

LAS MONACITAS-(ND) CON SAMARIO DE LOS DIQUES CARBONATÍTICOS DEL SECTOR NORORIENTAL DE LA SIERRA DE COBRES, SALTA, ARGENTINA

M. Del Blanco¹⁻³, M. Costas Ulbrich², H. Echeveste¹⁻³ y S.R.F. Vlach²

1 Instituto de Recursos Minerales (INREMI) calle 47 # 522, (1900), La Plata

2 Instituto de Geociências, Universidad de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil

3 Cátedra de Mineralogía, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, (UNLP)

ABSTRACT. Composition of monazites from carbonatites dikes of Sierra de Cobres, Salta province, Argentine, were determined with microprobe analysis. It was defined that this mineral have an uncommon distribution of ETR, with relatively high amount of Nd-Sm-Gd, called Samarian Monazite-(Nd). It is also possible the presence of Huttonite, a monoclinic thorium silicate, isostructural of monazite.

Introducción

La determinación de contenidos anómalos en elementos del grupo de las tierras raras en cuerpos carbonatíticos del área de la Sierra de Cobres, Salta, generó la inquietud de determinar las fases minerales en las que se alojan estos elementos. Los análisis efectuados sobre roca total indicaron, además, altos contenidos y una distribución de elementos de las Tierras Raras (ETR) poco frecuente en carbonatitas, con elevados contenidos en ETR intermedias (Nd-Tb). Microanálisis efectuados han permitido comprobar que los minerales portadores de estos elementos son esencialmente las monacitas, las que por su patrón de distribución de ETR pueden ser denominados como monacitas-(Nd). Esto último conlleva implicancias económicas, dado el mayor valor que tienen en el mercado, respecto a las ETRL (ETR livianas).

Metodología

Como primera etapa, se efectuó un muestreo orientativo de alguno de los diques carbonatíticos y vetas hidrotermales asociadas, ubicados al sur del río de las Burras, en las estribaciones septentrionales de la Sierra de Cobres. Sobre ellas se practicaron estudios petro-calcográficos, y mediciones de radiactividad natural, con discriminador, para determinar los contenidos de Th²³². Sobre

muestras seleccionadas se practicaron análisis por activación neutrónica (efectuados en el Centro Atómico Ezeiza, CNEA) e inducción de plasma (Actlabs, Canadá), donde se determinaron el grupo ETR, Th y otros elementos traza. Ambas metodologías arrojaron resultados comparables entre sí.

Confirmadas las anomalías en ETR y Th, y observándose una buena correlación entre estos, se postuló como hipótesis de trabajo que los minerales portadores de tierras raras contenían torio, apareciendo por lo tanto los fosfatos como especies de interés (Del Blanco et al, 1996).

Debido a lo disperso de su distribución y el reducido tamaño de las especies minerales se recurrió a una concentración mediante líquidos pesados (bromoformo) y selección con lupa binocular. Análisis mineralógicos (DRX) revelaron la presencia mayoritaria de monacita en ese concentrado.

Finalmente, sobre muestras seleccionadas se recurrió a microanálisis por microsonda electrónica marca Jeol Superprobe JXA - 8600, con sistema automático NORAN TN-5600, sobre monacitas y otras especies minerales, realizados en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de São Paulo, Brasil. Los mismos fueron efectuados con la técnica de barrido (EDS)

sobre el concentrado de minerales pesados y en forma cuantitativa (WDS) sobre cortes delgados confeccionados para tal fin. Los análisis fueron realizados con 20 kV e 50 nA y el tiempo de conteo fué de 20" para los elementos mayores ($> 10\%$ en peso) y 60" para los demás. Los patrones empleados incluyeron materiales sintéticos para: ETR e Y (vidrios de Drake y Weill), Th (ThO_2), U (UO_2), Ca y P (apatita), Sr (anortita); para Si fue utilizada olivina natural.

