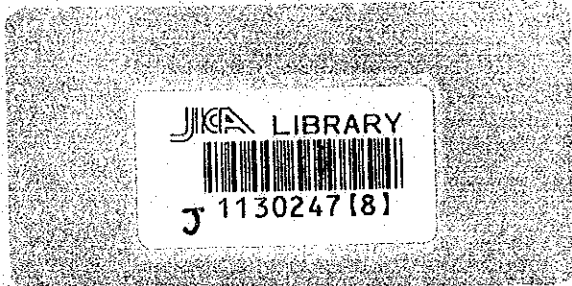


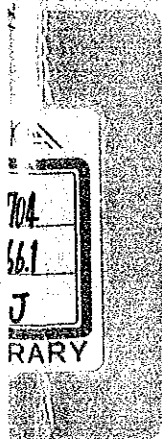
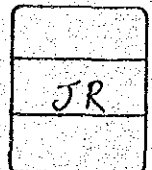
THE
SCIENCE REPORTS
OF
ECONOMIC GEOLOGY RESEARCH PROJECT
UNIVERSITY OF CONCEPCION

No. 3

THE SCIENCE REPORTS OF GEA



JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY
(1994)



THE
SCIENCE REPORTS
OF
ECONOMIC GEOLOGY RESEARCH PROJECT
UNIVERSITY OF CONCEPCION

No. 3



JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY
(1994)

COPYRIGHT

1994

JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY

PRINTED BY

EDITORIA ANÍBAL PINTO S.A.

Maipú 769, Concepción, Chile

PROGRAMA DE GEOLOGIA ECONOMICA APLICADA (GEA)

Universidad de Concepción

Casilla 4107, Concepción 3, Chile

JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (JICA)

P. O. Box 216, 48th Floor, Shinjuku Mitsui Building

Nishi-Shinjuku 2-1-1, Shinjuku-ku, Tokyo 163, Japan

(All announcements related with this report should be
addressed to Japan International Cooperation Agency.)



1130247 (8)

Contents

Nuevos antecedentes mineralógicos y geoquímicos en la Península Staines Seno Unión, Magallanes Guillermo Alfaro y Asahiko Sugaki	1
Antecedentes mineralógico-texturales en la mineralización estratoligada del Distrito Punta del Cobre, Chile Marcos Pincheira, José Frutos, Laura Hernández y J. Zamarreño	9
Algunas características geoquímicas y petrográficas de muestras de sedimentos de la Dorsal de Chile, frente a la Península de Taitao (Chile) Guillermo Alfaro, José Frutos, Cristian Amstutz and Susanne Schmidt	19
Análisis tectónico-estructural en Los Andes del Sur de Chile durante el Cenozoico José Frutos y María Eugenia Cisternas	27
Marco geológico-estructural en la distribución de oro-paladio y platino en rocas ultramáficas serpentinizadas de la cordillera de la costa del Sur de Chile Guillermo Alfaro, José Frutos, Ursula Kelm, Hubert Miller, Fernando Barra y Sonia Helle	37
Evolución tectónico-paleogeográfica de la cuenca terciaria de Los Andes del Sur de Chile (37°30' - 40°30' Lat.S.) María Eugenia Cisternas y José Frutos	45
Mineralogía de cromitas y óxidos asociados de las serpentinitas del extremo Sur de las sierras de Córdoba Osvaldo Rabbia, Laura Hernández, Alejandro Demichelis, Jorge Coniglio	55
Synthesis of sulfide minerals by evacuated glass-tube method Eduardo Campos, Claudio Suárez, Shoji Kojima and Asahiko Sugaki	75
Hydrothermal synthesis of sulfide minerals Marcos Pincheira, Osvaldo Rabbia, Ursula Kelm, Vilma Sanhueza, Arashi Kitakaze and Asahiko Sugaki	85
Experimental study on the phase equilibrium in the Bi ₂ S ₃ -Sb ₂ S ₃ system Claudio Suárez, Eduardo Campos, Fernando Barra, Shoji Kojima and Asahiko Sugaki	93

NUEVOS ANTECEDENTES MINERALOGICOS Y GEOQUIMICOS EN LA PENINSULA STAINES SENO UNION, MAGALLANES

Guillermo Alfaro* and Asahiko Sugaki* *

* Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3,
Chile. ** Kadan 4-30-503, Aoba, Sendai 980, Japan.

Resumen

Se presentan nuevos datos mineralógicos y geoquímicos de los minerales que ocurren en algunos lugares seleccionados de la Península Staines y Seno Unión, Magallanes Chile. Se entregan también antecedentes sobre la edad de las rocas plutónicas de la región determinándose al menos dos pulsos intrusivos correspondientes al Cretácico Superior bajo (56.2 ± 2.8 , y 43.0 ± 2.2 M.a.) y Terciario Inferior (96.4 ± 4.8 y 113 ± 6 M.a.), respectivamente, y probablemente un tercero asignable al Mioceno ($16,3 - 0,8$ M.a.). La mineralización en Istmo Staines consiste en una vetilla de 0.3 m de potencia con calcopirita-galena-pirita-blenda-galena con ganga de cuarzo. En Bahía Oración, Seno Unión, aflora una veta de 0.50 m de potencia con calcopirita-pirita con blenda, molibdenita y cobaltina. La determinación de isótopos de azufre para muestras de Istmo Staines y Bahía Oración indica valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre +3 y +5 señalando un origen magmático, en tanto los isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) en calcita fluctúan entre -13.09 y -13.96 y 3.38 y 5.09 respectivamente, apoyando la idea de su relación con soluciones hidrotermales magmáticas. Todas las zonas visitadas carecen de relevancia económica.

Abstract

New mineralogical and geochemical data from ore minerals of Península Staines and Seno Unión, Magallanes Chile, are presented. Also the isotope K-Ar dating of intrusive rocks from the region shows at least two events assigned to Upper Cretaceous and Lower Tertiary respectively. The mineral paragenesis at Istmo Staines consists of chalcopyrite-galena-pyrite-sphalerite and quartz gangue. In Bahía Oración, Seno Unión, a vein of 0,50 m wide with chalcopyrite, pyrite, sphalerite, molybdenite and cobaltite outcrops. Sulfur in ore minerals and carbon and oxygen in calcite allow to associate the mineralization to magmatic processes.

Introducción

En la literatura geológica chilena se conoce de la ocurrencia de minerales metálicos en los canales magallánicos (Allen, 1982; De la Rue, E.A., 1962; Hemmer,

1933; Stewart *et al.*, 1971; Vera y Bassi, 1969). En ella se hace mención a las características mineralógicas y estructurales principales concluyéndose, en lo general, el poco interés económicos que ellos tienen. Stewart *et al.* (1971) complementó el estudio de zonas con minerales de mena con un levantamiento geoquímico mediante sedimentos fluviales, sesgado por las dificultades de acceso. El análisis de la distribución de los elementos considerados, Cu, Co, Cr, Ni, Zn, Pb, Mo, As, Li y Mn, permitió detectar varias zonas que presentan enriquecimiento para combinaciones de elementos ("valores de asociación"). Sin embargo, estas "anomalías" no han conducido al hallazgo de blancos económicamente atractivos; ellas se explican porque las asociaciones de elementos reflejan un fondo geológico particular (p. ej. la Formación Tobífera condiciona la ocurrencia del mayor número de elementos anómalos).

Estudios geológicos recientes han conducido a la definición de un complejo ofiolítico incompleto de edad jurásica superior-cretácica inferior (Stern, 1979, 1980; Stern *et al.*, 1976; De Wit y Stern, 1978; Stern y Elton, 1979; Allen, 1982) que permite entender la distribución de las anomalías geoquímicas de elementos tales como hierro, cobre y plomo. El presente trabajo se refiere a las características mineralógicas y geoquímicas de las menas de Istmo Staines (Península Staines) y Bahía Oración (Seno Unión), Magallanes, y se entregan nuevos datos sobre la edad de las intrusiones que afloran en esta región.

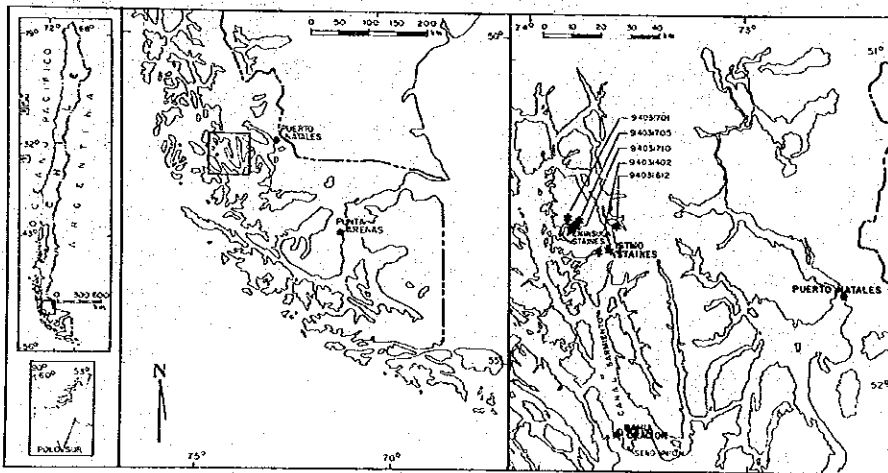


Fig. 1. Mapa de ubicación

Marco geológico

Las rocas más antiguas de la zona estudiada son cuarcitas, metapelitas, metaareniscas y esquistos verdes agrupados bajo la denominación Complejo Staines (Forsythe y Allen, 1980, mod. de Stewart *et al.*, 1971). Su edad, basada en relaciones estructurales con la Formación Tobífera que le sobryace, así como con el Batolito Patagónico asignado al Jurásico Superior-Terciario, permite considerarla pre-Jurásico Superior.

Sobre el Complejo Staines yace en discordancia una secuencia de rocas volcánicas y volcanoclásticas silíceas denominada Formación Tobífera, de edad jurásica media a Superior (Cortés y Dalziel, 1970, in Allen, 1982). Al oriente del Fiordo Staines aflora un paquete de rocas volcánicas, en parte con estructura de almohadillas (pillow-lavas), con intercalaciones de chert y lutitas. En las partes superiores de la secuencia se reconocen diques de dolerita, gabro y plagiogranitos, todo lo cual ha permitido señalar la presencia de un complejo ofiolítico denominado Complejo Sarmiento. Esta ofiolita carece de los miembros basales ultramáficos (Dalziel, 1981). La edad del Complejo Sarmiento, con base en relaciones de contacto con la Formación Tobífera y con la denominada Formación Zapata (jurásica superior a cretácica), que le cubre, se la ubica en el lapso Jurásico Superior-Cretácico Inferior. En la parte occidental de la Península Staines afloran granodiaritas y tonalitas del Batolito Patagónico, cuya edad radiométrica fluctúa entre Júrásico Superior-Terciario.

Mineralogía

En la costa del Seno Unión, en la denominada Bahía Oración (Fig. 1), se han mapeado vetas con rumbo norte-sur y noroeste-sureste emplazadas en matapelitas del Complejo Sarmiento. La asociación mineralógica corresponde a calcopirita, galena, blenda y pirita con cuarzo y calcita (Foto 1). Colbaltina (Foto 2) asociada a calcopirita produce pátinas de eritrina cuya composición determinada mediante EPMA es $(\text{CoAsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Cuadro 1).

Tabla 1.

No. MUESTRA	MINERAL	$\delta^{34}\text{S}$	LUGAR
94031604	galena	-0.45	Istmo Staines
94031604	calcopirita	9.53	"
94031805	calcopirita	-7.23	Bahía Oración
94031807	calcopirita	-2.51	"
94031807	pirita	1.86	"
94031808	calcopirita	-8.95	"
94031809	calcopirita	1.77	"
94031809	blenda	3.46	"
94031809	molibdenita	0.42	"
94031811	calcopirita	-1.15	"
94031813	calcopirita	-3.94	"

Parámetros de la celda de eritrina de Bahía Oración (determinación en cámara de Guinier)

$$a = 10.11 \text{ \AA} \quad b = 13.43 \text{ \AA} \quad c = 4.76 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00 \quad \beta = 101.91 \quad \gamma = 90.00$$

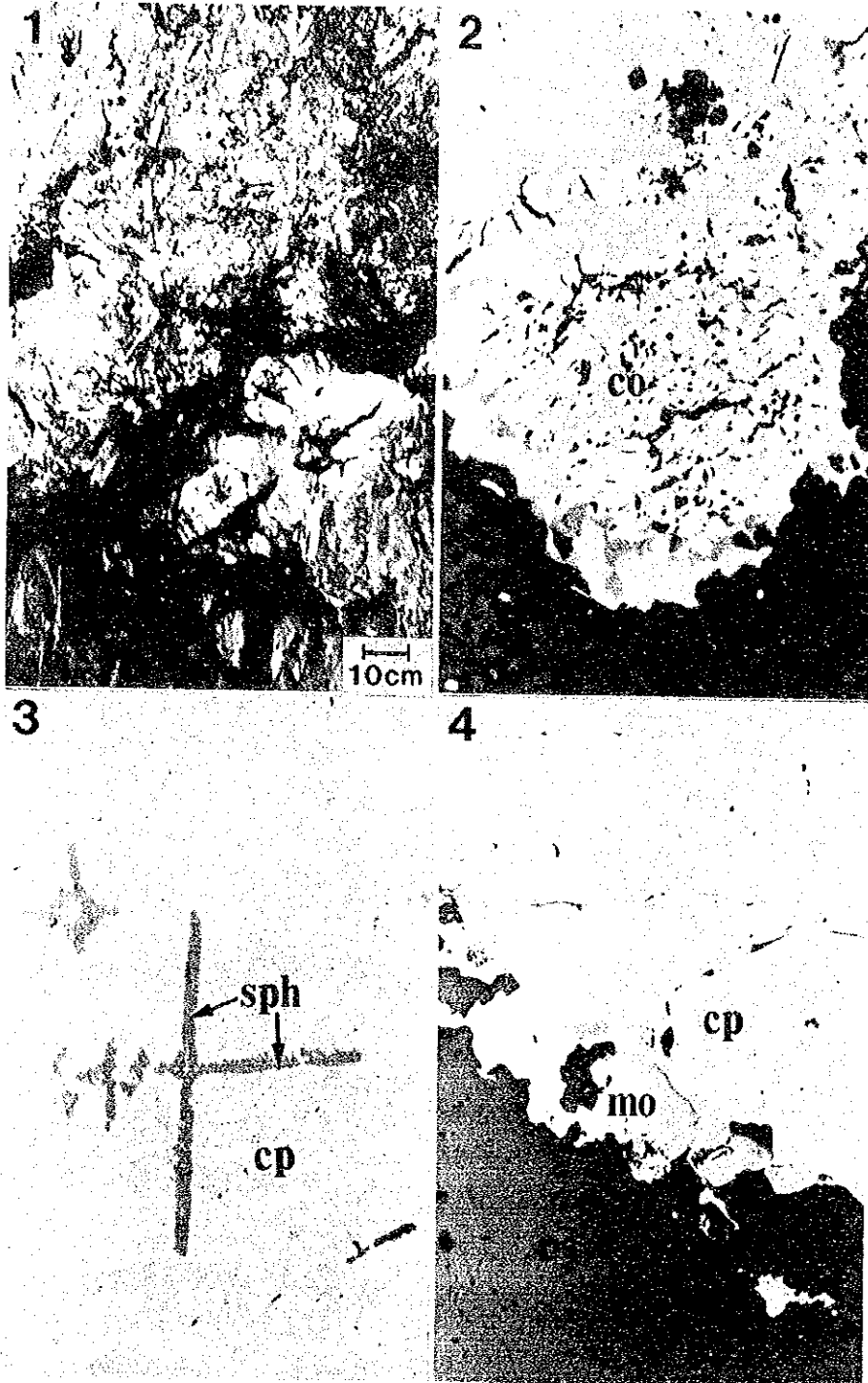


Foto 1: Bahía Oración. Veta de calcopirita, pirita y cuarzo. Foto 2: Bahía Oración. Estrela de blenda en calcopirita (*50). Foto 3: Bahía Oración. Molibdenita-calcopirita (*50).

Una textura notable son las estrellas de blenda en calcopirita (Foto 3), asociada al primer mineral ocurre molibdenita (Foto 4).

En Istmo Staines se reconoce disseminación de pirita en rocas dacíticas de la Formación Tobífera. La oxidación de la pirita produce llamativos colores pardos. Localmente hay vetas de cuarzo con calcopirita, galena, pirita y blenda, cuya potencia no supera los 0.3 m (Fotos 5 y 6).

La determinación de isótopos de azufre ($\pm 34S$) en minerales sulfurados se indica en la Tabla 1. En ella se puede apreciar que la composición isotópica de azufre en calcopirita varía entre -8.95 y +9.53. Esta notable fluctuación en un mismo mineral se explica por la fuerte oxidación de la calcopirita por efecto de la intemperización. La composición isotópica en galena, pirita, blenda y molibdenita se agrupa entre los rangos -0.5 y +4.5, mostrando consistencia entre sí. Se interpretan estas relaciones como derivadas de azufre magmático.

