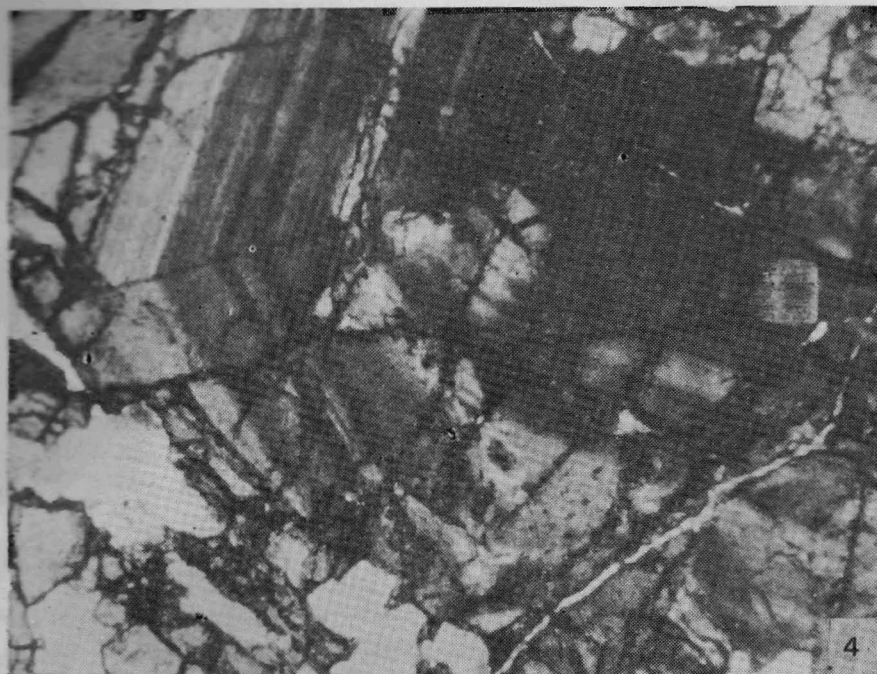


Fig. 4. Bandas de crecimiento zonal. Casiterita "San Jorge", Catamarca. x 30.

Fig. 5. Inclusiones de columbita-tantalita en la casiterita "La Argentina", San Luis. x 1.000.

Sobre las características de las inclusiones líquidas-gaseosas, merece señalarse el interesante trabajo de LITTLE (op. cit.), realizado a partir del estudio de 133 muestras entre casiteritas y minerales asociados, correspondientes a material de muy distinto origen y procedencia. Entre sus conclusiones señala que la temperatura del llenado (filling) de las inclusiones para yacimientos hidrotermales varían en un rango de 300° a 500°, pudiendo alcanzar los 600°. Dado que no acepta el carácter neumatolítico de los fluidos mineralizantes, sugiere que el transporte del estaño podría haber tenido lugar como estanato o thioestanato alcalino con posibilidades incluso de soluciones portadoras de clorofluoestanato alcalino.

f) *Densidad.* — En algunas de las muestras estudiadas se determinó su densidad mediante el uso del picnómetro, con los siguientes resultados:

1. La Argentina	6,72
3. San Fernando	6,85
5. San Jorge	7,13
8. Sierra de Mazán	6,84
10. Costra cerro Pululus	6,85
11. Espina cerro Pululus	6,80
13. <i>Estaño madera</i>	6,75

COMPOSICION DE LAS CASITERITAS

Todas las muestras fueron analizadas en primer término por espectrometría en la CNEA, cuyos resultados semicuantitativos se indican en el cuadro 3.

Evaluaciones obtenidas visualmente por comparación con placas de referencias ("Master Plates" de Jarrell Ash y de Spex Industries), y con placas en las que se habían registrado previamente espectrogramas de patrones, sobre base grafito, que contenían respectivamente 3300-1100-330-100-33-10-3,3-1 ppm de los siguientes elementos; entre otros: Ag, Al, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Si, Ta, Ti, V.

Con el objeto de conocer el contenido en óxido de estaño, 9 de las 13 muestras fueron evaluadas por vía química, en los laboratorios del Servicio Nacional de Minería (cuadro 4); en dos de ellas se dosaron los óxidos de tantalio y columbio.

