

## **ALGODONITA**

**EN LA PARAGENESIS MINERALOGICA DE LA MINA KOKITO II**

**PROVINCIA DE NEUQUEN**

**Por LIDIA MALVICINI**

**Departamento de Geología, Universidad de Buenos Aires**

---

### **RESUMEN**

El estudio de las secciones pulidas de algodonita de KOKITO II, que forma con domeykita y whitneyita un discutido grupo de arseniuros de cobre, ha permitido establecer conclusiones de interés sobre su origen.

El depósito de minerales de cobre donde se ha hallado por primera vez en nuestro país se localiza en la intersección de una falla principal con un sistema de fracturas, en tobas andesíticas y areniscas tobáceas del Cretácico superior. La algodonita es el principal mineral de mena y forma nidos y vetas ramificadas, acompañada de cuprita, tenorita, malaquita, azurita y cobre nativo, dentro de masas de baritina y calcita. Al microscopio, en cortes pulidos, la algodonita presenta textura coliforme y se observan dos capas de diferente composición, alternadas y concéntricas. La capa tipo I, de algodonita  $\alpha$  con inclusiones microscópicas de cobre, y la capa II, de algodonita  $\alpha$ , conteniendo cuerpos de desmezcla de algodonita  $\beta$ . Ambas capas son ópticamente distintas, pero no difieren en su diagrama de rayos X. La algodonita  $\alpha$  y la  $\beta$  fueron determinadas mediante métodos ópticos y ensayos de corrosión diagnóstica.

En la zona de oxidación, la algodonita  $\alpha$  se descompone, pasando a cobre nativo y a un compuesto de arsénico muy soluble. El cobre formado pasa rápidamente a cuprita. La forma  $\beta$  es más resistente a la oxidación que la  $\alpha$ , pero se han observado frecuentes reemplazos pseudomórficos de  $\beta$  algodonita por calcosina y covellina supergénicas. Esto no ha podido observarse con la forma  $\alpha$ .

La superposición de texturas coliformes y de desmezcla observadas en algunas capas y la alternancia de capas de diferente composición sugieren una variación rítmica de las soluciones coloidales de arseniuros en el momento de depositarse, cristalización y lenta desmezcla al estado sólido de algodonita  $\beta$  de las masas de algodonita  $\alpha$ .

### ABSTRACT

The first occurrence of a copper arsenide in Argentina, algodonite, in copper deposits is reported. The author outlines from textural features its probable origin. These hydrothermal deposits are at present of no economic value, occupying a set of fault fissures within cretaceous andesitic tuffs and tuffaceous sandstones. Algodonite is the principal ore mineral with a "tubercular" texture. Associated are cuprite, tenorite, native copper, covellite chalcocite. The gangue of calcite, barite, zeolite are well crystallized. Calcite shows comb structure. Microscopic examination in polished sections of algodonite show colloform texture and two different alternating types of concentric layers:  $\alpha$  algodonite of layer 1, contains microscopic copper inclusions. Layer 2, of  $\alpha$  algodonite contains exsolution bodies of  $\beta$  algodonite. Both are optically different, but they cannot be distinguished with X Rays methods.  $\alpha$  and  $\beta$  algodonite were distinguished by optical observation and etch tests.

In the oxidation zone,  $\alpha$  algodonite is easily broken down leaving copper, while the arsenic migrates as a soluble compound. The former is rapidly converted to cuprite.  $\beta$  algodonite is more resistant to oxidation than the  $\alpha$  component. Pseudomorphic replacement of the  $\beta$  algodonite by chalcocite and covellite is frequently observed. This has not occurred in the case of  $\alpha$  algodonite. Rhythmic variation of the colloidal arsenide solutions during deposition, followed by slow recrystallization and solid state diffusion of  $\beta$  from  $\alpha$  algodonite is considered as its probable origin.