En muestras de Bahía Oración se hicieron medidas de isótopos de carbono y oxígeno en la calcita que ocurre como ganga en las vetas de sulfuros. Los resultados se presentan en la Tabla Nº2. Ellos señalan en forma coherente valores para $\pm 34C = 13.66 + 0.34$ y $\pm 18O = 4.37 + 0.61$ y se interpretan como el producto de carbonato de origen hidrotermal o magmático, aunque valores de $\pm C13$ menores que -10 pueden ser producto de muchas fuentes.

Tabla 2. Resultados de la determinación de isótopos de carbono y oxígeno en Bahía Oración.

No. MUESTRA	MINERAL	^{13}C	^{18}O
94031805	calcita	-13.09	5.09
94031805	"	-13.72	4.48
94031811	"	-13.90	3.38
94031813	"	-13.96	4.52

Geocronología

Las determinaciones de edad efectuadas mediante el método K-Ar (análisis efectuados por Teledyne Isopotes) (Fig. 1, Tabla 3), permiten informar preliminarmente que existen al menos 2 pulsos intrusivos asignables al Terciario Inferior (muestras 94031710 y 94031705) y al Cretácico Superior basal (muestras 94031612 y 94031701). La muestra Nº 94031402, obtenida en la costa occidental del Seno Unión, correspondiente a un stock granodiorítico, indicaría un evento asignable al Mioceno.

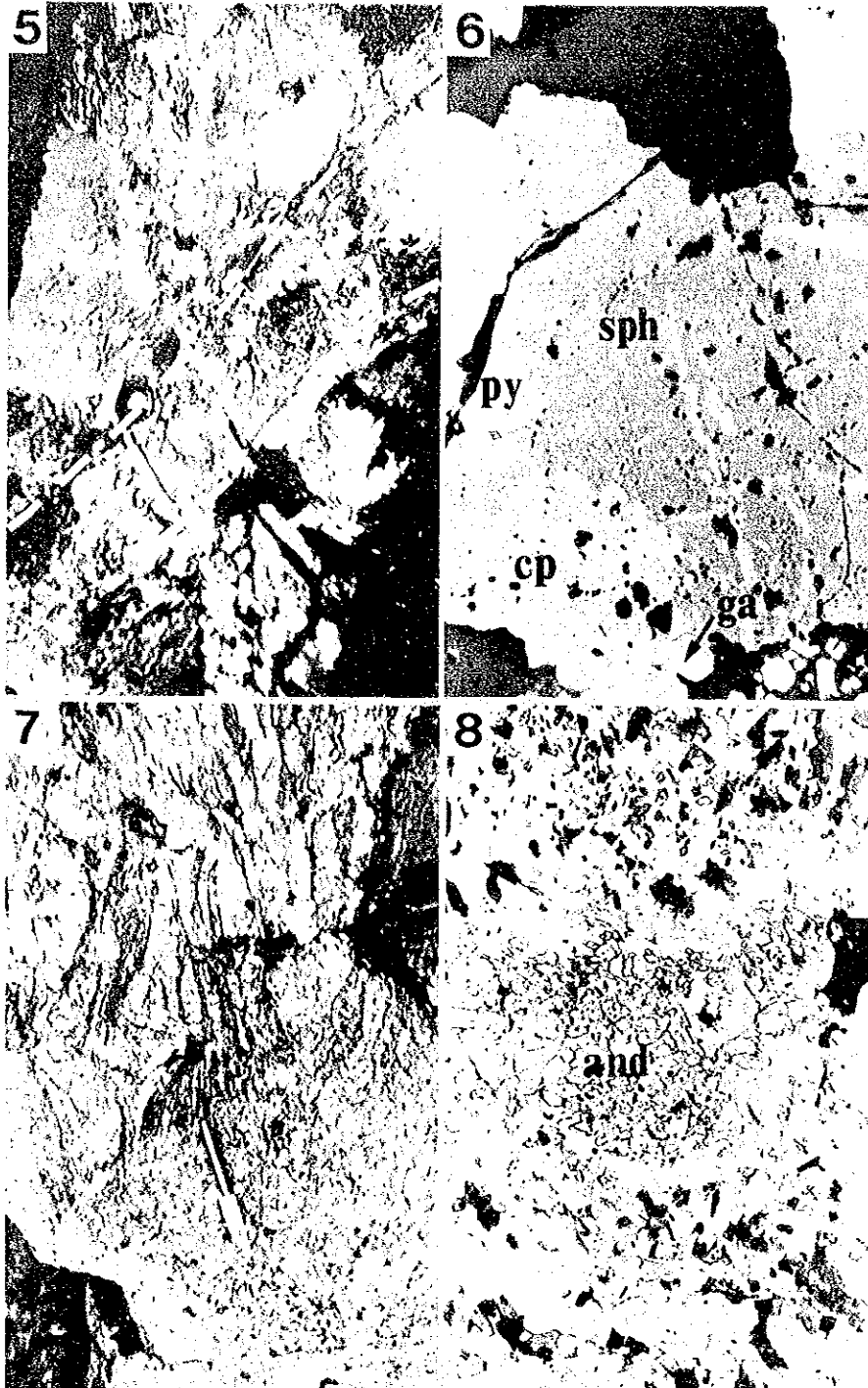


Foto 5: Istmo Staines. Veta de calcopirita, galena, pirita, blenda, galena. Foto 6: Istmo Staines. Blenda, galena, calcopirita, pirita (*50). Foto 7: Los Cóndores. Gneiss de cuarzo-biotita. Foto 8: Los Cóndores. Andalucita en gneiss (*50).

Tabla 3. Determinaciones de edad (método K-Ar)

No. MUESTRA	ANALISIS EN	EDAD (Ma.)
94031710	concentrado mineral	56.2 ± 2,8
94031705	concentrado mineral	43.0 ± 2,2
94031702	biotita	16.3 ± 0,8
94031612	roca total	113 ± 6
94031701	concentrado mineral	96.4 ± 4,8

Conclusiones

En la Península Staines y Seno Unión se reconocen diferentes tipos de minerales de mena. En Bahía Oración, Seno Unión, asociado a la paragenesis calcopirita, pirita, blenda se identificaron cobaltita y molibdenita. La información proveniente de determinaciones de isótopos de azufre en minerales de mena y de carbono y oxígeno en calcita, señalan un origen magmático para todos ellos.

Agradecimientos

Las determinaciones de isótopos de azufre, carbono y oxígeno fueron hechas gentilmente por el Dr. A. Kitakaze, del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

Referencias

- Allen, R.B., 1982. *Geología de la Cordillera Sarmiento, Andes Patagónicos, entre los 51° 00' Lat.S, Magallanes, Chile*. SERNAGEOMIN. Bol. N°38, 46 p.
- Dalziel, I.W.D. 1981. Back-arc extension in the Southern Andes: a review and critical reappraisal. R. Soc. London., Phil. Trans., Ser. A., 300:319-327.
- De la Rue, A.E., 1962. Les ressources minerales des Andes de Patagonie (Chile). Inst. Hautes Etudes de l. Am. Latine. Paris, p. 57-76.
- De Wit, M.J. y Stern, C.R. 1978. Pillow talk. J. Volcanol. Geotherm. Res. v.4, 1-2:55-80.
- Forsythe, R. D. y Allen, R. B. 1980. *The basement rocks of Peninsula Staines, Region XII, Provincia de Ultima Esperanza, Chile*. Rev. Geol. Chile 10:3-15.
- Hemmer A., 1933. Informe sobre el yacimiento Serena de cobre, oro y plata en el Territorio de Magallanes. Bol. Minas y Petróleos. pp. 370-380.
- Stern, C. R. 1979. Open and closed system igneous fractionation within two Chilean ophiolites and their tectonic implications. Contrib. Mineral. Petrol. v. 68, 3:243-258.
- Stern, C.R. 1980. Geochemistry of Chilean ophiolites; evidence for the compositional evolution of the mantle source of back-arc basin basalts. J. Geophys. Res. v. 85, 23:955-966.
- Stern, C.R.; De Wit, M. J. Lawrence, J.R., 1976. Igneous and metamorphic processes associated with the formation of Chilean ophiolites and their implication for ocean floor metamorphism, seismic layering and magnetism. J. Geophys. Res., v. 81, N° 23:4370-4380.

- Stern, C.R. y Elton, D. 1979. Vertical variations in the effects of hydrothermal metamorphism in Chilean ophiolites; their implications for ocean floor metamorphism. in: Processes at mid-ocean ridges (Francheteau, J., ed.) Tectonophysics, vol. 55, N° 1-2:179-213.
- Stewart, J.; Cruzat, A.; Page, B.; *et al.* 1971. Estudio geológico económico de la Cordillera Patagónica entre los paralelos 51° 00' y 53° 00' lat. S, Provincia de Magallanes, IIG in. 174 p.
- Vera, I. y Bassi, H. 1969. Síntesis geológica de la mina Cutter Cove en base al mapeo subterráneo de las vetas Cristina y Cutter. IIG, Inf. In., 37 p.

ANTECEDENTES MINERALOGICO-TEXTURALES EN LA MINERALIZACION ESTRATOLIGADA DEL DISTRITO PUNTA DEL COBRE, CHILE.

Marcos Pincheira, José Frutos, Laura Hernández y J. Zamarreño
Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3,
Chile.

Introducción

Investigaciones recientes en la zona de Punta del Cobre, han aportado nuevos antecedentes respecto del origen de los yacimientos, que han sido considerados como depósitos exhalativos volcanogénicos del tipo sulfuros masivos (1),(2). Estudios mineralógico-texturales y de química mineral (EPMA), han puesto en evidencia rasgos propios de la mineralización sulfurada, que difieren de las características típicas de los depósitos de sulfuros masivos. Estos rasgos sugieren una compleja historia depositacional ligada a eventos de alteración-mineralización hidrotermal asociados al desarrollo y evolución del arco magmático del Jurásico Superior-Cretácico Inferior en la zona.

Marco geológico distrital

El distrito Punta del Cobre se localiza a unos 15 km al SE de la ciudad de Copiapó. Los depósitos se encuentran encajados en volcanitas de la Formación Punta del Cobre (Cretácico Inf., Fig.1). La mineralización muestra en la vertical, zonas de raíces formadas por cuerpos de magnetita masiva; vetas, brechas hidrotermales y stockwork con calcopirita, pirita, hematita (ocasionalmente esfalerita) y zonas superficiales con mineralización estratoligada de calcopirita, pirita y hematita.

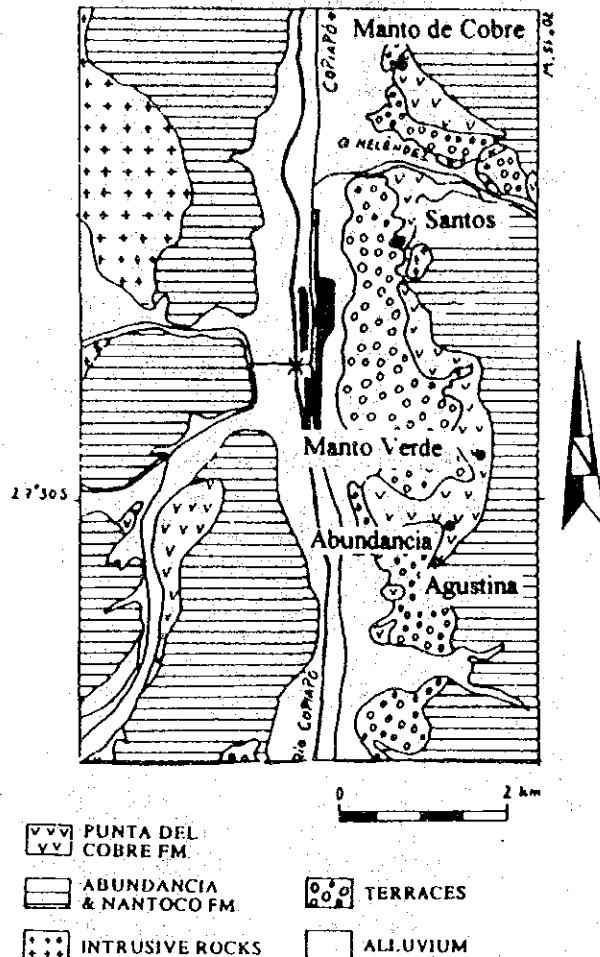


Fig. 1. Geología de la zona de Punta del Cobre según Tilling, 1976.

Roca huésped de la mineralización del estratoligada

La mineralización mantiforme está hospedada en brechas y areniscas tobaceas verdosas, con cemento calcáreo y clorítico (horizonte A), expuestas directamente encima del albitófiro y en una unidad sedimentaria rojiza, sobreyacente, compuesta por areniscas y conglomerados polimícticos, formada por clastos micríticos, silíceos y de volcánicos en una matriz ferruginosa (horizonte B).

Texturas de la minerización

La mineralización estratoligada (horizontes A y B) ocurre como diseminación de calcopirita, pirita, hematita y magnetita en cuerpos lenticulares de potencias

variables entre 1 y 20 metros. A escala microscópica se distinguen dos modos de ocurrencia que dependen básicamente de la densidad de la disseminación:

1- Como disseminación fina en la matriz de niveles poco permeables formados por areniscas tobáceas con cemento clorítico en el horizonte A y por sedimentos finos con cemento goethítico en el horizonte B (Lámina 1 A-B).

2- Como disseminación densa en la matriz calcárea de niveles formados por brechas y tobas arenosas en el horizonte A (Lámina 1 C).

Posición paragenética de la mineralización metálica

El estudio bajo el microscopio y con microsonda electrónica de la posición paragenética de las fases metálicas de los horizontes A y B, constituye la base de las observaciones aquí comentadas (ver Tablas 1 y 2).

Texturas primarias

Texturas de mineralización primaria se observan en el horizonte B, asociada a la precipitación del hierro como cemento limonítico en los sedimentos. Este nivel presenta además evidencias de mineralización primaria detrítica, en forma

Table 1. Posición paragenética de los metales en el manto conglomerádico-arenoso con cemento ferruginoso. R reemplazo; I: inclusión, C intercrecimiento (*) detrítico, (**) incluidos en clastos mineralizados.

Posición Paragenética	Mineralogía			
	Primaria	Diagenética	Epigenética	Supérgena
Magnetita (*)	—————			
Pirita-I (**)	—————			
Calcopirita-I (**)	—————			
Fe-hidróxidos (limonitas)	—————			
Hematita-I	————— R	————— I		
Pirita-II			————— I R	
Calcopirita-II			————— C	
Magnetita-II				————— R
Calcosina				—————
Covelina				—————
Erosión/Depositación	—————			
Disol/Crec Autigénico		—————		
Min/Alter Hidrotermal	—————	—————	—————	

Tabla 2. Posición paragenética de los metalúrgicos en el manto tobáceo-brechoso piritico-calcopirítico (horizonte A).

R: reemplazo; I: inclusión; C: intercrecimiento

Posición Paragenética	Mineralogía		
	Diagenética	Epigenética	Supérgena
Hematita-I		
Pirita-I		
Magnetita-I		
Calcopirita-I		
Pirrotina		
Pirita-II		
Calcopirita-II		I.R.....	
Mushketovita/magnetita-II		
Hematita-II		R.....	
Hematita-III (martita)			R.....
Min/Alter Hidrotermal	
Disol/Crec Autigénico		

de fragmentos de magnetita y hematita en la base de horizontes con estratificación gradada (Lámina 1 D) y en la base de planos locales de erosión (Lámina 1 E1-2). También en forma de clastos mineralizados con pirita y calcopirita, que provienen de la erosión de rocas volcánicas infrayacentes (Lámina 1 F1-2) y como clastos de hematita con laminación sedimentaria fina.

Texturas diagenéticas

Los fenómenos diagenéticos se manifiestan en los horizontes A y B por texturas de disolución, crecimiento autigénico orientado de cristales y marcas de presión. Son frecuentes las texturas de disolución de cristales de calcita con la depositación posterior de calcedonia. El crecimiento autigénico de cristales, se manifiesta en las coronas en los cristales de cuarzo y por el crecimiento orientado de cristales de hematita-I, con ejes C paralelos a la estratificación, en los sedimentos ferruginosos del horizonte B y en las tobas del horizonte A (Lámina 2 A). Las marcas de presión dejadas por clastos en el sedimento aún en estado plástico, durante la compactación, producen zonas de sombra, de menor presión, donde la hematita-I forma cristales tabulares rodeando los clastos, formando un gran ángulo con los planos de estratificación.

Texturas de reemplazo

Son muy frecuentes en ambos horizontes. Se manifiestan por el reemplazo de la pirita-II por calcopirita-II y de la hematita-I por magnetita-II (mushketovita). También se observan texturas sedimentarias primarias, tales como estratificación cruzada (Lámina 2 C), estratificación gradada y planos locales de erosión (Lámina 2 D), invadidos por mineralización de pirita-II y calcopirita-II, la cual aprovecha niveles más permeables, generalmente con cemento calcáreo, sugiriendo un mecanismo de disolución de la calcita en la matriz de la roca y la posterior depositación de los sulfuros. La calcopirita-II se deposita generalmente donde existe mineralización previa de pirita-I, la cual presenta bordes cristalinos corroídos.