Finalmente, se recurrió a la activación neutrónica para determinar cuantitativamente entre otros elementos trazas, Sc, In, Ga, Ta, y W, lo que se llevó a cabo en el Centro Atómico Ezeiza (cuadro 5).

Análisis espectrográfico, semicuantitativo, en por ciento

CUADRO 3

Muestra	Si	Fe	Mn	Ti	Nb	Ta
1	1-3	0,3-1	0,3-1	0,3	3	> 3
2	0,01-0,03	0,01-0,03	0,001-0,003	0,003	0,01	0,1
3	0,1	0,1-0,3	0,01-0,03	0,01-0,03	1-3	0,3-1
4	0,1-0,3	0,1-0,3	0,003	0,3	0,01-0,03	< 0,1
5	0,1-0,3	0,1-0,3	0,003	0,1	0,01-0,03	< 0,1
6	0,1-0,3	0,3	0,1-0,3	0,03-0,1	0,01-0,03	< 0,1
7	1-3	0,01-0,03	0,001	0,1	0,01	< 0,1
8	0,01-0,03	0,01	0,001-0,003	0,1	0,01-0,03	0,3
9	0,01-0,03	0,01	0,001-0,003	0,1	0,01-0,03	< 0,1
10	0,1-0,3	0,03-1	0,003	0,003-0,01	0,01	< 0,1
11	0,1	3	0,01-0,03	< 0,003	0,01	< 0,1
12	> 3	1	0,003-0,01	0,1	0,003	< 0,1
13	0,1-0,3	0,1-0,3	0,03	0,003	0,003-0,01	0,1

Aparte de los elementos señalados se comprobó la presencia de Al: con valores de 0,003 a 0,01 y de hasta 0,1-0,3 % para la muestra de "Vil Achay" (feldespato) y Pirquitas (arcilla).

- V: en cantidades expresadas en milésimas por ciento, con un máximo de 0,1-0,3 % en la casiterita de Arrequeintín.
- Sb: en centésimas con 0,1-0,3 % para Pirquitas y de 0,3-1 y 1-3 % para las costras y espinas de cerro Pululus, respectivamente.
- Ni: menos de 30 ppm, con guarismo de 100 para Pirquitas y Arrequeintín.
- Pb: en proporción máxima de 0,03 % en el caso de Pirquitas.
- Co: en mayor cantidad que el níquel, con un máximo de 100-300 ppm en la muestra de "San Jorge"; de 100 para "La Argentina"; de 30-100 para "San Salvador", "San Jorge" y "San Alfredo" y menor de 30 ppm para las restantes.
- Bi: en cantidades inferiores a 10 ppm, llegando a 10-30 en el *estaño madera*.
- Cu: bajos registros, con cifras del orden de 10-30 ppm y un máximo de 100 para la casiterita de "Vil Achay".
- Ag: Menor de 3 ppm, excepto Piriquita que acusó 1000.
- Mo: entre < 30 y 1000 ppm. Esta última cifra para "La Argentina" y costra cerro Pululus.

CUADRO 4

Análisis químico, por ciento

Muestra	SnO ₂	Muestra	SnO ₂
1	92,2	8	99,0
3	96,3	10	96,6
4	95,6	12	80,2
5	98,8	13	95,6
7	91,9		

En las muestras de casiteritas pegmatíticas 1 y 3 se determinó su contenido en Ta₂O₅ y Nb₂O₅ con los siguientes valores: 1,4 y 0,5 % y 0,3 y 0 %, respectivamente. El material de Pirquitas acusó 0,2 % Sb y 0,1 % S.

ANÁLISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Las evaluaciones de Sc, Ga, Fe, In, Mn, Ta y W fueron efectuadas por dos de los autores con la participación de los licenciados María Isabel Milá y Marcelino Lage, en el Laboratorio de Análisis por Activación, División Aplicaciones Tecnológicas de los Radioisótopos de la Gerencia de Radioisótopos y Radiaciones de la CNEA.

Se trata de la segunda oportunidad en nuestro país, en que se recurre a la aplicación de este método en el estudio de minerales, en mayor escala.