No fueron determinados los valores de Eu, Tb y los elementos más pesados que el Dy, debido a la existencia de interferencias (por ej. los picos secundarios de Pr y Nd interfieren con el pico L_α del Eu).

Marco geológico local

El área está integrada por diversas unidades litológicas que abarcan desde el Paleozoico inferior al Cuartario.

La unidad más antigua corresponde a leptometamorfitas de la F. Acoyte (Ordovícico inferior), de gran distribución areal. Estas aparecen intruídas por unidades magmáticas correspondientes a la Faja Eruptiva de la Puna Oriental, de edad silúrica, cuya composición varía desde granitos a granodioritas. En el Paleozoico superior se emplazó en el área un nuevo evento magmático, representado por dioritas, monzodioritas y diques de composición leucogranítica.

A partir del Jurásico superior y hasta el Cretácico medio se registra un nuevo pulso magmático, integrado por tres unidades litológicas, que son el Batolito Compuesto de Tusaquillas, (Zappettini, 1989) esencialmente granítico, al que se suma un cortejo de diques de variada composición (lamprófiros, riolitas, sienitas); Lacolito Compuesto de Rangel, de composición sienítica a granítica y finalmente un cortejo filoniano asociado integrado por lamprófiros, sienitas, cuerpos carbonatíticos y vetas hidrotermales. Completan el cuadro estratigráfico eventos ígneos del Terciario

superior y depósitos sedimentarios del Cuartario.

Carbonatitas

Estos cuerpos se vinculan al pulso magmático jurásico-cretácico, de caracteres alcalinos. Se seleccionaron para su estudio aquellos catalogados por Zappettini (1989, 1990) y Lurgo y Zappettini (1989) como tardíos, de menor temperatura, que son los que a su vez exhiben la mayor variedad mineralógica. Estos diques presentan longitudes variables entre 200 a 1500 metros, con potencias comprendidas entre 1 y 2 metros. Corresponden a carbonatitas, del tipo de las rauaugitas y beforsitas, a veces con contenidos significativos en cuarzo, baritina, hematita y apatita. Para un estudio mineralógico exhaustivo se seleccionaron muestras de los cuerpos denominados La Aurelia y Rangel. El primero de ellos se dispone a unos 2500 metros al sur del río de Las Burras, mientras que el segundo, está emplazado en los alrededores de la localidad de Rangel.

Las Monacitas

a) Caracteres mineralógicos

Las monacitas fueron identificadas al microscopio en cristales aislados de hábito tabular, transparentes a levemente rosados, subdereales de 50μ de tamaño máximo, alojados dentro de los carbonatos de calcio-magnesio. Ocasionalmente, en algunas de las muestras analizadas aparecen rodeados de una aureola negra, debida a la presencia de óxidos de hierro. Presentan buen clivaje en una dirección, según el mayor desarrollo del cristal, índice de refracción elevado, extinción oblicua, birrefringencia media (colores de segundo orden alto), biáxico. Si bien se los visualiza en forma aislada, se suelen presentar dispuestos en fracturas en los carbonatos, lo que indicaría una posición tardía en la paragénesis.