Texturas de inclusión

La calcopirita-II en ambos horizontes incluye a cristales subhedrales de pirita-II. Tanto la pirita-II como la calcopirita-II incluyen por su parte a cristales de hematita-I diagenética (Lámina 2 B1-2). Otra relación, observada en el horizonte A, incluye pirita-I subhedral en magnetita-I.

Imágenes composicionales con EPMA

La pirita-II del horizonte A, ocurre en cristales aislados euhedrales con crecimiento zonal. Las imágenes composicionales con EPMA en cristales de pirita-II, revelan un crecimiento zonal con capas ricas en arsénico, cobre y cobalto (Fig. 2).

Discusión

Los antecedentes texturales observados, aún cuando constituyen importantes evidencias, no son concluyentes respecto de la génesis de los depósitos. Faltan aún antecedentes de tipo isotópico y de geotermometría para evaluar las condiciones de temperatura de formación y el origen del azufre y oxígeno, considerando la posible participación de agua de mar en el sistema hidrotermal mineralizador. No obstante lo anterior, de lo expuesto, se desprenden algunos hechos que se discuten a continuación.

La presencia en los sedimentos del horizonte B, de clastos volcánicos mineralizados con pirita y calcopirita sugieren la existencia de mineralización sulfurada pre-existente, derivada de la erosión de volcanitas previamente mineralizadas. Del mismo modo, la mineralización de magnetita detrítica, se interpreta como resultado de la erosión de cuerpos de magnetita depositados

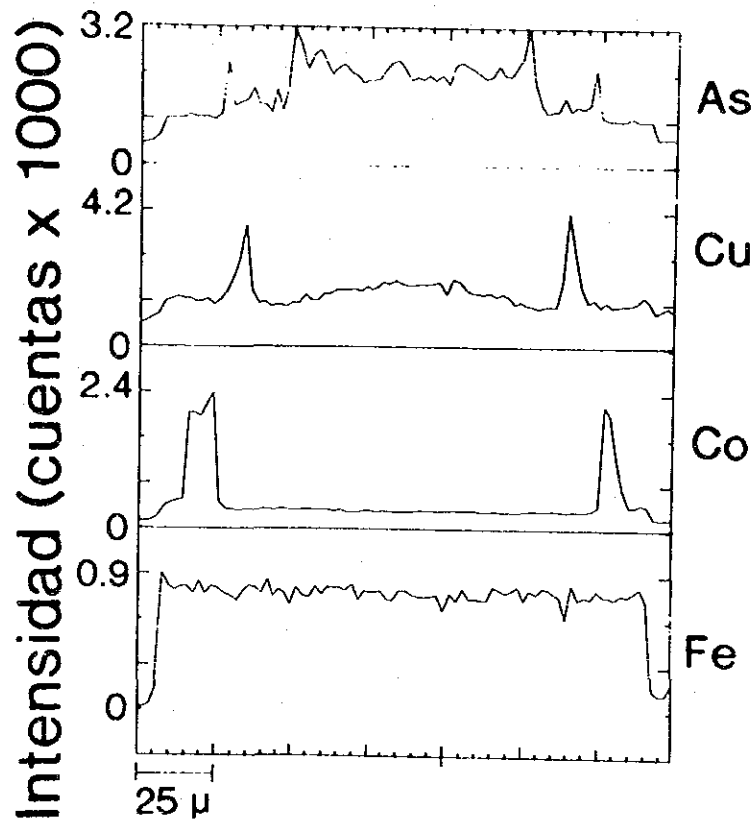
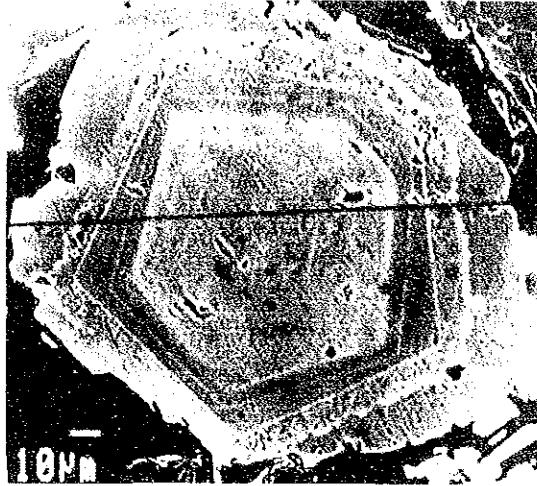


Fig. 2. Perfiles de intensidad de rayos X de As, Co, Cu y Fe, en cristal zonado de pirita.

contemporaneamente en las volcanitas. Al respecto, es significativa la presencia de cuerpos de magnetita-actinolita en el distrito, cortados por brechas hidrotermales con mineralización de sulfuros.

La goethita como cemento en los sedimentos del horizonte B, los clastos con mineralización de hematita bandeada que contiene y las intercalaciones de chert ferruginoso que presenta dicho nivel, parecen ser también procesos de mineralización precoz. La presencia de hierro y de chert como precipitado químico en los sedimentos, sugiere una actividad exhalativa rica en Fe y Si, probablemente asociadas al volcanismo contemporáneo. Evidencias de exhalitas ricas en Fe, Mn y Si son un rasgo reiterativo de la actividad hidrotermal del arco magmático del Jurásico Sup.-Cretácico Inf., en el fondo de cuencas de intra arco (3) y en posición proximal, en la cuenca de tras arco (4).

La hematita-I, de crecimiento orientado, es probablemente de origen diagenético, formada por la desestabilización de la goethita de los sedimentos ferruginosos, al superar la temperatura de deshidratación a los 125 °C.

La formación de la pirita-II, el principal sulfuro de hierro en ambos horizontes, es posterior a la hematita-I, dado las texturas de inclusión observadas en ambos horizontes. Del mismo modo la calcopirita-II, principal mineral de mena en ambos horizontes es posterior a la hematita-I y pirita-II por las mismas razones. La calcopirita-II, forma además agregados anhedrales, generalmente reemplazando estructuras sedimentarias primarias, tales como planos de erosión locales o texturas de estratificación cruzada.

La presencia de piritas zonadas en el horizonte A, con capas de contenidos relativamente altos de Cu, Co y As, sugieren la circulación de fluidos hidrotermales de composición variable, cuya temperatura de formación debe ser aún evaluada.

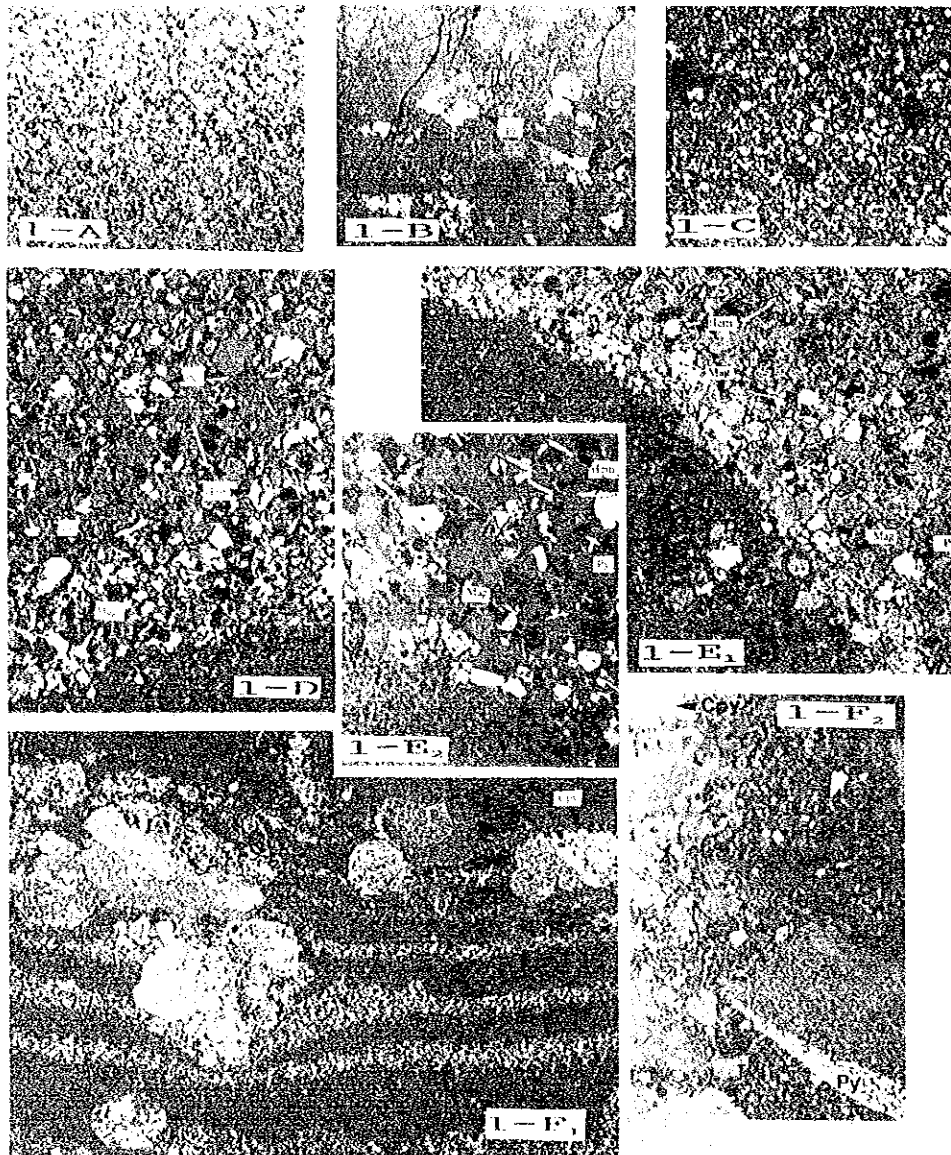
El examen microscópico y de imágenes composicionales con EPMA, en pirita y calcopirita de ambos horizontes, no detectó evidencias de texturas coliformes relicto, tan frecuentes en sulfuros formados a partir de coloides.

Conclusiones

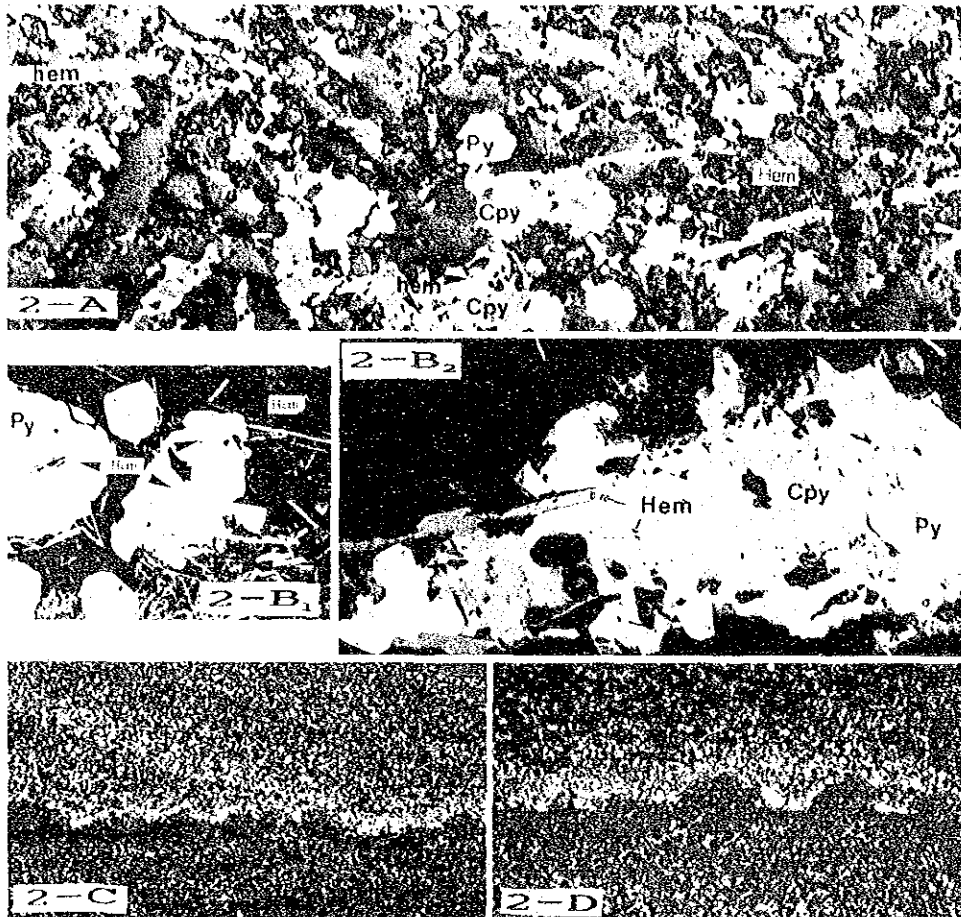
De la posición paragenética de los minerales metálicos en ambos horizontes, se desprende la existencia de al menos cuatro fases de alteración/mineralización sobreimpuestas.

La primera de estas fases corresponde a un evento de mineralización con magnetita-actinolita-(hematita?). Una parte de esta mineralización se deposita como fragmentos de magnetita y hematita detríticas en los sedimentos del horizonte B.

Un evento posterior depositó una parte de la mineralización sulfurada, evidenciada por la presencia de fragmentos de volcanitas mineralizadas con pirita y calcopirita en los sedimentos del horizonte B.



- 1 A: Diseminación de baja densidad de pirita y calcopirita en el horizonte A. Largo foto= 12 mm.
- 1 B: Diseminación de baja densidad de pirita y calcopirita en el horizonte B. Largo foto= 12 mm.
- 1 C: Diseminación de alta densidad de calcopirita y pirita en el horizonte A. Largo foto= 12 mm.
- 1 D: Magnetita y hematita detríticas en la base de niveles con estratificación gradada en el horizonte B. Largo foto=6 mm.
- 1 E1: Magnetita y hematita detríticas en la base de planos locales de erosión en el horizonte B (Largo foto=12 mm).
- 1 E2: Detalle del plano de erosión. Largo foto=2 mm.
- 1 F1-2: Clastos de volcanitas mineralizadas con pirita y calcopirita en el horizonte B. Largo fotos=24 mm.



2 A: Crecimiento orientado de cristales de hematita en el horizonte B. Largo foto=150 μ m.
 2 B1-2: Inclusión de cristales orientados de hematita en pirita (largo foto=15 μ m) y calcopirita (largo foto=30 μ m) del horizonte B.
 2 C: Estratificación cruzada en el horizonte A, invadida por pirita y calcopirita. Largo foto=24 mm.
 2 D: Planos locales de erosión en el horizonte A, invadidos por mineralización de pirita y calcopirita. Largo foto=12 mm.

Contemporáneamente a la erosión de los clastos con sulfuros, un evento exhalativo rico en Fe y Si, asociado a la actividad volcánica depositó el hidróxido de hierro como cemento del horizonte B y los niveles de chert ferruginoso que intercala. Este episodio ocurre antes de la depositación de las lavas superiores de la Formación Punta del Cobre (pre-Valanginiano Sup.), que sobreyacen a dicho horizonte.

Eventos posteriores, depositaron parte importante de la mineralización sulfurada contenida en ambos horizontes. En efecto, la inclusión de hematita-I de probable origen diagenético en pirita-II y calcopirita-II, y el reemplazo de pirita-II por calcopirita-II, volumétricamente los principales sulfuros en ambos horizontes, evidencian la posición paragenética tardía de estos sulfuros.

Estos eventos de mineralización estarían asociados a la actividad magmática del arco cretácico y a la circulación de fluidos hidrotermales en sedimentos permeables.

Referencias

1. Camus, F. (1980): Posible modelo genético para los yacimientos de cobre del Distrito Punta del Cobre. Rev. Geol. Chile. 11:51-76.
2. Lino, B.S. y Rivera S. (1985): Sobre el ambiente depositacional de la Formación Punta del Cobre y sus implicaciones paleogeográficas. IV Congr. Geol. Chile Antofagasta 1:397-409
3. Pincheira, M. (1991): Mn-Fe Mantos in "intra-arc" Becken des unterkretazischen magmatischen Bogens Nordchiles (Kustenkordillere, 27°-29°S): Tektonischer Rahmen, Petrographie und Geochemie von Erz und Nebengestein. Heidelberger Geowiss Abh. 46:1-304.
4. Cisternas, M.E. (1986): Stratigraphische, fazielle und lithochemische Untersuchungen in der Unterkreide der Region Atacama: Metallogenetische Bedeutung am Beispiel der schichtgebundenen Eisen-Lagerstätte Bandurrias. Heidelberger Geowiss. 2:1-268.

ALGUNAS CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS Y
PETROGRAFICAS DE MUESTRAS DE SEDIMENTOS DE LA
DORSAL DE CHILE, FRENTE A LA PENINSULA DE TAITAO
(CHILE).

Guillermo Alfaro*, José Frutos*, Cristian Amstutz**, and Susanne Schmidt**, * Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3, Chile. ** Institute of Mineralogy, Heidelberg University, Germany.

Resumen

Se presentan los resultados del estudio geoquímico y petrográfico de sedimentos y fragmentos de rocas de la Dorsal de Chile, frente a la Península de Taitao.