### INTRODUCCION

En un trabajo anterior (Malvicini E. y Sesana F., 1960), donde me cupo la responsabilidad del estudio de los minerales opacos a luz reflejada, fue adelantado el hallazgo de algodonita en la mina Kokito II, mineral no mencionado previamente en la literatura mineralógica argentina. Considerando que una ampliación respecto, sobre todo, de la génesis, podría contribuir al conocimiento de las condiciones de formación de los arseniuros de cobre, los cuales son problemáticos a la luz de las investigaciones, realicé con posterioridad un muestreo del yacimiento ubicado en la provincia de Neuquén.

La algodonita ( $\text{Cu}_6\text{As}$ ) forma parte de los compuestos de cobre y arsénico que se hallan en la naturaleza y de los cuales, hasta el momento, sólo tres han podido ser identificados mediante análisis de rayos X (Ramsdell, 1929). Estos compuestos son:

*Whitneyita*: ( $\text{Cu}_6\text{As}$ ) (mezcla de dos minerales, cobre con un 4 % de arsénico y algodonita).

*Algodonita* ( $\text{Cu}_6\text{As}$ ) -  $\text{Cu}_7\text{-As}$ ) hexagonal (ASTM, 1960), pseudo-hexagonal, ortorrómbica (Ramdorh, 1950).

*Domeykita*: ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ), cúbica (a más de  $225^\circ\text{C}$ ) y hexagonal (a menos de  $225^\circ\text{C}$ ).

La formación de estos compuestos tiene lugar porque a pesar de que los metales nativos, cobre y arsénico, tienen diferente estructura cristalina y diferente valencia, al poseer radios atómicos cercanos, son capaces de formar un cierto grado de soluciones sólidas.

Ahora bien, al realizarse investigaciones en fases de equilibrio con el sistema Cu-As (Hansen, 1936), se encontró que los productos obtenidos en el laboratorio diferían de los que se hallaban en la naturaleza, lo cual dificulta la labor en el estudio sintético de este grupo. A pesar de esto las conclusiones obtenidas son de gran valor para un estudio completo de los arseniuros de cobre y en resumen son las siguientes (Edwards, 1947).

a) El cobre puede contener en solución sólida hasta un 4 % de arsénico; b) Al aumentar el contenido de arsénico desde más de 4 % hasta el 30 %, se forma un compuesto de ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ), que tiene relaciones eutécticas con la solución sólida Cu-As, siendo la composición del punto eutéctico: Cu - 78 - As : 22; c) Entre el cobre arsenical y el  $\text{Cu}_3\text{As}$ , no pueden obtenerse productos intermedios; d) El  $\text{Cu}_3\text{As}$  formado en el laboratorio y el  $\text{Cu}_3\text{As}$  (*domeykita*) natural difieren en sus diagramas de rayos X y en sus propiedades físicas, pero con esta composición determinada a la temperatura de  $225^\circ\text{C}$ , aproximadamente, se produce una inversión de la forma cúbica a la hexagonal; e) El compuesto  $\text{Cu}_6\text{As}$  (*algodonita*) no puede obtenerse artificialmente porque es inestable en su punto de fusión y se descompone en  $\text{Cu}_3\text{As}$  y una solución de cobre arsenical. Sin embargo, la *algodonita* natural es un mineral homogéneo, del cual se obtiene un diagrama característico de rayos X.

Ante estos resultados Edwards ha llegado a la conclusión que las diferencias entre las relaciones de equilibrio de los minerales que se forman en la naturaleza y los obtenidos en el laboratorio se deben a: 1) Las presiones a las cuales se realizó el trabajo eran diferentes a las que predominaban al originarse el depósito. 2) La *algodonita* y *domeykita* se forman por un proceso de difusión sólida durante el enfriamiento lento del yacimiento.

Con respecto a los trabajos realizados por mineralogistas para determinar sus propiedades físicas y sistema cristalino, han sido muy numerosos y los más completos son los de Ramdohr (1950) y Padera

(1951), a pesar de los cuales no han llegado a una unificación de criterios en su clasificación respecto de otros autores, quedando la posibilidad que se hubiera trabajado con muestras de composición química diferente.