A los efectos de lograr condiciones óptimas se realizaron ensayos combinados de diferentes tiempos de irradiación y decaimiento. Se preparó un *standard* con agregados de elementos a determinar en volúmenes conocidos. Se tuvieron en cuenta las interferencias posibles y la estimación de su orden se determinó de datos tabulares.

Las muestras, con el *standard* y el blanco, debidamente condicionadas fueron irradiadas en el reactor RA 3 del Centro Atómico Ezeiza.

Sin entrar en otros detalles de la técnica aplicada que escapan a los objetivos del trabajo, se menciona que para la determinación del *In* y *Mn* el periodo de irradiación fue de 10 minutos, con mediciones 3 horas después, momento en el cual los picos de energía Gamma más importantes, 116 m *In* y 56 m *Mn* tienen el mismo número de cuentas que el *standard*. Transcurridas 24 horas, se obtuvieron las condiciones favorables para obtener la geometría en las mediciones de ^{72}Ga y ^{187}W . Irradiaciones de 48 horas con tiempos de decaimientos de 15 a 20 días, fueron necesarias para establecer el contenido en *Sc*, *Fe* y *Ta*.

Las mediciones se llevaron a cabo recurriendo a un detector de Ge (Li) (Princeton Gamma Teach) y las concentraciones de los elementos se calcularon a partir de un programa de cálculos de áreas por el método Covell.

En el cuadro 5, se indican los resultados registrados.

CUADRO 5

Muestra	Sc ppm	Ga ppm	Fe %	In ppm	Mn ppm	Ta ppm	W ppm
1	< 6	< 8	< 8	6	1.780	23.700	31
4	40	1,4	0,2	22	6,1	33	470
5	27	5	0,13	32	6,7	46	590
6	11,4	< 120	1,5	100	3.400	43	28.000
7	3	< 20	0,44	5	65	2,2	310
8	3,8	< 4	< 0,2	< 2	50	186	13
9	13,7	6	0,09	11	19	10,8	1.100
10	< 0,25	3,2	1,3	33	15,8	22,6	7
11	< 1	0,6 \leq	6,5	18	272	< 33	17
		8,7 \leq					
12	64	5.600	0,3	250	20	< 10	< 6,5
13	0,5	< 16	2,0	1.400	480	< 7	110

PARAMETROS DE LA CELDA ELEMENTAL

Con el fin de determinar las constantes reticulares de 9 de las 13 muestras, se obtuvieron diagramas de difracción de electrones con energía de 100 KV y de

rayos X con cámara Deby-Scherrer de 114,59 mm de diámetro con registrador, con radiación $K \alpha$ de cobre.

En todos los casos el diagrama coincidió con el de la casiterita, a cuyas líneas se agregaron, en algunas muestras, otras débiles correspondientes a columbita-tantalita en el caso de "La Argentina", de muscovita de Mazán y también de cuarzo.

De acuerdo con la ficha N° 21.1250 de ASTM, las dimensiones de la celda elemental determinada por Swanson y Talge, NBS circular 539, 1,54 (1953) sobre muestra sintética de Johnson, Mathey and Co, son las siguientes:

$$\text{Tetragonal; } a_0 = 4,738 \text{ \AA} ; c_0 = 3,188 \text{ \AA} \quad Z = 2$$

Se han establecido las constantes de la celda, en cada diagrama, promediando valores derivados de los espaciados de planos 200, 110, 101, 211, 312 (fig. 6) con los resultados que se indican en el cuadro 6.

CUADRO 6

Muestra	Difr. Elec.		Rayos X		Vol. celda		Den. calc.	
	\AA		\AA		\AA^3			
	a_0	c_0	a_0	c_0	D.e	R.X	D.e	R.X
1. "La Argentina" San Luis.	4.67	3.2	4.72	3.18	70.01	70.85	7.15	7.06
3. "San Fernando" San Luis.	4.70	3.20	4.73	3.18	70.69	71.15	7.08	7.03
4. "San Salvador" Catamarca	4.76	3.9	4.73	3.19	72.28	71.37	6.92	7.01
6. "San Alfredo" Catamarca	4.76	3.19	4.71	3.16	72.28	70.10	6.92	7.14
7. "Vil Achay" Catamarca.	4.75	3.17	4.71	3.18	71.52	70.55	7.00	7.09
8. Sierra de Mazán La Rioja.	4.70	3.18	4.73	3.19	70.25	71.37	7.12	7.01
10. Costra Cerro Pululus Jujuy.	4.63	3.18	4.73	3.19	68.17	71.37	7.34	7.01
12. Rodado de Casiterita, Pirquitas, Jujuy.	4.60	3.19	4.76	3.18	67.50	72.05	7.41	6.94
13. <i>Estaño madera</i> , Río Tuzle, Jujuy.	4.66	3.20	4.73	3.18	69.49	71.15	7.20	7.03