El análisis químico de las muestras de sedimentos (elementos mayores y trazas) puede considerarse normal, aunque el contenido de SiO_2 es superior al promedio. Dos muestras tienen valores anómalos de cobre (162 y 138 ppm respectivamente, $x = 51$ y d.e.=28). El Fe_2O_3 tiene buena correlación positiva con MnO ($r=0.84$), MgO ($r=0.92$) y TiO_2 ($r=0.96$) y buena correlación negativa con SiO_2 ($r= -0.84$).

Las determinaciones microscópicas y con microsonda electrónica en fragmentos de rocas obtenidas en cuatro muestras indican una composición basáltico olivínica a tholeiita-olivínica. Framboides de pirita y cristales de calcopirita fueron identificados en las rocas.

Abstract

The results of the geochemistry and petrography of the sediments and rock fragments from the Chile Ridge near the Taitao Peninsula are presented.

The chemical analysis of the sediments samples, compared with those of other world places, show similar contents of major elements. Two samples have relatively high values of Cu (162 and 138 ppm respectively with $X=51$ and $S=28$). The Fe_2O_3 shows good positive correlation with MnO ($r=0.84$), MgO ($r=0.92$) and TiO_2 ($r=0.96$) and good negative correlation with SiO_2 ($r=0.84$).

The studies with microscope and electroprobe micro-analyzer of the rocks fragments from 4 samples, allow to classify them as olivine basalt and tholeiitic olivine basalt. Frambooids of pyrite and chalcopyrite crystals were identified into rocks clasts.

Introducción

En 1982 se efectuó el cruceo científico R/V Robert Conrad 23-06 del Lamont-Doherty Geological Observatory, Universidad de Columbia, Estados Unidos, cuyo objetivo fue estudiar la naturaleza e historia de la triple unión entre las placas de Nazca, Antártica y América del Sur y determinar las características geofísicas de la zona contigua a la Península de Taitao (Fig.1). Muestras de la Dorsal de Chile obtenidas de esa expedición han podido ser estudiadas entregándose en este trabajo sus resultados iniciales.

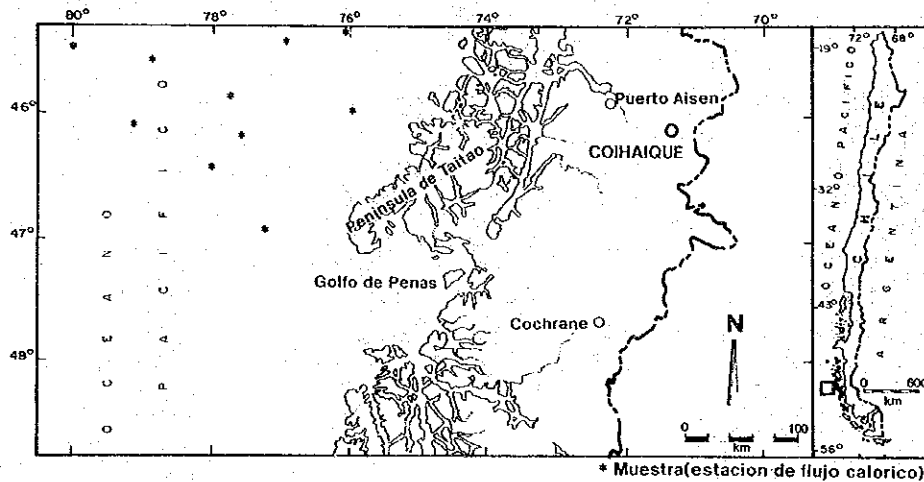


Fig. 1. Mapa de ubicación.

La investigación se hizo mediante detallados perfiles batimétricos, gravimétricos y magnéticos y la determinación del flujo calórico en el fondo oceánico.

Inmediatamente al norte de la triple unión, un centro de expansión activo caracterizado por un valle axial, limita la pared interior de la fosa.

La velocidad de expansión ha cambiado irregularmente desde 56mm/año hace 5m.a. a 28mm/año en los pasados 700.000 años (Herron et al., 1981).

Los valores de flujo calórico del fondo oceánico varían entre 0,6 y 9,9 HFU (Heat Flow Unit, $1\text{HFU}=10^{-6}\text{ cal. seg.}^{-1}\text{.cm}^{-2}$). Los valores mayores se observan próximo a la fosa, lo cual refleja tanto la proximidad del eje de la dorsal, como el potente paquete de sedimentos depositados sobre corteza oceánica joven (Cande et al., 1982).

La posibilidad de existir algún sistema hidrotermal activo asociado al valle axial, podría ser detectado mediante estudios geoquímicos y petrográficos de los sedimentos y rocas depositadas en el fondo oceánico contiguo a la Dorsal de Chile. Este fenómeno es investigado en el presente trabajo.

Marco geológico-tectónico

La zona de Taitao en la costa del Sur de Chile es uno de los lugares de la tierra que presenta mejores condiciones para estudiar los fenómenos geológicos relacionados con la colisión de una dorsal de expansión oceánica activa, como es la Dorsal de Chile, y un margen continental.

En la cercanía de punto triple, la Dorsal de Chile está estructurada en cortos segmentos con una dirección N16°W, separados por una serie de fracturas que de norte a sur se han definido como las zonas de fracturas: Guamblin, Darwin, Taitao y Tres Montes. Todas estas estructuras aparecen muy bien definidas por la ubicación de la sismicidad asociada, apareciendo la mayor concentración sísmica asociada al eje de la dorsal misma, a la fosa al norte del punto triple y a la actividad del sistema de fallamiento transcurrente Liquiñe-Ofqui (Bourgeois, *et al.*, 1993).

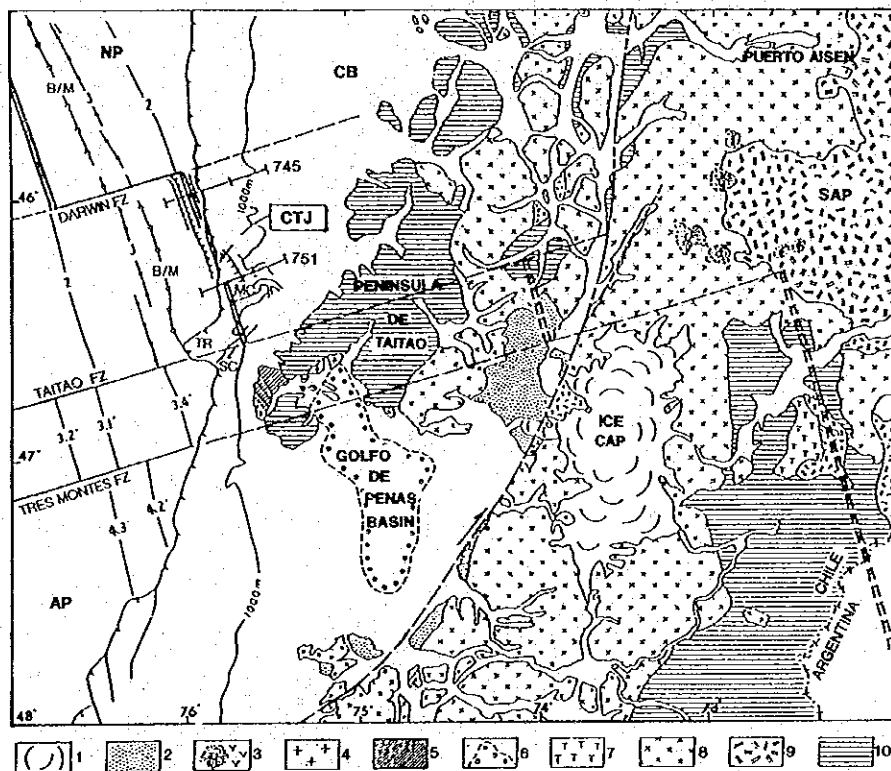


Fig. 2. Esquema estructural de la región del punto triple de Chile (tomado de Bourgeois *et al.*, 1993).

1. Glaciares; 2. Sedimentos Pleistoceno-Reciente; 3. Andesitas y Volcanismos Cuaternarios; 4. Intrusión Plio-Cuaternaria; 5. Complejo Ofiolítico-Plio-Cuaternario de Taitao; 6. Cuenca Terciaria del golfo de Penas; 7. Sedimentos terciarios; 8. Batolito costero Patagónico (Jurásico Cretácico y Terciario); 9. Rocas Volcánicas y Volcano-sedimentarias Mesozoicas; 10. Zócalo Pre-Jurásico Metamórfico. AP: Placa Antártica, NP: Placa de Nazca, SAP: Placa Sudamericana, CB: Bloque Chiloé, CTJ: Punto triple de Chiloé, TR: Dorsal de Taitao, NC: Cañón Norte, SC: Cañón Sur, L.O.F.S.: Falla Liquiñe-Ofqui.

La velocidad promedio de expansión en la Dorsal de Chile se calcula en aproximadamente 70 km/Ma para los últimos 5 Ma (Herron et al, 1981). (Fig.2).

Geoquímica de los sedimentos

-Composición química de los sedimentos:

En el Anexo 1 se indica el contenido de elementos mayores en los sedimentos y la Tabla 1 consigna la media, varianza, desviación standard, sesgo y curtosis.

Los elementos presentan pequeños rangos de zonación, con excepción del SiO_2 y MnO_2 ($r=0.96$) indican la influencia de minerales ferromagnesianos y posiblemente de ilmenita en la composición de los sedimentos (Tabla 2).

Tabla 1. Estadígrafos básicos de los elementos mayores

	X	d.e.
SiO_2	59,27	3,71
Fe_2O_3	5,82	0,82
TiO_2	0,81	0,09
MnO	0,08	0,15
MgO	2,64	0,47
CaO	4,93	1,33
Na_2O	3,53	0,29
Al_2O_3	14,44	0,91

Tabla 2. Matriz de correlación de los elementos mayores

	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	Al_2O_3
SiO_2	1							
Fe_2O_3	-0,84	1						
TiO_2	-0,76	0,96	1					
MnO	-0,60	0,84	0,83	1				
MgO	-0,87	0,92	0,87	0,78	1			
CaO	-0,41	0,14	0,07	0,019	0,29	1		
Na_2O	-0,48	0,47	0,50	0,16	0,54	0,11	1	
Al_2O_3	-0,51	0,78	0,76	0,69	0,61	-0,17	-0,02	1

-Petrografía y geoquímica de fragmentos líticos.

En las muestras 23-5-50; 23-1-30; 23-1-300 y RC-A se separaron fragmentos de roca mayores que 0,5 cm en los cuales se hicieron determinaciones microscópicas y químicas.

En las muestras de roca 23-5-50 y RC-A muy similares, se identificaron los siguientes elementos:

- a. Fragmentos vítreos con fenocristales de plagioclasas.
- b. Fragmentos negros con fenocristales de feldespatos y olivino.

En el primer tipo, los fenocristales de feldespato varían entre el 5 y 25% del total. Son euhedrales a subhedrales y su tamaño alcanza a 2 mm. Normalmente ellos están rodeados por un material vítreo café oscuro (Plate-1). El análisis mediante EPMA indica una composición variable entre An_{80} y An_{86} . El olivino es menos abundante que el feldespato (alcanza hasta 3%). Es euhedral a subhedral, tiene hasta 180μ y habitualmente muestra rasgos de corrosión. Su composición varía entre $Fa_{13.5}$ y $Fa_{14.5}$. El vidrio es verde claro sin productos de alteración. Algunos fragmentos muestran zonas verde oscuras con microlitos de feldespatos, cuarzo y olivino. La masa fundamental de este tipo de fragmentos es anisótropa y composición similar que el vidrio claro.

El segundo tipo tiene fenocristales de feldespatos que alcanzan el 8% en volumen y su tamaño llega a 600μ . Algunos de ellos tienen zonación cuya composición varía entre An_{74} y An_{82} . El olivino es escaso, coloreado, con composición $Fa_{18.5}$. La masa fundamental es café oscura a negra con zeolitización incipiente.

La muestra 23-1-300 tiene fragmentos comparables a los tipos identificados en las muestras 23-5-50 y RC-A. Hay fragmentos vesiculares con olivino y feldespato; la composición de estos minerales es similar al de las otras muestras. Un fragmento de roca tiene piritita framboidal, la cual aparece aislada (Plate-2) o como delgadas bandas compuestas por varios individuos (Plates 3 & 4). La roca en que se encuentran los framboides no está bien identificada. En muchos aspectos es similar al material verde oscuro de las muestras 23-3-50 y RC-A. Feldespato y olivino delgados, aciculares en una masa fundamental isotrópica da la impresión de una lava con cristales pequeños, parcialmente alterada; también se puede interpretar como sedimentos intercalados entre coladas de lava o depositados en fracturas de enfriamiento. Esta última idea está apoyada por el nítido contacto entre la lava vítrea y la masa fundamental parcialmente isotrópica con delgados cristales de feldespato, cuarzo y posiblemente olivino. La muestra 23-2-50 tiene fragmentos como el descrito, además de fragmentos con feldespato y olivino, sin vidrio. Asociado a este tipo se identificó piritita, calcopiritita, magnetita y hematita (Plates 5 & 6), cuya composición se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición Química en Sulfuros y Oxidos mediante EPMA (Muestra 23-3-50)

Posición	a	b	c	d	e	f
S	34.59	35.72	34.79	34.83	34.92	34.48
Fe	29.42	30.16	29.47	29.97	29.38	29.82
Cu	33.71	34.35	33.19	33.98	33.07	34.23
Ag	.14	.14	.10	.14	.25	.13
As	0.00	.47	0.00	.16	.77	0.00
TOTAL	97.86	100.84	97.55	99.08	98.39	98.66

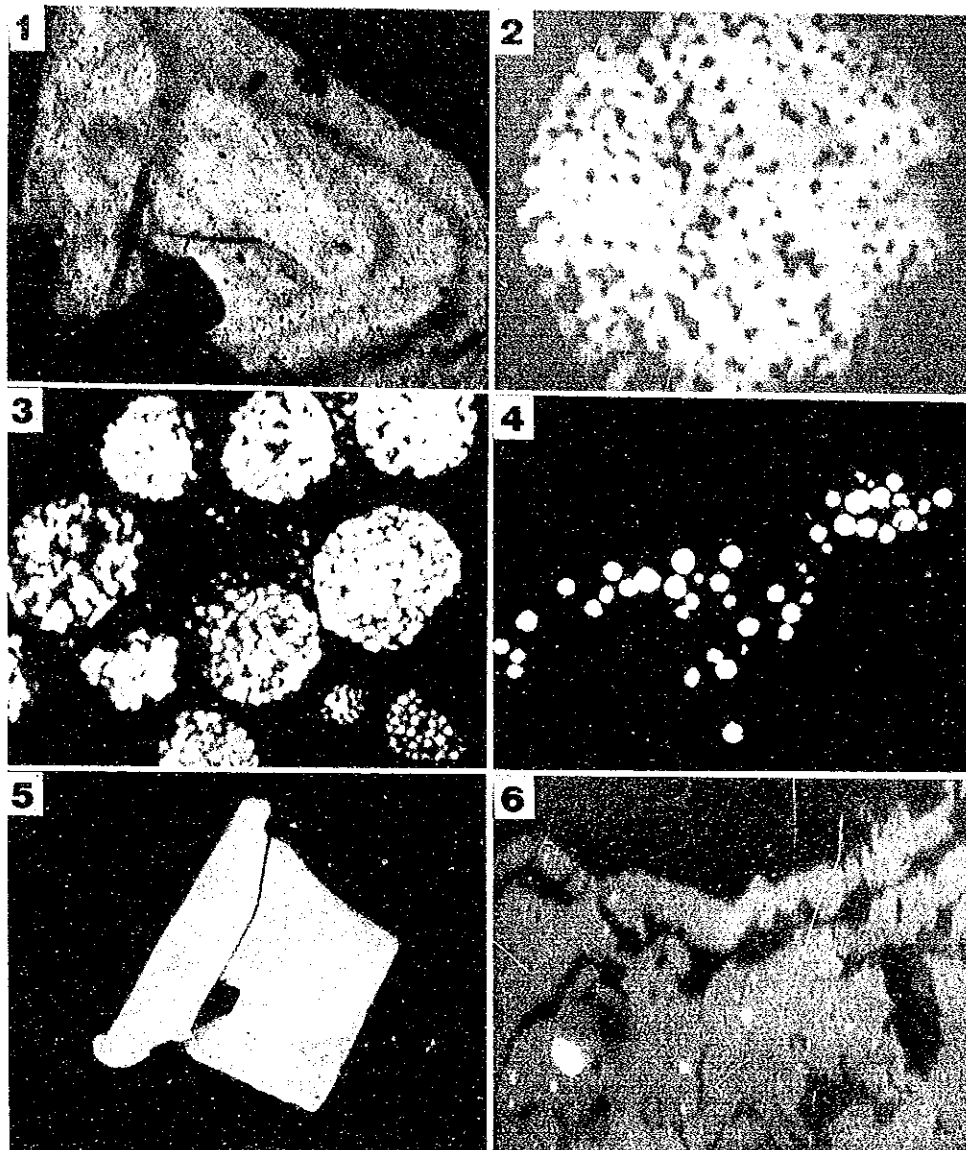


Plate 1: Bitownita zonada en vidrio café oscuro. Composición $An_{74}-An_{82}$ (muestra 23-5-50). Longitud horizontal: 500 μ .