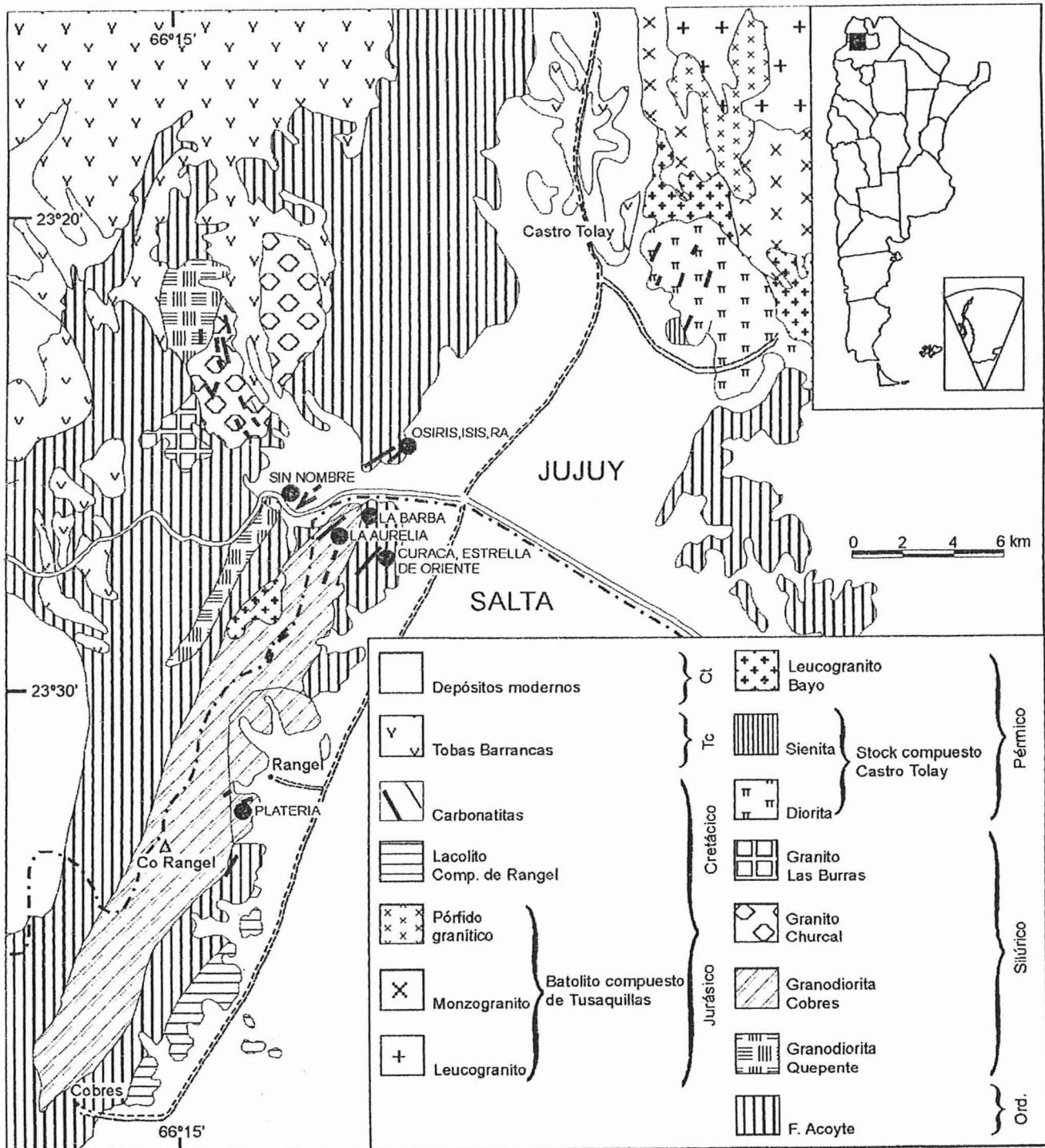


Figura 1. Geología del área (Zappettini, 1990, simplificado), con la ubicación de los cuerpos carbonatíticos estudiados.

b) Composición química

Se efectuaron análisis por microonda electrónica sobre varias muestras pertenecientes al dique conocido como mina "La Aurelia" (figura 1), que fue el que presentó los mayores valores de radiactividad en medidas tomadas en superficie. De los microanálisis realizados

sobre varios cristales de monacita, surge que la composición de los distintos cristales es bastante uniforme (Tabla N° I), no presentándose signos de alteración en la periferia de los granos (pasaje a rabdofano) ni tampoco signos evidentes de alteración metamictica.