La algodonita hallada en nuestro país presenta propiedades físicas algo distintas a las descritas, acercándose a las propiedades obser-

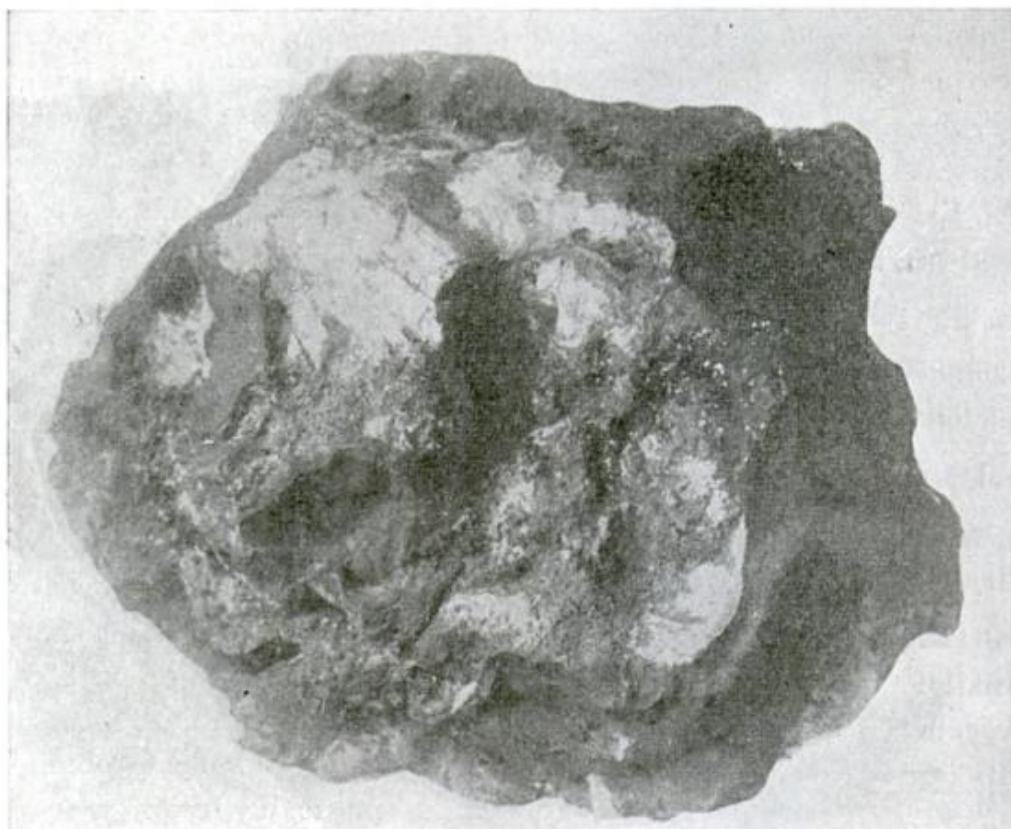


Fig. 1 — Agregado cristalino de algodonita en masas botroidales (gris oscuro), cuprita pulverulenta (gris claro), y baritina en cristales tabulares blancos, procedente de la mina Kokito II, Prov. de Neuquén. x 1.

vadas por Uytendogaardt (1951) y texturas suficientemente típicas como para poder establecer su origen.

#### UBICACION DEL DEPOSITO Y GENERALIDADES

La mina Kokito II se halla en la zona denominada "Media Luna", entre Cerro Carrizo y Cerro Bayo, a unos 55 km de Plaza Huincul, departamento de Picún Leufú, provincia de Neuquén. Los estratos que afloran en la región pertenecen al grupo Candeleros (Suero, 1951), de

los Estratos con Dinosaurios (Cretácito Superior), formados por tobas andesíticas y areniscas tobáceas. En la zona mineralizada predominan las tobas cristalotíticas, color pardo rojizo a amarillento, de un tamaño de grano muy variado y que contienen fragmentos de andesita algo alterada, cristales fracturados de plagioclasa (andesina ácida), cuarzo, piroxeno epidotizado, en una matrix de plagioclasa y con cemento de cuarzo microcristalino.