Plate 2: Pirita Framboidal (muestra 23-1-300). Nicoles paralelos, long. horizontal: 107 μ .

Plate 3: Pirita framboidal en capas (muestra 23-1-300). Nicoles paralelos, inmersión en aceite. Longitud horizontal: 400 μ .

Plate 4: Pirita framboidal en capas (muestra 23-1-300). Nicoles paralelos, inmersión en aceite, longitud horizontal: 60 μ .

Plate 5: Pirita (tabular) y calcopirita (elongada) (muestra 23-2-350). Nicoles paralelos, inmersión en aceite. Longitud horizontal: 60 μ .

Plate 6: Magnetita (muestra 23-2-350). Nicoles paralelos, inmersión en aceite. Longitud horizontal: 60 μ .

La muestra 23-1-30 tiene fragmentos similares a los encontrados en la 23-2-50, la olivina alcanza a 800 μ , tiene composición variable entre Fa₁₄ y Fa₁₈ y muestra una débil tendencia a enriquecerse en hierro hacia los bordes.

Conclusiones

En base a los análisis realizados se puede concluir lo siguiente:

-Los contenidos de elementos mayores pueden considerarse normales para sedimentos de fondos marinos, aunque los valores de SiO₂ son levemente superiores al promedio (p. ej. la muestra RC-D) tiene 70,8% de SiO₂. La buena correlación positiva de Fe₂O₃ con MnO (r=0,84), MgO (r=0,92) y TiO₂ (r=0,96) y buena correlación negativa con SiO₂ (r=-0,84) es normal para los sedimentos oceánicos en ambiente volcánico. Dos muestras tienen valores anómalos de Cu (162 y 138ppm, respectivamente, \bar{x} =51 y d.e.=28).

-Cuatro tipos de rocas fueron determinados en las muestras:

- .Fragmentos con vidrio y fenocristales de feldespato y olivino;
- .Fragmentos con olivino y ocasionalmente feldespato en una masa fundamental con microlitos;
- .Fragmentos sin vidrio, con olivino y feldespato, con textura intersticial;
- .Fragmentos con cristales pequeños de feldespato, cuarzo y posiblemente olivino en una masa fundamental vítrea.

Las observaciones microscópicas y mediante microsonda electrónica del feldespato, olivino y vidrio indican una composición de tipo basáltico olivínico a tholeíítico-olivínico.

En todos los tipos de rocas se identificaron sulfuros y óxidos metálicos.

Agradecimientos

Las determinaciones mediante AAS de elementos mayores fueron hechos por la Srta. Miriam Oliva del Instituto GEA de la Universidad de Concepción. El Dr. Gerhard Hoecker del Mineralogisch-Petrographisches Institut de la Universidad de Heidelberg, Alemania, efectuó determinaciones de elementos mayores y trazas mediante FRX. Los autores agradecen a ambos su cooperación. El Lamont-Doherty Geological Observatory de la Universidad de Columbia, Estados Unidos aportó las muestras y el Dr. S. Cande, científico-jefe del crucero RC-23-06 invitó a participar a uno de los autores (G.A.).

Referencias

BURGOIS, J.; LAGABRIELLE, J.; LE MOIGNE, J.; URBINA, O.; JAMIN, M. CH.; BENZART, P. 1993, Preliminary results of a field study of the Taitao ophiolite (Southern Chile): Implications for the evolution of the Chile Triple function. *Ophiolite* 18(2) 113-129(1993).

CANDE, S.C., HERRON, E.M. and HALL, B.R. 1982. The early Cenozoic tectonic history of the Southeast Pacific. *Earth and Planetary Sc. Let.* 57:63-74.

HERRON, E.M.; CANDE, S.C. and HALL, B.R. 1981. An active Spreading center collides with a subduction zone. A geographical survey of the Chile Margin Triple Joint. *Geol. Soc. of America - Memoir* 154, p. 683-701.

ROBINSON, P. 1980. Determination of Calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the Carbonate fraction of limestones and dolomites. *Chemical Geology* 28:135-136.

ANÁLISIS TECTÓNICO-ESTRUCTURAL EN LOS ANDES DEL SUR DE CHILE DURANTE EL CENOZOICO

José Frutos y María Eugenia Cisternas
Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3,
Chile.

Resumen

En los Andes del Sur de Chile (al Sur de $37^{\circ}00'S$) las unidades rocosas consistentes principalmente en *sedimentitas y magmatitas cenozoicas que se disponen sobre un basamento paleozoico* (con escasa representación de unidades mesozoicas) muestran características tectónico-estructurales durante el Terciario-Cuaternario directamente relacionadas con la geometría y características dinámico-mecánicas de la placa subductada (fases diastróficas, subsidencia-sedimentación, epeirogénesis, ubicación y carácter del volcanismo, dirección de trayectorias de esfuerzo).

Del análisis de la forma y velocidades de las placas involucradas, en perfiles transversales del plano de Benioff, y del registro de velocidades y direcciones de convergencia de los datos oceánicos disponibles se pudo inferir una relación de causa y efecto entre el comportamiento de la subducción y fenómenos tales como la posición y carácter del magmatismo del arco volcánico, estructuras debidas a esfuerzos compresivos en los 23 m.a. y los 10 m.a. y así como la subsidencia y epeirogénesis de tipo altamente pulsatoria de los terrenos de ante-arco.

Se postula también que la ocurrencia de volcanismo activo se correlaciona con un fuerte aumento o inflexión en la angularidad de la zona de subducción a partir del locus de generación de magmas en ella, debido a un aumento de densidad de la placa luego de la extracción de elementos livianos en la generación de los magmas calco-alcalinos.

Análisis tectónico de la subducción en los Andes septentrionales

La detallada información geológico-geofísica existente para el Cenozoico en los Andes meridionales, permite efectuar un análisis comparativo entre los fenómenos de la dinámica de la convergencia de las placas de Nazca, Sudamérica y Antártica, involucradas en la historia tectónica evolutiva de este sector de la tierra y las características geológico-estructurales que muestran los Andes Meridionales.

La forma y características del plano de Benioff para los Andes Centro-Meridionales (Fig. 1) detalladamente descritas en numerosos trabajos, (Stauder, 1973-1975; Hanus & Vanek, 1978; Herron & Hayes, 1969; Isacks & Molnar, 1971; Frutos, 1981), demuestran importantes características que permiten fundamentar las si-

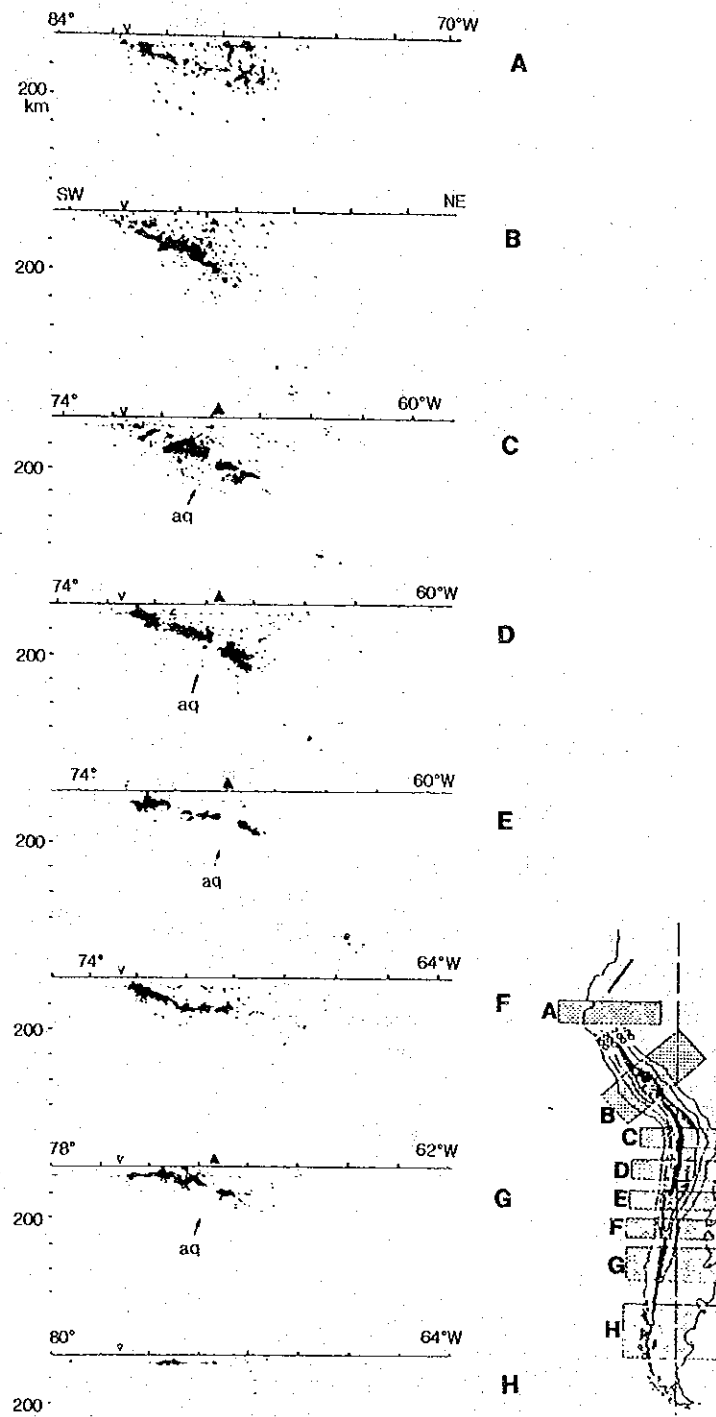


Fig. 1. La zona de Benioff en la Cordillera de Los Andes.

guientes conclusiones tectónicas en cuanto a la relación geometría-geología:

La relación entre el carácter «pulsatorio» de la velocidad de convergencia con la episodidad de los eventos compresivos y distensivos del margen continental (Frutos & Tobar, 1975; Mégard, 1978; Frutos, 1981). Estos autores señalaron la coincidencia de los períodos orogénicos con el comienzo de etapas de alta velocidad relativa de convergencia (inmediatamente después de períodos de baja velocidad), para los siguientes pulsos: Oregoniano-100-110 m.a.; Sub-Hercínico:70-76 m.a.; Larámico: 60-65 m.a.; Incaica I:45-49 m.a.; Incaica II:30-35 m.a.; Quechua I:23-16 m.a.; Quechua II:9-5 m.a.. Cisternas y Frutos (1994) muestran, para el segmento andino al sur de los 39°S., períodos de alta velocidad entre 17.7-23 m.a.; 2.9-9.3 m.a. y 1.6-0 m., los cuales alternan con períodos de menor velocidad. Para el mismo sector, el período entre 36 y 23 m.a. muestra muy bajas velocidades (menores que 5 cm/año) coincidentes con los datos calculados por Pardo-Casas & Molnar (1987). La dirección de convergencia demuestra para el Cenozoico una componente predominante normal desde la anomalía magnética 13 (35.58 m.a.) hasta la actualidad (Fig.2, Pilger, R. 1984).

La relación entre pulsos de alta velocidad de convergencia con ciclos de predominancia de magmatismo intrusivo, y del volcanismo con períodos distensivos, ha sido documentada para los Andes por Frutos & Tobar, 1975; Mégard, 1978; Frutos, 1981; Pitcher, 1979; Jordan et al., 1983 y en el segmento Andino Austral por Cisternas & Frutos, 1994.

Luyendyck, 1970; Mégard, 1978; Pilger, 1984, han enfatizado la importancia de la velocidad de convergencia como factor controlante de la configuración de la placa subductada. Isacks & Molnar(1971)establecieron la distribución de esfuerzos en el plano de Benioff para diferentes márgenes activos, mostrando que a profundidades intermedias (0-320 km) los mecanismos focales extensionales paralelos al manteo de la subducción en aquellas zonas caracterizadas ya sea por la presencia de la zona asísmica 2 o intermedia (300-500 km) o por la ausencia de sismos profundos. En cambio mecanismos focales compresivos paralelos al manteo de la subducción, predominan en zonas que no presentan la zona asísmica 2 (entre 300 y 500 km). Este hecho implicaría que, en el primer caso, la litósfera subductada se hunde en la astenósfera bajo su propio peso encontrando sin embargo resistencia a ese movimiento bajo los 300 km (Hatherton, 1974). En el segundo caso en planos de Benioff de gran longitud y profundidad (>300 km) con mecanismos focales compresivos, se favorece la idea de una placa litosférica «empujante».

Mégard, 1978; Frutos, 1981, Jordan et al., 1983 y Pilger, 1984, relacionaron estos datos y conceptos con la evolución tectónica del margen Andino. De acuerdo a ello un Benioff plano con forma de «cuchara» se correlaciona, tanto teóricamente desde un punto de vista mecánico, como confrontado a la realidad geológica, a un régimen compresional del margen (ausencia de volcanismo, o si lo hay, este es cercano a la fosa, ausencia de bloques tipo horst-graben con ejes paralelos a la fosa, cabalgamientos de precordillera-antepaís). Un Benioff de alta velocidad y consecuentemente bajo

ángulo; implica una posición del arco volcánico muy lejos de la fosa, en comparación a un magmatismo más cercano a la fosa propio de un régimen de menor velocidad y en consecuencia mayor ángulo. Adicionalmente, como propusieron Mégard (1978) y Frutos (1981), las fases compresivas coincidirían con el comienzo de etapas de alta velocidad luego de un período de relativa quietud, coincidente también con una tendencia epeirogénica que comienza desde el bloque costero y se va trasladando, en el espacio y en el tiempo, hacia el antepaís.

En el presente trabajo destacamos la relación de la posición del volcanismo activo del arco con la zona asísmica 1 (o zona de fusión parcial) solamente existente en aquellos casos en que un notable cambio de manteo ocurre a partir de esta zona sísmica hacia mayor profundidad (ver Figs. 1:C, D, E, G y Fig. 4). Esto estaría indicando que el aumento de densidad de la placa luego de la génesis de los magmas asociados al intenso volcanismo activo, generaría un hundimiento más rápido con el consiguiente aumento del ángulo de manteo.

Todas estas relaciones se destacan y sintetizan en la Fig. 4, en que se compara la geometría del plano de Benioff con características geológicas del margen continental andino:

a) Una muy alta velocidad de convergencia (Fig. 4A) implica en consecuencia un bajo ángulo de subducción en equilibrio con un Benioff bien desarrollado. (Luyendyck, 1970; Isacks & Molnar, 1971). Esta situación corresponde con un margen en distensión, fallas normales, arreglo isostático de bloques y posibles subsidencias (Frutos & Tobar, 1975; Mégard, 1978; Frutos, 1981). En estas condiciones el arco volcánico, lejos de la fosa, se relaciona con una tendencia a magmatismo básico. Notar, comparando con los planos de Benioff determinados para diversas secciones andinas, que aparece un sector de placa más inclinado, luego de la generación de magmas. Se postula en consecuencia que ese mayor ángulo de hundimiento correspondería a un aumento de densidad de la placa luego de la generación de los magmas calcoalcalinos.

b) Una alta velocidad de convergencia (Fig. 4B) con un ángulo de Benioff mayor que en el caso anterior implica también condiciones para un volcanismo activo sobre la inflexión del Benioff y una tendencia epeirogénica.

Implica también un arco volcánico, con tendencia ácida, más cercano a la fosa que en caso anterior. El sector de placa es más denso luego de la generación de magmas y en consecuencia con un relativamente mayor ángulo que en el caso anterior.

c) Una baja velocidad de convergencia (Fig. 4C) implica un volcanismo subordinado en la inflexión del Benioff y cabalgamientos en la franja de precordillera del antepaís. También una tendencia al magmatismo más ácido que en caso anterior B.

d) Una muy baja velocidad de convergencia (Fig. 4D) implica un margen en compresión sin volcanismo activo y tendencia al cabalgamiento en la franja de precordillera del antepaís. Implica también la predominancia del plutonismo.

e) El inicio de un período de alta velocidad, (Fig. 4E) implica un fuerte alzamiento del bloque costero y un margen en compresión en zonas más interiores. Implica también predominancia de plutonismo con escaso o nulo volcanismo.

La evolución geológica en los Andes meridionales al Sur de 39° S.

Tal como señalan Cisternas & Frutos (1994), el análisis detallado de las velocidades de convergencia para cada uno de los segmentos de la Tabla 1, ha permitido inferir o simular un posible comportamiento o geometría de la subducción para los correspondientes períodos, como se indica en la Tabla 2. En tal forma podemos concluir que los fenómenos y características de la evolución geológico-tectónico-paleogeográfica del sistema Andino Cenozoico, aparecen como directa consecuencia de la mecánica y características de la convergencia y subducción establecidas a partir de los datos oceánicos (Tabla 2).