TABLA N°I

Análisis	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	29,06	29,68	27,88	28,75	29,12	29,57
SiO ₂	1,04	0,79	4,16	1,52	1,31	1,91
ThO ₂	11,26	14,04	12,59	6,24	7,60	6,84
UO ₂	0,12	--	--	--	--	--
Y ₂ O ₃	0,49	0,55	0,48	0,46	0,58	0,53
La ₂ O ₃	4,13	4,09	4,30	4,64	4,50	5,13
Ce ₂ O ₃	13,11	12,29	13,23	14,77	13,98	15,11
Pr ₂ O ₃	2,48	2,14	2,28	2,74	2,48	2,62
Nd ₂ O ₃	17,78	15,29	15,84	19,33	17,66	17,90
Sm ₂ O ₃	10,81	9,56	9,29	11,20	10,31	10,53
Gd ₂ O ₃	6,92	6,18	5,77	7,02	7,54	6,97
Dy ₂ O ₃	--	0,47	0,27	0,22	0,40	0,27
CaO	0,63	0,91	0,91	0,31	0,37	0,39
SrO	2,17	3,14	1,71	0,61	1,30	0,92
Total	100,01	99,18	98,80	97,78	97,15	98,68
Σ ETR	55,23	50,02	50,98	59,92	56,87	58,53

Resultados de los análisis de microsonda efectuados sobre monacitas en el Instituto de Geociencias, Universidad de São Paulo, Brasil. Guarismos expresados en % en peso.

Todos ellos revelan contenidos bajos en ETRP (ETR pesadas), y elevados en ETRL, hecho característico en las monacitas. Sin embargo, lo que distingue a éstas del común es el contenido relativamente alto en las denominadas "tierras raras intermedias", consideradas aquí desde praseodimio a gadolinio. Este hecho explica las fuertes anomalías de los análisis de roca total en estos elementos. Cabe aclarar que, si bien no se consideró el Eu, se suponen tenores elevados en este elemento en función de las importantes concentraciones determinadas en los lantánidos intermedios. Las cantidades de los ETRP, representados aquí por Dy e Y, son muy bajas.

Entre los cationes, el aumento del contenido de ThO₂ (hasta un 14%) va acompañado del aumento del par Sr-Ca, a la vez que se observa una disminución relativa del contenido total de las tierras raras.

Cabe además la posibilidad de que exista más de una fase mineral en algunos de los análisis puntuales realizados, no

identificada por vía óptica. En función que algunas de las muestras han dado valores muy elevados en ThO₂, es posible que parte de este elemento, combinado con el Si, forme el silicato de torio monoclinico buttonita (ThSiO₄). En los análisis de barrido (EDS) sobre concentrado de minerales pesados, se ha determinado esta fase mineralógica. La presencia de mezclas isomórficas de estas fases minerales se menciona en Deer et al (1992) y más recientemente en Burt (1996).

En la Tabla N° II se muestra las fórmulas estructurales para los distintos puntos analizados basadas en 16 oxígenos.

De la comparación de los datos de la Tabla N° I, con los presentados por Mertie (1960) y Overstreet (1967) (Tabla N° III) se nota un empobrecimiento relativo de los lantánidos livianos (en particular La) con respecto a los denominados aquí "intermedios" (Nd-Gd), conservándose el carácter general de las monacitas en lo que respecta a su menor concentración de Y+ETRP.

TABLA N°II

Analisis	1	2	3	4	5	6
P	3,916	3,993	3,680	3,905	3,960	3,922
Si	0,166	4,082	0,126	4,119	0,650	4,170
Th	0,408	0,508	0,447	0,228	0,278	0,244
U	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y	0,041	0,046	0,040	0,039	0,050	0,044
La	0,242	0,240	0,247	0,274	0,267	0,296
Ce	0,765	0,716	0,756	0,868	0,823	0,868
Pr	0,144	3,884	0,124	3,822	0,129	3,621
Nd	1,011	0,868	0,882	1,108	1,013	1,002
Sm	0,594	0,525	0,500	0,621	0,572	0,570
Gd	0,366	0,326	0,299	0,374	0,402	0,363
Dy	0,000	0,024	0,014	0,011	0,021	0,014
Ca	0,108	0,155	0,152	0,053	0,064	0,066
Sr	0,200	0,290	0,155	0,057	0,121	0,084