Una falla rumbo N 56 E y buzamiento que varía a lo largo del rumbo de vertical a 60 NW, atraviesa la zona, durante 2 km.

Otras fallas menores, de rumbo general NS, cortan a la anterior y es en dichas intersecciones donde se localiza la mineralización más importante. Esta consiste en nidos y guías irregulares, muy ramificadas, de poca potencia (60 cm), formadas por algodónita, cuprita, tenorita, cobre nativo, malaquita, azurita y crisocola en ganga de baritina y calcita.

Ha habido una reactivación de los movimientos y los minerales primarios aparecen brechados y luego cementados por productos secundarios.

En algunas zonas de la falla principal se han originado grandes espejos de falla sobre calcita, cosa que no sucede en las fallas menores, lo cual es acorde con la idea de que la reactivación de los movimientos se produjo en el plano de la falla principal.

Lamentablemente la escasez de labores no ha permitido apreciar la importancia económica del yacimiento, pero el muestreo efectuado fue suficiente para los fines propuestos.

#### MINERALOGIA DEL DEPOSITO

Algodónita ( $Cu_6As$ ): macroscópicamente la algodónita se halla en agregados masivos botroidales y tuberculares rodeados por masas de baritina. En cortes pulidos se observa que esos agregados presentan textura colloforme y están formados por dos tipos alternados de capas diferentes por su color y dureza (lám. 1, fig. 3).

La capa que llamamos tipo 1, forma generalmente el centro del bandeado, y es de color crema grisáceo rosado, siendo esta última tonalidad producida por microscópicas inclusiones de cobre nativo. Pule con mayor dificultad que la capa 2, quedando en su superficie pequeños agujeros. Su dureza aproximada es —C. y tiene fractura irregular.

La capa 2 está formada por un mineral crema grisáceo que forma la base, en la que se encuentran, con textura de desmezcla, cuerpos irregulares de color crema verdoso azulado. Estos cuerpos están algo elongados y su tamaño se reduce en ciertas zonas hasta llegar a formar una textura moteada, orientándose a veces según dos direcciones preferenciales, en bandas finas de segregación. La dureza de la capa 2 es C, su fractura es concoidal y tiende a desarrollar contornos redondeados con mayor intensidad que la capa 1. Los cuerpos de desmezcla hallados son ligeramente más duros que el mineral base.

Estudiando detenidamente los contactos entre dos capas distintas, se comprueba que el mineral que forma la base de ellas es el mismo y que las diferencias que presentan la capa 1 y la 2 son producidas por las inclusiones de cobre en la 1 y los cuerpos de desmezcla en la 2.

Al realizar reacciones de corrosión diagnóstica y diagrama de Rayos X, se corrobora que ese mineral, que es el principal componente de las dos capas, es el mismo, correspondiendo a la forma llamada algodónita  $\alpha$ .

La presencia de algodónita  $\beta$ , que forma los cuerpos de desmezcla, fue comprobada mediante ensayos de corrosión.

Como los datos y conclusiones sobre arseniuros de cobre, descriptos por diferentes mineralogistas, como ya se ha dicho anteriormente, no sólo no son coincidentes entre sí, sino que no concuerdan exactamente con los observados en las muestras de Kokito II, se han tabulado los principales resultados obtenidos por ellos y los de nuestras muestras (cuadro 1).

A continuación se dan los valores obtenidos, de los diagramas de polvo realizados por R. Clayton, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires con material procedente de las dos capas y los que figuran en las fichas de ASTM (1960) correspondientes a algodónita.