Tabla 1. Velocidades relativas de convergencia (cm/año) para distintos sectores de los Andes del Sur de Chile

	m.a.	Anomalia Magnética	Sector Puerto Mont-Chiloé	Sector Loncoche-Puerto Mont	Sector Los Angeles-Loncoche
Pleistoceno	1.6	2	14	14.3	13.7
Plioceno	1.6-2.9	2A-2	10	9.2	13.8
Mioc. Sup. Plioc. Inf.	2.9-9.3	5-2A	14	14.6	15.6
Mioceno Medio	9.3-11.7	5A-5	11	9	7
Mioceno Medio	11.7-17.7	5D-5A	10	11.3	
Mioceno Inf.	17.7-23	6B-5D	16	14	
Oligoceno Sup.	23	7	6		

Tabla 2: Característica tectónicas inferidas de la mecánica de la subducción en Los Andes del Sur de Chile

Columna Estratigráfica	Sector Puerto Mont-Chiloé	Sector Loncoche-Puerto Mont	Sector Los Angeles-Loncoche	Características
Pleistoceno Plioceno Superior				Atzamiento en bloque costero y cordillera, luego de compresión en 1.6 m.a.
Plioceno				Subsidencia zona de cuencas y bloque costero
Plioceno Inferior Mioceno Superior				Fuerte atzamiento bloque costero luego de compresión en Mioc. Sup. Tendencia espeirogenética
Mioceno Medio				Subsidencia en cuencas interiores: Ingresión marina, volcanismo en disminución
Mioceno Inferior				Migración del arco volcánico hacia el este: Inicia transgresión
Oligoceno Superior				Fuerte diastrófilismo compresivo en 23-20 m.a.

1. Fase diastrófica compresiva; 2. Tendencia a movimientos corticales epeirogénicos; 3. Tendencia a la subsidencia; 4. Movimiento diferencial de bloques (tectónica de horst graben); 5. Régimen tectónico cortical en compresión; 6. Volcanismo activo (tendencia básica); 7. Volcanismo activo (tendencia ácida); 8. Episodios de plutonismo.

Coincidente con un período de muy baja velocidad de convergencia en el Oligoceno, se disponen facies continentales en cuencas de ante arco en un período de baja actividad volcánica que se ubicaría cercano a la fosa como podría considerarse a las rocas volcánicas de la franja Los Angeles-Temuco-Costa de Llanquihue Chilóe (tabla 2).

Con el aumento de velocidad registrado entre las anomalías 7 y 6 (23 m.a) se inicia un período compresivo del margen con una tendencia epeirogénica del bloque costero y consecuentemente desarrollo de cuencas carboníferas por embancamiento del drenaje durante el Mioceno Inferior.

Subsecuentemente y coincidente con un período de baja velocidad de convergencia durante el Mioceno Medio se produce la ingresión marina pacífica, que se engrana estratigráficamente con depósitos sedimentarios propios de la intensa denudación del relieve volcánico existente.

Con el notable aumento de velocidad ocurrido en el Mioceno Superior, se inicia nuevamente un régimen compresivo-epeirogénico que pone fin al episodio marino, y que se correlaciona con facies de sedimentación continental y volcanismo del arco que, a partir del Plioceno Medio, muestra una leve migración hacia el antepaís.

Con un último pulso de alta velocidad en el Plioceno Superior-Pleistoceno, se asocia el movimiento diferencial de bloques tectónicos de eje paralelo a la fosa y el alzamiento andino.

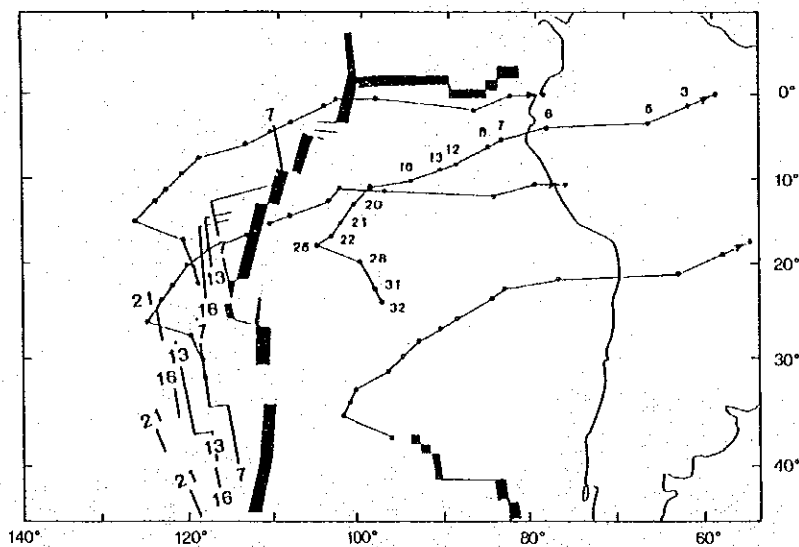


Fig. 2. Trayectoria de reconstrucción finita para cuatro puntos arbitrariamente fijados de la placa de Nazca, relativa a la placa Sudamericana. Se muestra también la ubicación parcial de la dorsal Pacífica reconstruida relativa a Sudamérica para las anomalías 7, 13, 16 y 21 (Tomada de Pilger, R. 1984).

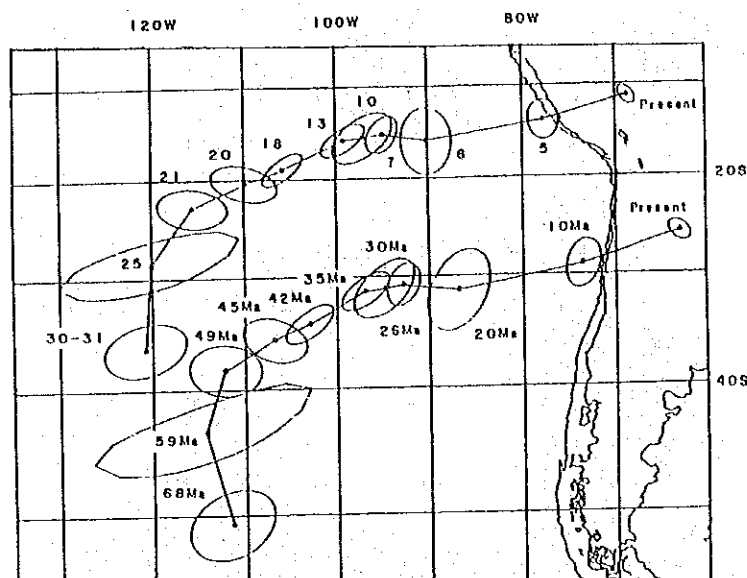


Fig. 3. Posición de trayectoria de dos puntos de la placa de Nazca formados en el tiempo de la anomalía 30-31, trazados con respecto a Sudamérica para tiempos de las anomalías magnéticas indicadas. Notar la relativamente firme convergencia desde al menos el tiempo de la anomalía 21 (49.5 m.a.).

Direcciones estructurales y evolución de trayectorias de esfuerzo

Diversos trabajos han enfatizado en la evolución estructural en los Andes Meridionales. Cecioni (1968) fue quizá el primero en señalar la dirección estructural NW para el sistema jurásico. Frutos & Tobar (1975) indican la relación entre ejes tectónicos estructurales (plegamiento y distensión) para cada período, con las trayectorias de esfuerzos derivados de la dinámica de placas para el margen Andino Meridional: WNW-NW en el Paleozoico, NW-NNW en el Jurásico, N-S en el Cretácico.

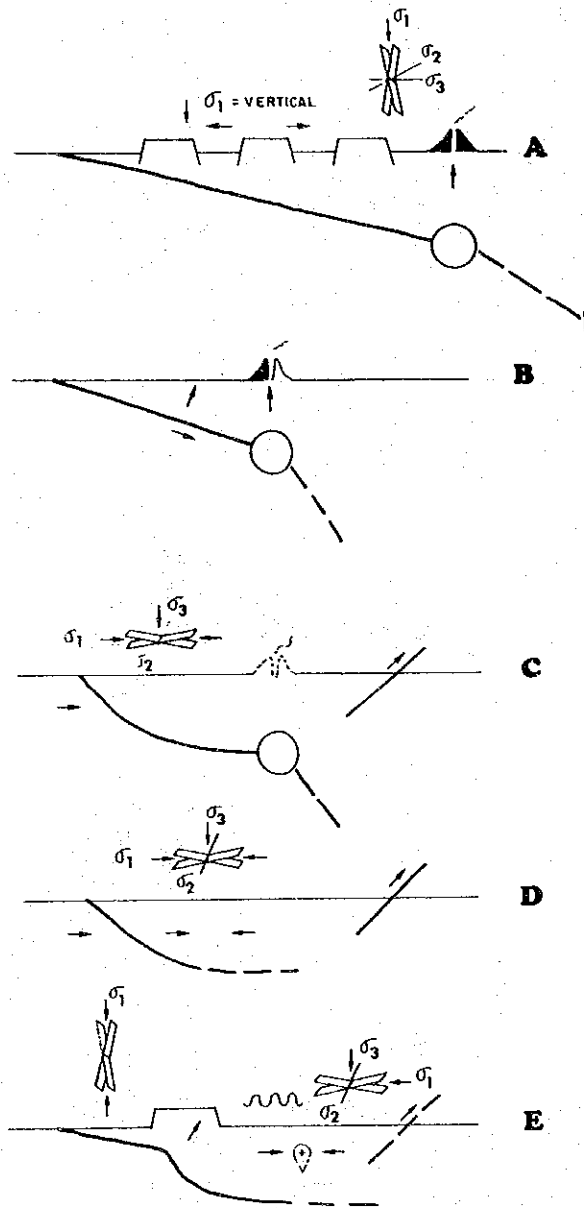
Frutos (1986, 1987) muestra la disposición de los ejes estructurales durante el Cenozoico (ver cuadro).

Aquí aparece una situación especial en cuanto a la trayectoria de esfuerzos de dirección NE, coincidente con la dinámica de transurrencia de la falla Liquiñe-Ofqui en los 10-12 m.a., que no se compara con una dirección normal de convergencia para este mismo período (Pilger, 1984; Pardo-Casas-Molnar, 1987). Esto podría explicarse por una componente de esfuerzo inducida por la actividad de expansión en el Paso Drake.

Agradecimientos

El trabajo fue realizado con fondos del Proyecto FONDECYT 91-305. Esta es una contribución al proyecto IGCP 301 «Paleógeno de Sudamérica».

Fig. 4. Geometría del Plano de Benioff y su relación con características de la Geología del margen continental.



- A:** Muy alta velocidad de convergencia en consecuencia bajo ángulo de subducción en equilibrio con un Benioff bien desarrollado. Margen en distensión, fallas normales, arreglo isostático de bloques. Posibles subsidencias. Arco volcánico lejos de la fosa. Tendencia a magnetismo básico. Sector de placa más denso luego de la generación de magmas, en consecuencia mayor ángulo de hundimiento.
- B:** Alta velocidad de convergencia, con un ángulo de Benioff mayor que en caso anterior. Volcanismo activo sobre inflexión del Benioff. Tendencia epeirógena. Arco volcánico, con tendencia ácida, más cercano a la fosa que en caso anterior. Sector de placa más denso luego de la generación de magmas y relativamente mayor ángulo que en caso anterior.
- C:** Baja velocidad de convergencia. Volcanismo subordinado en inflexión del Benioff. Cabalgamientos en la franja de precordillera del antepaís. Tendencia al magnetismo ácido que en caso anterior B.
- D:** Muy baja velocidad de convergencia. Margen en compresión, sin volcanismo activo, tendencia a cabalgamientos en la franja de precordillera del antepaís.
- E:** Inicio de período alta velocidad. Fuerte alzamiento de bloque costero. Margen en compresión en zona interior. Predominancia de plutonismo. Escaso o nulo volcanismo.

Referencias

- Cisternas, M.E.; Alfaro, G.; Palma, S. & Helle, S. 1990. Marco geológico de las cuencas carboníferas de edad terciaria del sur de Chile. *Actas XI Cong. Geol. Argentino* 1:195-199. San Juan, Argentina.
- Cisternas, M.E. & Frutos, J. 1994. Evolución Tectónico-Paleogeográfica de la Cuenca Terciaria de los Andes del Sur de Chile (37°30'-40°30' Lat.S.). VII Congr. Geol. Chileno.
- Frutos, J. 1981 Andean tectonics as a consequence of sea-floor spreading *Tectonophysics*, 72(1981)T21-T32. Elsevier, Amsterdam.
- Frutos, J. and Tobar, A., 1975. Evolution of the Southwestern Continental Margin of South America. In: K.S.W. Campbell (Editor), *Third International Gondwana Symposium*, Canberra, Australia (1973) Gondwana Geology. Australian National University Press, Canberra, pp.565-577
- Frutos, J. 1986. La Cordillera de los Andes: Características geofísicas, estructura y dinámica del margen continental andino. In *Geología y Recursos Minerales de Chile*. ed. Frutos, J.; Oyarzún, R. y Pincheira, M. Edit. Universidad de Concepción, T1, pp.29-62
- Frutos, J. 1988. Evolución de las trayectorias de esfuerzo en la tectónica de los Andes Meridionales. V Congreso Geológico Chileno, Tomo I pp.A261-A281
- Gordon, R.G. & Jurdy, D.M. 1986. Cenozoic Global Plate Motions. *Journal of Geophysical Research*, vol. 91. NºB1 pg.12389-12406
- Hanus, V. & Vanek, J. 1978. Morphology of the Andean Wadati-Benioff zone andesitic volcanism, and tectonic features of the Nazca plate. *Tectonophysics*, 44:65-77
- Herron, E.M. and Hayes, D.E. 1969. A geophysical study of the Chile Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6:77-83
- Hatherton, T. 1974. Active continental margins and island arcs. In: C.A. Burk and C.L. Drake (Editors), *The Geology of Continental Margins*. Springer, Berlin, pp.93-103
- Isacks, B. & Molnar, P. 1971. Distribution of stresses in the descending lithosphere from a global survey of focal mechanism solutions of mantle earthquakes. *Rev. Geophys.Space Phys.*, 9:103-173
- James, D.E. 1971. Plate tectonic model for the evolution of the central Andes. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82:3325-3346
- Jordan, T.E.; Isacks, B.L.; Ramos, V.A. and Allmendinger, R.W., 1993. Mountain building in the Central Andes. *Episodes*, vol. 1983, Nº3, pp. 20-26
- Larson, R.L. and Pitman, W.C. 1972. World-wide correlation of mesozoic magnetic anomalies, and its implications. *geol. Soc. Am. Bull.*, 83:3645-3662
- Luyendyck, B.P. 1970. Dips of downgoing lithospheric plates beneath island arcs. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81:3411-3416
- Megard, F. 1978. Etude géologique des Andes du Pérou central. *Mém. ORSTOM*, 86:310 pp.
- Molnar, P.; Pardo-Casas, F. and Stock, J., 1987. Uncertainties in the reconstructions of the Indian, African and Antarctic plates since late Cretaceous time. *Basin Res.*, 1 (in press).
- Pardo-Casas, F. and Molnar, P., 1987. Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American plates since late Cretaceous time. *Tectonics*, vol. 6, Nº3, pp.233-248
- Pilger, R. 1984. Cenozoic plate kinematics, subduction and magmatism: South American Andes. *J. Geol. Soc. London*, vol. 141, pp.793-802
- Stauder, W. 1975. Subduction of the Nazca Plate under Perú as evidenced by focal mechanisms and by seismicity. *J. Geophys. Res.*, 80: 1053-1064
- Pitcher, W.S., 1979. The nature, ascent and emplacement of granite magmas. *J. Geol. Soc. London*, 136:627-662

MARCO GEOLOGICO-ESTRUCTURAL EN LA DISTRIBUCION DE ORO-PALADIO Y PLATINO EN ROCAS ULTRAMAFICAS SERPENTINIZADAS DE LA CORDILLERA DE LA COSTA DEL SUR DE CHILE.

Guillermo Alfaro*, José Frutos*, Ursula Kelm*, Hubert Miller**, Fernando Barra* y Sonia Helle*

* Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3, Chile. ** Institute of Geology, München University, Germany.

Resumen

Las rocas paleozoicas que constituyen el basamento metamórfico en la Cordillera de la Costa del Sur de Chile, ubicada entre las latitudes del Lago Lleu-Lleu y San Juan de la Costa (38°00' a 40°30'S) forman un bloque tectónico de tipo alóctono caracterizado por metamorfitas de facies de esquistos verdes afines a una derivación desde toleítas oceánicas que incluyen ocurrencias de rocas ultramáficas serpentinizadas de tipo diques las que principalmente se ubican formando una angosta franja de afloramientos discontinuos en el borde oriental del bloque alóctono. Esta disposición y carácter de los cuerpos, y el hecho de la coincidencia geoquímica de ellos con concentraciones de cromitas podiformes y platino sugieren la posibilidad de que estos materiales correspondan tectónicamente a una zona de sutura en que los materiales ultramáficos y sus concentraciones anómalas de cromo podrían haberse emplazado por un mecanismo de diques asociados a movimientos distensivos post-colisión en la zona de sutura.

Summary

The Paleozoic rocks of the metamorphic basement in the Coastal Cordillera of Southern Chile between the latitudes of lake Lleu-Lleu and San Juan de la Costa (38°00' and 40°30'S) form an allochthonous tectonic block characterized by metamorphic rocks of greenschist facies grade derived from oceanic tholeiites. These include dyke type serpentitized ultramafic rocks which mainly occur in a narrow zone of discontinuous outcrops along the eastern margin of the allochthonous block. The arrangement and character of these bodies and their geochemical coincidence with concentrations of podiform chromites and platinum suggests the possibility of an association to a suture zone, in which the ultramafics with their anomalous concentrations of chrome have been emplaced by a dyke mechanism linked to post-collision distensive movements along the suture zone.