Proporciones atómicas basadas en 16 oxígenos de las análisis de la Tabla N° I

Las monacitas de los diques carbonatíticos de la porción oriental de la Sierra de Cobres pueden ser comparadas con otras especies "a priori" semejantes, como las correspondientes a las pegmatitas de Val

Formazza, Italia (Tabla N° III). Esas monacitas son más ricas en Nd y más pobres en Sm y Gd. Las monacitas aquí estudiadas tienen 0,35 átomos de Sm+Gd por fórmula, mientras que las de Val Formazza poseen 0,15 átomos.

TABLA N° III

ETR	1 - Mertie (1960)	2 - Overstreet (1967)	3 - Maskimovic y Panto (1980)*	4- Graeser y Schwander (1987)	5 - Este trabajo
La ₂ O ₃	23,84	19,65	16,4	2,48	4,51
Ce ₂ O ₃	46,56	36,19	18,3	19,85	14,09
Pr ₂ O ₃	5,30	2,94	6,0	6,47	2,56
Nd ₂ O ₃	18,60	8,20	21,5	30,32	17,79
Sm ₂ O ₃	3,68	0,85	3,6	8,81	10,32
Gd ₂ O ₃	1,90	--	2,2	2,26	6,62
Otros	2,60	--	0,5	0,77	--

Comparación de las composiciones químicas en ETR de monacitas de diversos orígenes. Guarismos en % en peso. 1 - Composición promedio de monacitas (recalculadas al 100% de contenido en TR) 2 - Monacita de carbonatitas (Mountain Pass, USA) 3 - * (en Dunn *et al.*, 1983) en depósitos de bauxita, Marmara, Grecia. 4 - en fisuras y drusas en vetas aplíticas y pegmatíticas, Val Formazza, Italia. 5 - promedio de los datos analíticos de la Tabla N° I.

Es importante mencionar que el exceso en el contenido aniónico de las monacitas analizadas y también las sumas de los óxidos (entre 97 y 99%) se deben seguramente a que existen otros cationes que no fueron contemplados en la rutina analítica, principalmente Eu.

Las apatitas y los carbonatos.

Los datos químicos obtenidos en otros fosfatos (apatita), presentes en las muestras estudiadas, revelan contenidos normales de ETR (Tabla N° IV), similares a los indicados por Clark (1994). Tampoco fueron encontrados carbonatos primarios con contenidos

significativos de ETR (del tipo de la bastnaesita) lo cual es compatible con un

sistema rico en fosfato, tal como lo indica Mariano (1996).

TABLA IV

Análisis	A		B	
	M1	M2	M1	M2
SiO ₂	0,75	0,02	0,13	---
P ₂ O ₅	41,47	42,10	6,24	6,33
ThO ₂	0,30	0,25	0,01	0,01
Y ₂ O ₃	0,36	0,31	0,03	0,03
La ₂ O ₃	0,11	0,11	0,01	0,01
Ce ₂ O ₃	0,49	0,29	0,03	0,02
Pr ₂ O ₃	0,07	0,09	---	0,01
Nd ₂ O ₃	0,71	0,63	0,05	10,00
Sm ₂ O ₃	0,73	0,60	0,04	0,04
Gd ₂ O ₃	0,59	0,59	0,03	0,03
Dy ₂ O ₃	0,14	0,20	0,01	0,01
CaO	50,41	51,05	9,61	9,71
SrO	1,73	1,55	0,18	0,16
Total	97,89	97,79		

Analisis de microsonda de apatitas, realizados en el Instituto de Geociencias, Universidad de São Paulo, Brasil. A- Analisis químicos. Guarismos expresados en % en peso. B- Proporciones atómicas basadas en 26 (O, OH, F).