A S T M		Capa tipo (1)		Capa tipo (2)	
d	I	d	I	d	I
2,25	20	2,24	20	2,24	20
2,11	40	2,11	40	2,11	40
1,989	100	1,983	100	1,983	100
1,537	10	1,532	10	1,532	10
1,299	20	1,29	20	1,29	20
1,194	20	1,19	20	1,19	20

Los otros minerales encontrados en el yacimiento son típicos de la zona de oxidación y consisten en:

1) *Cuprita*: La cuprita se halla en sus variedades más comunes, metálica y pulverulenta, desarrollando texturas que indican una variación en el medio donde se ha depositado. Resulta ser el producto principal de la oxidación de la algodonita y del cobre nativo y cuando precipita *in situ* lo hacen en cristales dodecaédricos y en láminas delgadas que alternan con las capas de algodonita tomando el conjunto un aspecto de exfoliación catafilar. Cuando entra en solución y se redeposita sobre calcita origina formas colloformes y framboidales (lám. 1, figs. 5-6) o cristaliza en espacios abiertos, en pequeños dodecaedros o cubos que forman drusas.

2) *Tenorita*: Forma finos agregados plumosos desarrollados sobre masas de baritina y calcita, o es pseudomórfica de cuprita, encontrándose en pequeñas cavidades acompañada de este mineral.

3) *Cobre nativo*: Es otro de los productos de oxidación de algodonita. El reemplazo de algodonita por cobre comienza de los bordes hacia el centro, y como posteriormente el cobre pasa a cuprita, quedan relictos de cobre en capas muy finas, entre la algodonita y la cuprita.

También se forma a partir de las inclusiones que presentan las capas de algodonita tipo 1. El origen más probable de esas inclusiones es que, o fueron producidas por exsolución lenta de cobre o resultan de la alteración de otras inclusiones anteriores no conocidas.

Finalmente el cobre que ha sido disuelto se redeposita entre los planos de clivaje de baritina, en agregados arborescentes o en cristales mal formados.

4) *Calcosina-covellina*: Están mezcladas tan íntimamente que las propiedades ópticas de cada una de ellas están enmascaradas por las de la otra.

Forman venillas muy finas de reemplazo que atraviesan a la algodonita  $\alpha$ , siguiendo a veces contactos entre granos y reemplaza pseudomórficamente a los cuerpos de desmezcla formados por algodonita  $\beta$ .

Los minerales antes citados se hallan en una ganga de baritina y calcita, acompañados por algunos carbonatos de cobre, crisocola y zeolitas.

La baritina se presenta en agregados masivos y fibrorradiados y en pequeños cristales tabulares que rodean y atraviesan a los cuerpos de algodonita, reemplazándola automórficamente.

Es a veces pseudomórfica según calcita y puede reemplazar a las zeolitas. La calcita forma venas de relleno, generalmente con textura de peine o se halla en agregados compactos formados por mineral finamente pulverizado, debido a movimientos postminerales. En general pocos son los cristales de calcita que se han podido conservar bien desarrollados porque a la acción de esos movimientos se han sumado los efectos de disolución y redepositación característicos de la zona de oxidación.

Acompañando a la calcita, hay malaquita, azurita y algo de crisocola, que a veces reemplazan a la cuprita, zeolitas y al cemento de la roca de caja. Cuando se depositan en cavidades desarrollan texturas coliformes. Las zeolitas reemplazan al cemento de las tobas que constituyen la roca de caja, forman venillas de relleno y se depositan en cavidades formando drusas.

La zeolitización es el principal proceso de alteración de la roca de caja y aparte de ello sólo se ha encontrado escasa sericita reemplazando a las plagioclasas de las tobas.

#### COMPORTAMIENTO DE LA ALGODONITA EN LA ZONA DE OXIDACIÓN

Como ya se ha explicado en la descripción mineralógica, la algodonita  $\alpha$  pasa rápidamente por oxidación a cobre y a un compuesto de arsénico muy soluble que migra rápidamente de la zona. El cobre formado es inestable y se oxida a cuprita, y en general se lo puede observar en este depósito como un mineral de transición entre algodonita y cuprita.

La algodonita  $\beta$  en cambio resiste con más intensidad el pasaje a cuprita pero en cambio ha de poseer algún factor (composición o estructura cristalina) más favorable para ser reemplazada por calcosina y covellina. Esto puede ser observado en una misma muestra donde dichos sulfuros forman venillas de reemplazo al atravesar la algodonita  $\alpha$  y al llegar a la algodonita  $\beta$  la reemplazan en casi su totalidad.