Introducción

El avance en el conocimiento geológico de la Cordillera de la Costa del Sur de Chile, la cual incluye la parte central y occidental de Chiloé, permite visualizar un modelo geológico en el cual los elementos del grupo del platino (PGE) tienen un lugar. La presencia de minerales de elementos del grupo platino (PGM), asociados a arenas negras litorales de la parte occidental de la Isla Grande de Chiloé y en el continente (Península Huequi) fue detectada a principios del presente siglo (in Quiring, 1962). Los aspectos genéticos de estas ocurrencias no han sido analizados y es desconocida la roca parental que aporta los PGE. Las evaluaciones preliminares efectuadas en 1931 indican varios millones de metros cúbicos de arenas litorales, posiblemente platiníferas, localizadas en la Península de Huequi, que tendrían leyes superiores a 1 g/m³ (Muñoz-Cristi, 1931). Mella (1921) indica la existencia de platino en al menos tres playas del litoral del Pacífico de la Isla de Chiloé.

La investigación metalogénica de rocas ultramáficas asociadas a diferentes ambientes geológicos, tanto de tipo «alpino» (relacionadas a ofiolitas) o «estratiformes», ha permitido conocer el comportamiento de los PGE, y en muchos casos se ha demostrado que los placeres de PGM se han formado a expensas de la destrucción de rocas ultramáficas, generalmente serpentinizadas, principalmente dunitas, harzburgitas, wherlitas, y muy especialmente cromititas, que forman la parte basal de complejos ofiolíticos bien conocidos (Gauthier et al., 1989; Page et al., 1982 y 1986; Peterson, 1984; Pritchard, 1984; Pritchard et al., 1981 y 1986; Stockman y Hlava, 1986). Este tipo de metalotecto es diferente a los conocidos en África tales como el famoso Merensky Reef o de aquellos de Colombia, Brasil y Rusia.

Desde un punto de vista metalogénico es importante destacar que hay un decrecimiento progresivo del contenido de PGE desde las rocas ultramáficas a las de composición intermedia, pasando por las rocas máficas. Contenidos altos de PGE ocurren en cromititas, en tales casos, cuando los valores varían entre algunas centenas de ppb a ppm, aparecen sulfuros y algunos minerales o aleaciones de PGE, los cuales actúan como concentradores (Augé, 1986; Fominykh y Khvostova, 1970; Gauthier y Trottier, 1987; Pagé y Talkington, 1984).

Marco geológico-tectónico

La zona del presente estudio comprende el sector de la Cordillera de la Costa entre Arauco y Osorno (Lago Llu-Lleu y San Juan de la Costa: 38°00' a 40°30' Lat.S.) en que el basamento de rocas paleozoicas, caracterizado por rocas metamórficas de facies de esquistos verdes (micaesquistos, metacherts, metagrauvas), afines a una derivación desde toleitas y materiales de fondo

oceánicos (Hervé et al., 1976; Godoy, 1979), aparece incluyendo ocurrencias de rocas ultramáficas serpentinizadas, que ha llevado a diversos autores a interpretar el conjunto como un complejo ofiolítico (Kato, 1976, 77, como ofiolitas de cuenca marginal; Frutos & Alfaro, 1987, como un arco de islas con ofiolitas de tras arco). Estos cuerpos ultramáficos, que afloran en forma discontinua en afloramientos con estructura de diques o cuerpos filonceanos, se ordenan formando algunos afloramientos aislados cercanos a la costa en la latitud de Valdivia, y principalmente una angosta y larga franja que limita el bloque tectónico por el E. Se aprecia también por una parte una notable correlación de estos cuerpos ultramáficos con intensas anomalías magnéticas que fueron detalladamente consideradas por Godoy y Kato (1990). Por otra parte aparece una también notable coincidencia de estos cuerpos ultramáficos con ocurrencias de cromitas de caracter podiforme y anomalías geoquímicas de platino. Todas estas características en que destaca el caracter filoncano discontinuo de las rocas ultramáficas, su relación con ocurrencias de cromita y platino y su posición esencialmente en el borde del bloque alóctono descrito, nos llevan a postular la posibilidad de que esta franja oriental de ellos corresponda tectónicamente a una zona sutura en que los materiales ultramáficos (y las cromitas contenidas) podrían haberse emplazado por un mecanismo de diques asociados a rupturas profundas por movimientos distensivos de relajamiento post-colisión del bloque alóctono (Fig.1).

Distribución de oro, paladio y platino

Alfaro *et al.* (1988) detectaron a nivel de traza platino y paladio en rocas ultramáficas de la Cordillera de la Costa del sur de Chile. Otros elementos del grupo del platino, iridio y rutenio, presentaron tenores bajo el límite de detección analítico (20 y 100 ppb respectivamente) y 2 muestras señalaron rodio (2 ppb). De este modo se consideró interesante conocer los contenidos de platino y paladio en sedimentos fluviales provenientes de cuerpos ultramáficos arealmente importantes, situados, además, en distritos con ocurrencias de oro detrítico; a las determinaciones de metales preciosos se agregó Mg, elemento claramente asociado a los cuerpos ultramáficos. Estos distritos fueron Lanco, Los Ulmos, Voipire, Carahue, Lleu Lleu, Quitratué y Cuchal (Fig. 2). En el trabajo señalado se hacía hincapié en la probable correlación positiva entre paladio y cobre. Los resultados del análisis de los sedimentos se presenta en la Tabla 1 (límite de detección: Pt, 5 ppb; Pd, 5 ppb; Au, 1 ppb).

Sólo una muestra de Los Ulmos (N°A-10) muestra Pd (10 ppb). El Pt ocurre como traza en todas las zonas con la excepción de Cuchal (valor máximo: 23 ppb, muestra A-31). Este elemento es persistente en el distrito Carahue y Voipire; en el primero se conocen relativamente altas concentraciones de cromita asociadas a rocas serpentinizadas (p. ej. La cabaña). La presencia de oro, también como traza,

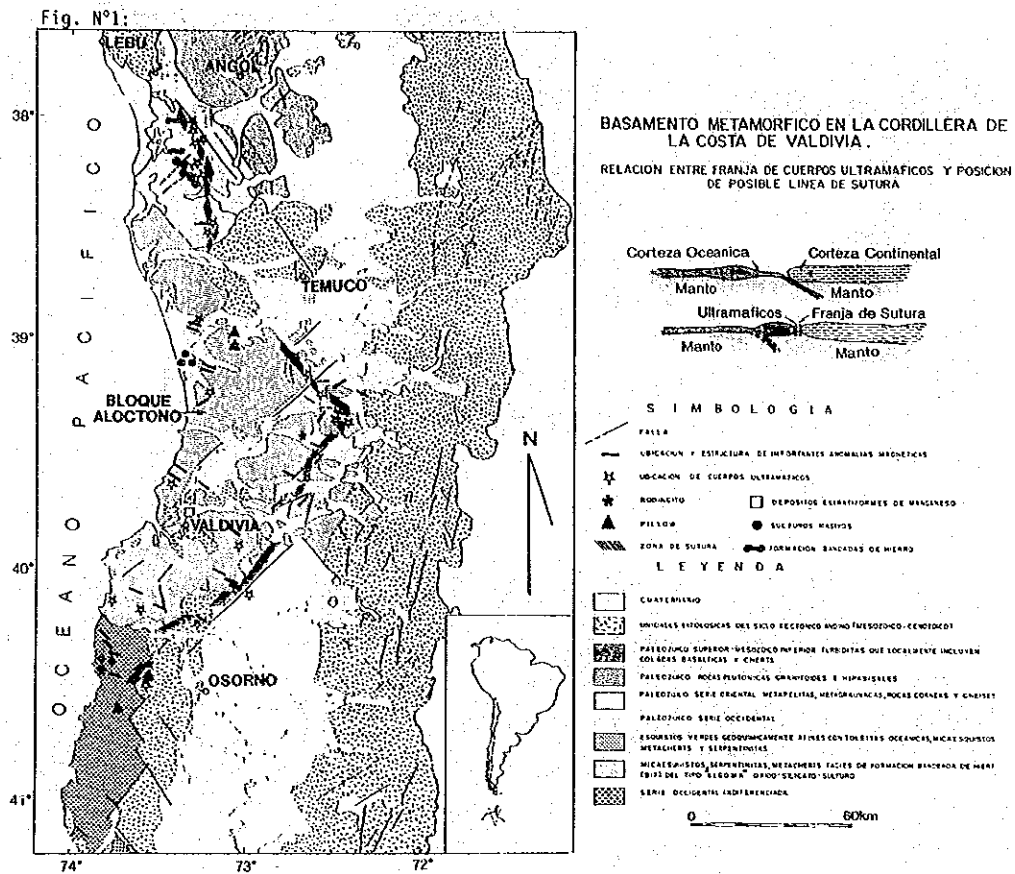


Fig. 1. Basamento metamórfico en la Cordillera de la Costa de Valdivia.

es común en Lanco, Los Ulmos, Voipire y Carahue, y menos persistente en Lleu-Lleu; en Los Ulmos se alcanza a tenores de hasta 2485 ppb y en Voipire a 1845 ppb, sin embargo no se aprecia correlación con los PGE. Si bien el Mg está presente en todas las muestras (valor máximo: 4.97%), este elemento no refleja la presencia de Au o de PGE.

Conclusiones

Si bien el número de muestras es insuficiente para obtener información sobre la relación entre los diferentes elementos considerados, es posible visualizar una especialización metalogénica de platino y cromo en algunos de los distritos considerados (p. ej. Carahue y Voipire y en menor grado Lleu-Lleu). Estos distritos se caracterizan por contener las mayores ocurrencias de cromita conocidas en el ámbito del cinturón ofiolítico de la Cordillera de la Costa del Sur de

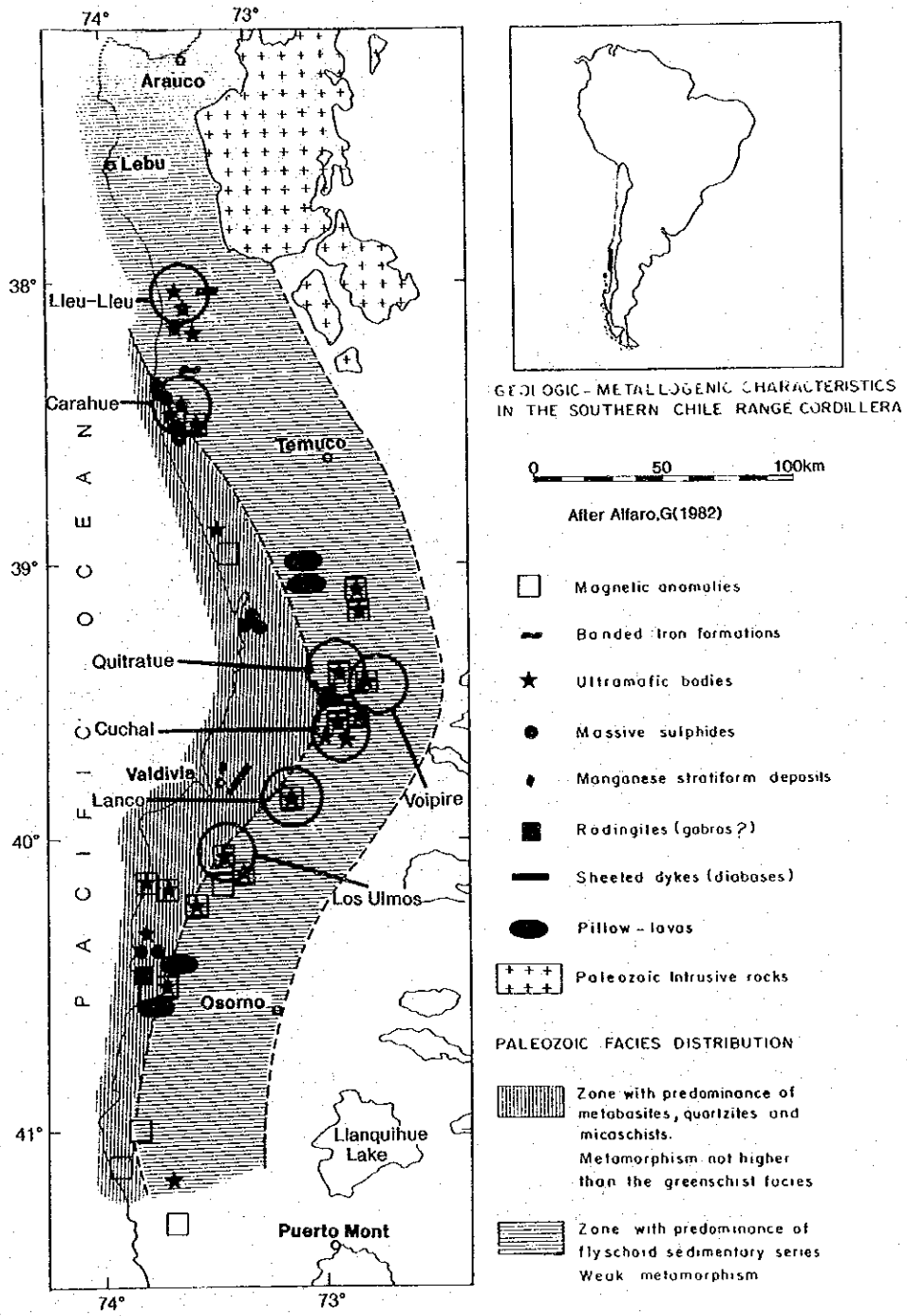


Fig. 2. Location map.

Chile. Un estudio detallado de estas zonas podría aclarar la proveniencia del platino y real fertilidad metalogénica de ellas.

Agradecimientos

Este trabajo fue hecho con el apoyo de la Volkswagen-Stiftung en el contexto del proyecto "Der Serpentinigtürtel der Südchilenischen Küstenkordillere: Strukturelle, petrogenetische und metallogenetische Charakteristika".

Referencias

- Alfaro, G.; Cisternas, M.E; Díaz, L.; Helle, S. y Page, N.(1988). Geoquímica de las rocas ultramáficas del complejo ofiolítico de la Cordillera de la Costa del Sur de Chile, con énfasis en los elementos del grupo del platino (PGE). V. Congreso Geológico Chileno, Santiago, p. B87-B108.
- Augé, T.(1986). Platinum-group mineral inclusions in chromitites from the Oman Ophiolite. *Bull. Mineralogie*, v. 109, p.301-304.
- Fominykh, V.G; y Khvostova, V.P:(1970). Platinum content of Ural dunite. *Dokl. Acad.Sci.,URSS, Earth Sc. Sec.* v. 191, p. 184-186.
- Frutos, J. y Alfaro, G.(1985). El complejo ofiolítico del ámbito eugeosinclinal paleozoico en la Cordillera de la Costa del sur de Chile. IV Congreso Geológico Chileno, vol. 1, p.332-360.
- Frutos, J. y Alfaro, G.(1987). Metallogenic and tectonic characteristics of the paleozoic ophiolitic belt of Southern Chile Coastal Cordillera. *Geol. Rundschau* 76(2), p. 343-356.
- Gauthier, M. y Trottier, J. (1987): Platinoides dans les chromitites de l'Estrie-Beauce. *Min. Energie et des Res. du Quebec*, N°14, 8p.
- Gauthier, M.; Corriveau, L.; Trottier, J.; Laflamme, G.; Cabri, L. y Bergeron, M. (1989). Chromitites platiníferas des complexes ophiolitiques de l'Estrie-Beauce., Appalaches du Sud Quebec (en prep.).
- Godoy, E. (1979). Metabasitas del Basamento Metamórfico, nuevos datos geoquímicos. II Cong. Geol. Chileno, E:133-144.
- Godoy, E., Kato, T., (1990). Late Paleozoic serpentinites and mafic schists from the Coast Range accretionary complex, central Chile: their relation to aeromagnetic anomalies. *Geol. Rundschau* 79/1(121-130). Stuttgart.
- Herve F; Godoy, E.; Del Campo, M.; Ojeda J.M. (1976) Las Metabasitas del basamento metamórfico de Chile central y austral. Santiago (I-Cong.Geol.Chil. F:175-187).
- Kato, T.T. (1976) The relationship between low-grade metamorphism and tectonics in the Coast Range of Central Chile. Dissertation, Univ. California, Los Angeles, 238 p.
- Kato, T.T. (1977) The tectonic development of the Western Series schists of central Chile. *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.* 9:444-445.
- Mella, F.(1921). Black-sand deposits of the island of Chiloé. *Eng. Mining Journal*, v.111, N°12, p.497-502.
- Muñoz Cristi, J.(1931). Preliminary report on the platinum deposits of Comau, Province of Chiloé. *Depto. Minas y Petróleo, inf. ined.*, 6p.
- Page, N.; Cassard, D y Haffty, J. (1982). Palladium, platinum, rhodium and iridium in chromitites from the massif du Sud and Tiebaghi, New Caledonia, *Ec. Geol.*, v.77, p. 1571-1577.
- Page, N. y Talkington, R.W. (1984). Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and iridium in

- peridotites and chromitites from ophiolite complexes in Newfoundland. *Can. Miner.*, v.22, p.137-149.
- Page, N., Singer, D.A., Moring, B.C., Carlson, C.A.; McDade, J.M. y Wilson, S.A.(1986). Platinum-group element resources in podiform chromitites from California and Oregon. *Ec. Geol.* v. 81, p.1261-1271.
- Peterson, J.(1984). Metallogenic Maps of the Ophiolite Belts of the Western United States (scale 1:2,500,000), USGS, Map 1-1505.
- Pritchard, M.(1984). The Shetland ophiolite, in: Gee, D.G. and Shurt, B.A.: The Caledonide Orogen: Scandinavian and related areas, p.1-12.
- Prichard, H.M.; Potts, P.J. and Neary, C.R.(1981). Platinum group element minerals in the Unst chromite, Shetland Isles. *Trans.Inst. Min. Metall. Sc. Appl. Earth Sc.* v. 90, p.B186-B188.
- Prichard, H.M.; Neary, G.R. y Potts, J.(1986). Platinum-group minerals in the Shetland Ophiolite. in: Metallogeny of basic and ultrabasic rocks. The Inst. Mining and Metallurgy, p. 395-414.
- Quiring, K. (1962). *Die Metallischen Rohstoffe: Platinmetalle* 16, Enke Verlag, Stuttgart, 182p.
- Stockman, H. y Hlava, O., (1984). Platinum-group minerals in Alpine chromitites from Southwestern Oregon. *Ec. Geol.* v.79, p: 491-508.