Estas evaluaciones muestran diferencias muy pequeñas para los parámetros determinados por ambos métodos que alcanza para a_0 un máximo 3 % para la muestra de Pirquitas. De cualquier manera las diferencias con los datos de tablas son muy pequeñas.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS LOGRADOS

Las observaciones prácticas acerca de las características físicas de las muestras, no han revelado particularidad alguna digna de mención que difiera de lo ya conocido y expuesto en la literatura sobre las casiteritas.

En cuanto a la forma cristalina, se certifica su hábito prismático corto (110) (100) con caras piramidales (111) como en los individuos observados en la muestra de "San Fernando". Este tipo prevalece aunque con prisma algo más desarrollado en los cristales de origen neumatólitico. En las muestras de procedencia hidrotermal y fumarólico, este bióxido de estaño se presenta en agregados de individuos aciculares, paralelos como ser en el material de cerro Pululus, tanto en las costras como en las espinas y también en el *estaño madera*. Común es la macla de "rodilla" (011) observada en las casiteritas pegmatíticas y neumatóliticas, no presente en las originadas a menor temperatura. La macla repetida, laminar, se constató en las muestras de Mazán y "San Fernando".

Respecto del color de las casiteritas podría afirmarse que en casi todos los casos obedecería a la participación principalmente del Fe como impureza a modo de pigmentación y a inclusiones que otorgarían coloraciones pardas con distintas tonalidades y negras en las pegmatíticas. Asimismo hay que atribuir la existencia de dicho elemento como integrante de la celda elemental, en este caso como Fe^{3+} , proporcionando a la casiterita una coloración pardo oscuro-rojizo, ejemplo el material del cerro Pululus y el *estaño madera*. También sería el causante de la coloración de las bandas de las casiteritas zonadas, neumatóliticas.

Para concluir en lo referente a las características físicas más salientes, faltaría considerar los resultados registrados en la determinación de las constantes reticulares. Al respecto, cabe señalar que no obstante el elevado tenor en Fe de 6.5 % en el material de costra cerro Pululus y de 2 % en el *estaño madera*.

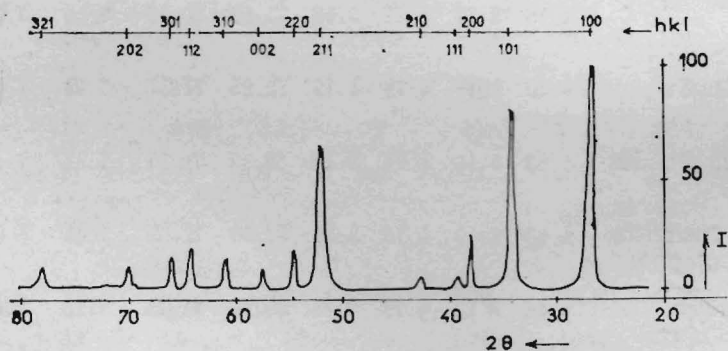


Fig. 6. Diffractograma de la casiterita.

no se ha observado ningún valor significativo de expansión o contracción de la celda elemental, donde el citado elemento y otros considerados trazas sustituyen al catión Sn^{4+} .

Los análisis espectrográficos, dentro de las limitaciones que impone la aplicación de su determinación semicuantitativa, certifica la existencia en las casiteritas de los elementos indicados en el cuadro 3, algunos de los cuales tuvieron una dosificación cuantitativa por vía de la activación neutrónica.