#### SECUENCIA Y ORIGEN DEL DEPÓSITO

La depositación de los minerales ha sido en orden del más antiguo al más moderno: zeolitas, calcita, algodonita y baritina.

De lo observado en el campo y en el laboratorio pudo establecerse que durante la formación del depósito se produjeron los siguientes



procesos: 1) Movimientos que causaron el fallamiento de la zona. 2) Zeolitización de la roca de caja. 3) Afluencia de soluciones carbonatadas que precipitaron calcita en diaclasas y fracturas. 4) Mineralización de sulfuros escasos y arseniuros, que se depositaron sobre los cuerpos de calcita y las tobas que contenían un alto porcentaje de hidróxidos de hierro. 5) Deposición de baritina que reemplazó a los minerales anteriores. 6) Movimientos póstumos de poca importancia que produjeron una reactivación de las fallas y brechación leve de los minerales de mena. 7) Oxidación y cementación.

Con respecto a la mineralización de los sulfuros mencionados, la presencia de calcosina-covellina, de origen secundario, sugiere una mineralización hipogénica, aunque escasa, de sulfuros. En un trabajo anterior (Sgrosso, 1933), efectuado en la zona de la mina Kokito II, se cita la calcopirita entre los minerales hallados al comenzar las labores, pero que en las muestras obtenidas en la actualidad no ha podido observarse.

El yacimiento es hidrotermal de baja temperatura y puede relacionarse con las manifestaciones cuprobaríticas del terciario inferior, comunes de hallar en Neuquén.

#### CONCLUSIONES

1) El depósito de algodónita de la mina Kokito II, provincia de Neuquén, es hidrotermal de baja temperatura, y el carácter de las soluciones portadoras de arseniuros fue de naturaleza coloidal en el momento de depositarse (texturas colloformes) explicable por la presencia de sulfuro de hidrógeno, que actúa como peptizante, incrementado por un medio de depositación favorable (calcita).

2) Las diferencias físicas entre los dos tipos de capas, la 1, formada por algodónita  $\alpha$  con inclusiones de cobre, y la 2, de algodónita  $\alpha$  conteniendo a la forma  $\beta$  en cuerpos de desmezcla, puede explicarse considerando que si la llamada algodónita  $\beta$  tiene un ligero aumento en su contenido de arsénico con respecto a la algodónita  $\alpha$ , sin llegar a ser una domeykita, sus propiedades y las de la capa 2, que la contiene, variarán: diferencias de color, aumento de dureza, tendencia a formar capas delgadas de bordes redondeados y fractura concoidal.

La capa, donde predomina la algodónita  $\alpha$  presentando inclusiones de cobre, tenderá a desarrollar formas masivas, con una dureza menor

que la capa 2, y fractura irregular, aproximándose en sus propiedades a la algodinita  $\alpha$  pura.

3) En la zona de oxidación, la algodinita  $\alpha$  pasa rápidamente a cobre nativo y a un compuesto de arsénico muy soluble, y luego a cuprita. El cobre parece ser un mineral intermedio en su oxidación a cuprita.

La algodinita  $\beta$  pasa lentamente a cuprita y no ha podido observarse el pasaje a cobre nativo.

La algodinita  $\beta$  puede ser reemplazada totalmente por algunos sulfuros secundarios de cobre (calcosina-covellina); en cambio la algodinita  $\alpha$  es más resistente al reemplazo.

4) En la muestra estudiada se observaron hechos un tanto sorprendidos como fueron la superposición de texturas coloidales, y de desmezcla en aquellas capas formadas por algodinita  $\alpha$  conteniendo algodinita  $\beta$ , y además la forma alternada de depositarse de dichas capas con aquéllas, conteniendo algodinita  $\alpha$  con inclusiones de cobre. Estas observaciones sugieren la variación rítmica de las soluciones coloidales de arseniuros durante la depositación, que formaron capas de composición distinta. A continuación hubo una cristalización lenta y exsolución de las inclusiones de cobre en algunas capas de algodinita  $\alpha$  tipo I, mientras que aquellos donde coexistían las formas  $\alpha$  y  $\beta$  de algodinita se produjo la separación en estado sólido, a veces controlada cristalográficamente, de algodinita  $\beta$  de las masas de algodinita  $\alpha$ . Estos resultados coinciden en parte con la teoría de Edwards sobre el origen de algodinita y otros arseniuros de cobre.