Consideraciones finales

De acuerdo a los análisis químicos realizados, se ha determinado que las fases minerales portadoras de ETR y torio corresponden a la serie de la monacita-huttonita.

Las monacitas encontradas en algunos de los cuerpos carbonatíticos de la Sierra de Cobres presentan una composición poco frecuente para este mineral, con elevadas concentraciones de lantánidos livianos e intermedios.

Monacitas con esta composición tienen pocos antecedentes a escala mundial, pudiendo citarse los datos recientes de Graeser y Schwander (1987), en una monacita de venas aplíticas y pegmatíticas que cortan gneises, y Maskimovic y Panto (1980, en Dun *et al.* 1983), en bauxitas de Grecia. Según la nomenclatura propuesta por Bayliss y Levinson (1988) de acuerdo a las nuevas disposiciones de la Comission on New Mineral Names (CNMN),

este mineral se adecuaría al nombre de monacita-(Nd) con samario.

Las tierras raras y el torio corresponderían a una fase tardía en la mineralización, dada su presencia en fracturas dentro de los carbonatos.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. Isidoro Schalamuk y a la Dra. Silvia Ametrano por la lectura crítica del original y sus valiosas sugerencias como así también a la alumna de geología Ana Paula Ruiz por su colaboración en el trabajo de separación y concentración de minerales.

Lista de trabajos citados en el texto

Bayliss, P. y A. Levinson (1988). A system of nomenclature for rare-earth mineral species: Revision and extension. Am. Mineralogist, vol. 73: 422-423.

- Burt, D. M. (1996). Compositional and phase relations among rare earth element minerals. *Reviews in Mineralogy*, 12: 259-307.
- Clark, . M. (1994). Mineralogy of the rare earth elements (4^{ta} ed.). En: Henderson P. de. *Rare earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 33-61.
- Deer, W., R. Howie y J. Zussman (1992). *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, 2nd ed., Longman-London.
- Del Blanco, M., H. Echeveste y R. Plá. (1996). Mineralización de tierras raras y torio en carbonatitas, sierra de Cobres, prov. de Salta y Jujuy. III Jornadas de Mineralogía y Metalogenia y III Jornadas de Mineralogía y Petrografía y Metalogenesis de rocas básicas y ultrabásicas, Actas: 91-97.
- Dunn, P. L. Cabri, A. Clark y M. Fleischer (1983). New Mineral Names: Monacite (Nd). *Am. Mineralogist*, vol 68: 849.
- Graeser, S. y Schwander, A. (1987). Gasparite-(Ce) and monazite-(Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen*, Band 67, H.1/2: 103-113.
- Jambor, J., E. Burke, T. Scott Ercit y J. Grice (1988). New Mineral Names: Monacite (Nd). *Am. Mineralogist*, vol 73:1495.
- Lurgo, C. y E. Zappettini (1989). Hallazgo de carbonatitas en el área de Castro Tolay, prov. de Jujuy. *Asoc. Arg. de Geol. Econom. Rev.*, vol 7: 37-39.
- Mariano, A. N. (1996). Economic Geology of Rare Earth Elements. *Reviews in Mineralogy*, 12: 309-337.
- Mertie, J. (1960). Monazite and related minerals. En J. Gilson (ed) *Industrial Minerals and Rocks. Nonmetallics other than fuels*. 3rd : 623-629.
- Overstreet, W.(1967). The geologic occurence of monacite. U. S. Geol. Survey, Proff. Paper 530.
- Zappettini, E. (1989). Geología y metalogénesis de la región comprendida entre las localidades de Santa Ana y Cobres, prov. de Jujuy y Salta. Tesis doctoral, F. C.E. y N, UBA, 180 págs.
- Zappettini, E. (1990). Geología y metalogénesis de la Puna oriental, entre los 23°00' y 23°45' de latitud sur, prov. de Salta y Jujuy, R. Argentina. *Asoc. Arg. de Geol. Econom.*, publ. especial homenaje al Prof. Ing. V. Angelelli: 120-127.