Ciertos elementos pertenecen a minerales que acompañan como impurezas a manera de ganga, a las casiteritas o bien como participando de sus inclusiones sólidas. Otros en cambio deben ser considerados como elementos reemplazantes

(diádocos), del catión $n\text{Sn}^{4+}$ (0,71 Å) tales como W^{4+} (0,70 Å), Fe^{2+} (0,74), Fe^{3+} (0,64 Å), Ta^{5+} (0,68 Å), Nb^{5+} (0,68 Å), Ti^{4+} (0,68 Å), Sc^{3+} (0,81 Å), esto es formando parte de la estructura propiamente dicha de la casiterita.

Entre los minerales que, en mezclas mecánicas, impurifican las muestras investigadas se encuentran: feldespato, muscovita, hematita, wolframita en el caso de "San Alfredo" y columbita-tantalita en el de "La Argentina".

Considerando las evaluaciones registradas por espectrografía y por activación neutrónica, en lo que atañe a algunos de los elementos detectados se desprende:

Fe: Al estado Fe^{2+} y Fe^{3+} , con altos valores en las casiteritas pegmatíticas de "La Argentina" y "San Fernando", como asimismo en el material de cerro Pulusul (6, % en la costra y en el *estaño madero* (2 %).

Mn: Por lo general bajos tenores en las casiteritas neumatolíticas. La elevada cifra consignada a "San Alfredo" y "La Argentina", obedece a la presencia de columbita-tantalita y wolframita, respectivamente.

Ti: Determinaciones espectrográficas, en muy variadas proporciones, de 3000-1000 y hasta 100 ppm y menos aún.

Ta: Elevado contenido en "La Argentina" (columbita-tantalita)*. En menor cantidad en casiteritas neumatolíticas e inferior aún en las restantes.

Nb: Apreciables registros en las muestras de "La Argentina" y "San Fernando", bajos en las de origen neumatolítico o hipotermales (100-300 ppm).

W: Alto tenor en la muestra de Arrequintín (1.100 ppm) muy posiblemente reemplazando al Sn. Con valores de 300-600 ppm en las muestras de "San Salvador", "San Jorge", "Vil Achay", menores en el material de cerro Pulusul y de Pirquitas, pero llamativo en el *estaño madero*.

Ga: Muy significativo el registro de 5.600 ppm en el rodado de Pirquitas, escaso en las muestras restantes.

In: Contenido elevado (1.400) ppm en el *estaño madero*, de 150 ppm en la muestra de Pirquitas y relativamente bajas proporciones en las muestras restantes, salvo "San Alfredo" con 100 ppm.

Sc: En baja proporción e independiente de las condiciones de formación de las casiteritas, de < 1 a un máximo de 40 ppm.

Resumiendo, la interpretación geoquímica respecto de la participación de los elementos trazas intervinientes en la composición de las casiteritas, acorde con las condiciones imperantes en su formación, se definiría en término general como sigue:

— En casiteritas paleozoicas, pegmatíticas y neumatolíticas (hipotermales); mayor proporción en Ta, Nb, W en las primeras e inferior en las segundas.

- En casiteritas terciarias, de origen fumarólico e hidrotermales: los más bajos contenidos en Ta, Nb. Mayores tenores en Fe al estado férrico y también muy llamativos en Ga e In. Corresponden aquí por otra parte los registros más elevados en Bi, Ag, Pb, Sb (espectrográficos).

Respecto del Ga^{3+} (0,62 Å) nada podemos adelantar en el sentido si dicho elemento forma parte integrante de la celda de la casiterita o si se encuentra en alguno de sus minerales acompañantes. Tampoco podemos precisar la ubicación del In^{3+} (0,81 Å).

Tanto uno como el otro fueron determinados como elementos esporádicos entre las trazas contenidos en las casiteritas de los yacimientos de Erzgebirge (Sajonia, Alemania), escasos en el caso del Ga y hasta de 0,1 % en el del In (SCHROECKE, 1955). FRESSER (op. cit.), menciona para los yacimientos terciarios de Bolivia, leyes máximas de 2.400 y 620 ppm de Ga e In, respectivamente, para el yacimiento de Pulacayo (mina "Canaviri").