*Agradecimientos.* — Agradezco al Dr. Bernabé Josué Quartino la lectura y corrección del manuscrito y las sugerencias sobre el mismo. Al Dr. Abraham Jutoran y al licenciado Roberto L. Caminos su asesoramiento en el trabajo de campaña y fotografía, respectivamente.

#### LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- ASTM (1960). *Index to the X. Ray powder data file.* — Special Technical Publication 48, 1, 45.
- BUTLER, B. S. AND BURBANK, W. S. (1929). *The Cooper Deposits of Michigan, U. S. Geological Surv. Prof. Paper.* 144, 56.
- EDWARDS, A. B. (1960). *Textures of the ore Minerals.* — Melbourne. 55.
- HANSEN, M. (1926). *Aufbau der Zweistofflegierungen.* — Berlin.
- LINDGREN, W. (1933). *Minerals Deposits.* — U. S. New York. Londres.

- MALVICINI, L., SESANA, F. (1962). *Sobre el Hallazgo de Algodonita en la Argentina.*— An. de las Iras. J. Geol. Arg., T. II, 191.
- PADERA, K. (1951). *Revision of the Domeykite Algodonite group.* — Bulletin International de l'Academie Tchèque des Sciences, nº 4.
- RAMDOHR, P. (1950). *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.* — Akad. Verlag. Berlin.
- RAMSDELL, L. S. (1929). *An X Ray Study of the Domeykite group.*—Am. Min. 14, 133.
- SGROSSO, P. (1933). *Informe sobre las minas de cobre de Picún Leufú.*—Dir. Nac. de Min. y Geol. Buenos Aires (irédito).
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1960). *Erzmikroskopisches Praktikum.* — Stuttgart.
- Y RAMDOHR, P. (1962). *Lehrbuch der Erzmikroskopie.* — Berlin.
- SUERO, T. (1951). *Descripción Geológica de la Hoja 36 o "Cerro Lotena".* — Dir. Nac. Geol. y Min. Bol. 76.
- UYTENBOGAARDT, W. (1951). *Tables for microscopic identification of ore minerals.*— Princeton U. P., 124.

Manuscrito recibido en marzo de 1963.

## EXPLICACION DE LA LAMINA I

- Fig. 1: Textura de exsolución observada en la capa tipo 2, resultante de la desmezcla al estado sólido de algodonita  $\beta$  de la forma  $\alpha$ . Inmersión en aceite.  $\times 380$ .
- Fig. 2: Corrosión de la muestra anterior con ácido clorhídrico 1:1. La algodonita  $\alpha$ , que es el mineral que forma la base, es rápidamente atacada, oscureciéndose. La forma  $\beta$  aún no ha reaccionado.  $\times 380$ .
- Fig. 3: Textura en capas de composición diferente de algodonita, mostrando la variación rítmica de soluciones coloidales durante la depositación.  $\times 3$ .  
*Capa 1:* Forma el centro del agregado y la capa externa consiste en algodonita  $\alpha$  con inclusiones microscópicas de cobre.  
*Capa 2:* Algodonita  $\alpha$  conteniendo la forma  $\beta$  en cuerpos de desmezcla.
- Fig. 4: Pasaje de algodonita (gris claro) a cuprita (gris oscuro) por oxidación. Parte de la algodonita ha quedado aislada dentro de las masas de cuprita.  $\times 20$ .
- Fig. 5: Textura colloforme desarrollada por la depositación de cuprita (gris oscuro) sobre calcita.  $\times 72$ .
- Fig. 6: Pasaje de cuprita con textura framboidal a cristalina.  $\times 54$ .