AGREDECIMIENTO. — Los autores expresan su más sincero agradecimiento a la Dra. María Rodríguez Benyacar por su colaboración en el campo de difracción y al Dr. J. H. Capaccioli y al Lic. F. Ascoaga por las determinaciones espectrográficas; al Dr. M. Iñiguez Rodríguez por los registros goniométricos; al Lic. A. Sanguinetti por los análisis químicos y al Lic. E. Palamarzuk por la obtención de las microfotografías. Asimismo dejan expresa constancia del apoyo recibido de parte del Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AHLFELD, F., 1945. — Los yacimientos de estaño madera de Macha (Bolivia) y yacimientos similares del noroeste argentino. Not. Museo de La Plata. 10. Geol. Nº 36 - La Plata.
- AHLFELD, F., 1948. — Estudios geológicos de yacimientos minerales de la provincia de Jujuy. Universidad Nac. Tucumán. Inst. Geol. y Min., Pub. 455. 1ª Parte Jujuy.
- AHLFELD, F. y ANGELELLI, V., 1948. — Las especies minerales de la República Argentina. Univ. Nac. Tucumán. Inst. Geol. y Min., Jujuy. 115-117.
- ANGELELLI, V., 1950. — Recursos minerales de la República Argentina. I. Yacimientos metalíferos. Inst. Nac. Ciencias Nat. — Museo de Ciencias Nat. Bernardino Rivadavia. 2 - Geol. Bs. As.
- ANGELELLI, V. y FERNANDEZ LIMA, J. C., 1976. — I. Reseña de los ciclos metalogénicos de Argentina. II. Provincias metalogénicas. Segundo Simp. Geol. Regional Acad. Ciencias. Córdoba (inédito).
- ARROSPIDE, A., 1974. — Petrografía, estructura y génesis de los depósitos estanníferos tipo *greisen* del sector comprendido entre las quebradas de los Arboles y de los Ratones. Sierra de Fiambalá. Catamarca. Fac. Ciencias Naturales y Museo - La Plata (inédito).
- DEER, W.; HOWIE, R. y ZUSSMAN, D., 1962. — Rocks forming minerals. Longmans, London, 5, 5-10.
- FERNANDEZ LIMA, J. C., 1948. — Informe sobre el yacimiento estannífero "San Cristóbal", departamento Tinogasta, Catamarca. Dir. Gral. Ind. Minera. Buenos Aires, (inédito).
- FRESSER, H., 1969. — Elementos trazas de las casiteritas de Bolivia, Geobol. Serv. Minero, marzo. La Paz.
- GOLMAN, J. B., 1938. — On the properties of casiterite in connection with of its formation. Bull. Soc. Nat. Moscou. 46, 130 (M.A.8-299).

- LITTLE, W. M., 1960. — Inclusions in cassiterite and associated minerals. *Econ. Geol.* 55, 485-509.
- MALVIQINI, L., 1966. — Mineralogía y génesis de los yacimientos de estaño y plata, mina "Pirquitas", dpto. Rinconada, prov. de Jujuy. Tesis Doctoral. Fac. Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Univ. Nac. Buenos Aires.
- NOLL, W., 1949. — Zur Kristallchemie des Zinnstein. *Heidel. Beit. Miner. Petrol.* 1, 593-625 Berlín.
- OLIVERI, J. C., 1949. — Contribución al conocimiento de la geología y génesis del yacimiento estannífero "San Salvador", Dpto. Belén, Catamarca. "Dir. Gral. Ind. Minera". Buenos Aires (inédito).
- PALACHE, C.; BERMAN, H. y FRONDEL, C., 1944. — Dana's System of Mineralogy. 1, 574-581. New York.
- RAMDHOR, P., 1969. — The Ore Minerals and their Intergrowths. Pergamon Press, 990-997.
- SGROSSO, P., 1943. — Contribución al conocimiento de la minería y geología del noroeste argentino. *Bol. N° 53. Dir. Gral. Min. y Geol. Buenos Aires.*
- SCHROECKE, H., 1955. — Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnerzlagerstätten. *N. Jb. Min. Abh* 87, 416-456. Stuttgart.
- TEZON, R. V., 1957. — Minería de la Hoja 13 C. Fiambalá. Prov. de Catamarca. An 5, N° 127 M. C. I. Dir. Nac. Minería. Buenos Aires.
- WOLF, D. y ESPOZO, E., 1973. — Determinaciones geoquímicas en las casiteritas bolivianas. An. III, Conv. Nac. Geol. La Paz.



8 OCT. 1981