EVOLUCION TECTONICO-PALEOGEOGRAFICA DE LA CUENCA TERCIARIA DE LOS ANDES DEL SUR DE CHILE (37°30' - 40°30' LAT.S.)

**María Eugenia Cisternas y José Frutos
Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3,
Chile.**

Resumen

Se analiza la historia tectónico-paleogeográfica de la cuenca epicontinental de antearco desarrollada entre el Oligoceno y el Mioceno Superior en los Andes del Sur de Chile, entre las latitudes 37°30' y 41°30' Lat.S.

El análisis de la evolución de facies sedimentarias que implicó movimientos corticales de elevación y subsidencia, la relación con la posición del arco volcánico, así como el carácter de las estructuras, tanto de compresión como de distensión, que se analizaron para los diferentes pisos estructurales, permite concluir una estrecha relación entre la evolución de la cuenca en sus diferentes segmentos tectónico-paleogeográficos (Los Angeles-Loncoche; Loncoche-Puerto Montt; Puerto Montt-Chiloé) con la historia y características de la convergencia de las placas de Nazca y Sudamericana en cuanto a factores tales como: velocidad y angularidad de la convergencia y la geometría del plano de Benioff para cada período.

La evolución de la cuenca se inicia en el Oligoceno en condiciones de un semigraben labrado en un basamento siálico Paleozoico, con facies esencialmente continentales, en que el embancamiento del drenaje por alzamiento del bloque costero produce cuencas pequeñas con turberas. La transgresión marina pacífica del Mioceno Medio coincide con un período de baja velocidad de convergencia seguido de un pulso de alta velocidad responsable de movimientos compresivos y epeirogénicos que ponen fin al episodio marino en el Mioceno Superior.

Síntesis geológico-paleogeográfica de la cuenca terciaria entre Los Angeles-Chiloe

La denominada Cuenca Terciaria en el sector Los Angeles a Chiloé, con eje longitudinal de dirección NNE-SSW, se extiende a lo largo del flanco occidental de la actual Cordillera de la Costa y en la Depresión Central. Dorsales o bloques

clevados del basamento Metamórfico-Paleozoico subdividen longitudinal y transversalmente la cuenca principal segmentándola en las siguientes secuencias:

-Cuenca de Los Angeles-Temuco, subdividida longitudinalmente a la latitud de Temuco por la dorsal de Cautín en Cuenca de Labranza y Cuenca de Huichahue.

-Cuenca de Osorno-Llanquihue, separada de la Dorsal de Loncoche, aparece subdividida longitudinalmente por la Dorsal de Río Negro. Otras cuencas más pequeñas, de interés por contener recursos de carbón, se concentran en la provincia de Valdivia, X Región:

-Cuenca de Pupunahue; Cuenca de Arrau; Cuenca de Millahuillín; Cuenca de Catamutún. Tomada en conjunto, la gran depresión o Cuenca Terciaria se profundiza hacia el sur como lo demuestra la configuración del Basamento Paleozoico (Fig.1), representando un estadio inicial de la actual Depresión Central.

El basamento, sobre el cual las cuencas terciarias fueron labradas, está conformado principalmente por metamorfitas paleozoicas, pertenecientes a la denominada Serie Occidental del basamento Metamórfico, pudiéndose distinguir dos franjas principales de elongación NS: - una occidental, constituida por esquistos «grises» de cuarzo-albita-muscovita y una franja occidental, constituyendo el núcleo de la actual Cordillera de la Costa, formada por esquistos «verdes» de cuarzo-clorita-epidota-(albita).

Las secuencias del Terciario entre Los Angeles y Puerto Montt han sido descritas por numerosos autores, con diferentes fines, lo que ha generado una nomenclatura formacional bastante recargada (Tabla 1). Sin embargo, la estratigrafía se simplifica si se consideran unidades genéticas controladas por procesos, en vez de unidades formacionales de roca. En ese contexto, las secuencias del Terciario se pueden agrupar en tres unidades principales:

-Secuencias continentales del Oligoceno-Mioceno Inferior (Unidad Genética I), que inician el relleno de la Cuenca. Representan los productos de sedimentación de sistemas aluviales y fluviales, así como equivalentes volcanoclásticos derivados de la actividad de un arco magmático contemporáneo. Las sedimentitas corresponden a litaruditas y litarenitas arcósicas -cuyos componentes líticos son exclusivamente fragmentos de metamorfitas del basamento- y limonitas y arcillolitas micáceas, en parte carbonosas, las cuales localmente portan mantos de carbón de espesor variable entre algunos cms y 3,5 m. La porción volcanoclástica consiste de areniscas y limonitas tobáceas y tobas arenosas y limosas. La edad de esta unidad, determinada sobre la base del contenido polínico, se ha asignado al Oligoceno (Cisternas et al., 1990).

-Secuencias volcánicas (Unidad Genética II) del Oligoceno Superior - Mioceno Inferior, que afloran en forma discontinua en el sector de Los Angeles - Angol, Temuco y costa de Llanquihue y Chiloé. Representan el denominado «Cinturón Volcánico de la Costa» (Vergara y Munizaga, 1974). Sus facies engranan lateral-

mente con las sedimentitas continentales. En el área de Los Angeles-Angol están presentes facies subvolcánicas, volcánicas y volcanoclásticas; la composición de las lavas varía entre andesitas basálticas y riolitas. En el área de Temuco afloran facies subvolcánicas y volcánicas; las lavas corresponden a andesitas y dacitas de anfibola y piroxeno y andesitas y dacitas de piroxeno. En la costa de Llanquihue afloran solamente facies subvolcánicas de composición basáltica (Troncoso et al., este volumen).

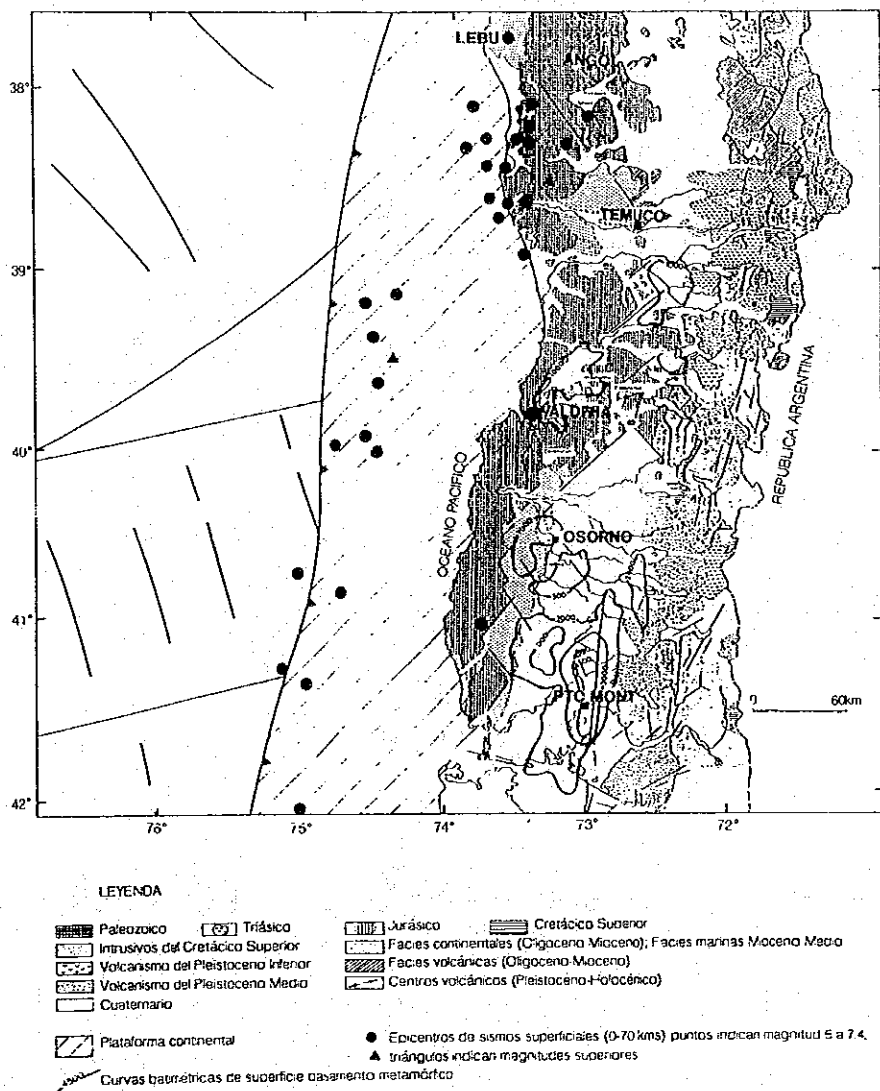


Fig. 1. Mapa Geológico del sector Andino entre 38°-42° lat. S. y sector Océanico correspondiente.

Las dataciones radiométricas (K/roca total) para estas volcanitas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Correlaciones estratigráficas

	Sector Puerto Montt-Chiloé.	Sector Loncoche-Puerto Montt. Área Valdivia:	Sector Los Angeles-Loncoche.
Secuencia continental del Oligoceno-Mioceno Inferior (Unidad Genética I), localmente portadora de mantos de carbón.		Formación San Pedro. Estratos de Pupunahue (Illies, 1970). Área Osorno: Formación Osorno (Céspedes y Johnson, 1984).	Área Angol: Estratos de Angol (Wall y Palma, 1991). Área Temuco: Formación Temuco (Céspedes y Johnson, 1984).
Secuencias volcánicas del Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (Unidad Genética II) pertenecientes al denominado "Cinturón volcánico de la Costa". (Vergara y Munizaga, 1974) Dataciones K/Ar en roca total.	Sector noroccidental Isla de Chiloé: Complejo volcánico de Ancud. 25.6 +/- 0.7 (Stern y Vergara, 1992).	Costo Prov. de Llanquihue: volcanitas y brechas volcánicas de Punta Capitanes y Parga. (Troncoso et al., este volumen).	Área Los Angeles-Angol: Formación Hulehuelco 22.9 +/- 0.9 m.a. (este trabajo) 18.8 +/- 3.9 m.a. (este trabajo) Área Temuco: Formación Pilmahue 20.4 +/- 1.0 m.a. (Vergara y Munizaga, 1974) 20.2 +/- 1.0 (Rubio, 1993) 28.8 +/- 1.0 (Rubio, 1993) 22.0 +/- 1.6 (Vergara y Munizaga). 27.7 +/- 1.9 (Vergara y Munizaga).
Secuencias marinas del Mioceno Medio (Unidad genética III).	Área de Chiloé: Estratos de Puñlhull.	Área Valdivia-La Unión: Formación Santo Domingo (Martínez y Pino, 1979). "Miembro Superior" de los Estratos de Pupunahue (Marchant, 1990) Área Osorno: formación Hueyusca y formación Huilma (García, 1968).	Área Temuco: Formación Cholchol (García, 1968).

-Secuencias marinas del Mioceno Medio (Unidad Genética III) dispuesta en pseudoconcordancia sobre las volcanitas y sedimentitas continentales. representan los productos de depositación asociados a un pulso transgresivo que penetró profundamente tierra adentro, de W a E y en la parte sur (provincia de Osorno) de SW a NE. La litología consiste de arcillolitas micacéas, limolitas arcillosas y arcillolitas calcáreas. El contenido fosilífero comprende restos de moluscos,

vermes, equinodermos, briozoos, hojas y abundantes foraminíferos. La asociación de foraminíferos bentónicos (Marchant, 1990) permite precisar su edad en el Serravaliano a límite Serravaliano-Langhiano. Recientemente, Covacevich et al., (1992), sobre la base del estudio de microfósiles, especialmente del gastrópodo *Struthiolarella chilensis* (Phillippi, 1987) ha confirmado la edad miocena media.

Desde el punto de vista de sedimentación y paleogeografía los estudios realizados en el área Los Angeles-Osorno permiten concluir que la evolución de la cuenca se inicia en el Oligoceno con la configuración de un semigraben de dirección general NNE-SSW sobre el basamento paleozoico. Bloques elevados de basamento subdividen longitudinal y transversalmente la cuenca principal. Durante el Oligoceno las facies son principalmente continentales, controladas por sistemas fluviales de dirección general E-W. El movimiento relativo de bloques en el sector costero controla la paleogeografía. Cuando se alza, genera el embancamiento del drenaje con la consiguiente formación de turberas en sectores restringidos. Cuando desciende, se generan transgresiones menores que son encauzadas hacia el interior por los cauces fluviales, como lo demuestra la distribución de facies marinas a lo largo de sus valles. Este patrón de comportamiento se repitió más de una vez entre el Oligoceno-Mioceno de modo que, en lo que respecta a los recursos de carbón, estos se ubican en diferentes niveles estratigráficos. La principal fuente de aporte sedimentario fue la erosión del basamento metamórfico y en segundo lugar con carácter local, el volcanismo contemporáneo (Cinturón volcánico de la Costa). En el Mioceno Medio se produce una transgresión marina generalizada que avanza de W a E y en la parte sur (Prov. de Osorno) de SW a NE hasta el ámbito cordillerano.

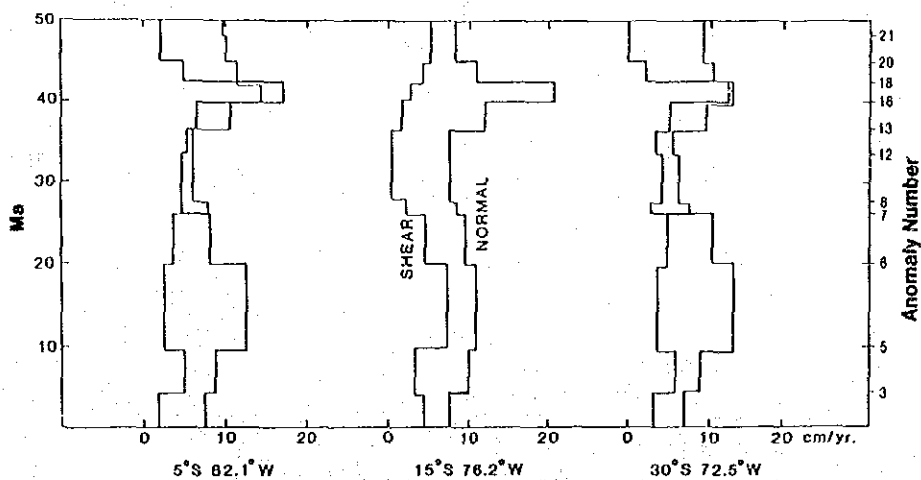


Fig. 2. Rangos de convergencia normales y paralelos a la fosa calculadas para tres puntos del margen andino de Sudamérica. Los rangos normales corresponden a las líneas gruesas; tomado de Pilger, R.H., 1984.

Análisis de la evolución y carácter de la convergencia

La notable contribución de numerosos autores al conocimiento de la evolución y dinámica cortical durante el Cenozoico, basada en el intensivo análisis de la información del movimiento de placas, permite una adecuada y detallada reconstrucción del carácter, velocidad relativa, dirección y geometría de la zona de convergencia entre las placas de Nazca y Sudamericana durante el Cenozoico.

Los trabajos de síntesis de Larson y Pitman (1972); Gordon y Jurdy (1986) sobre el movimiento global de placas en el Cenozoico, Pilger (1984) sobre subducción, magmatismo y cinemática de las placas en el Cenozoico para los Andes de Sudamérica, Pardo-Casas y Molnar (1987) y los trabajos clásicos sobre el carácter del plano de Benioff en el margen andino (Stauder, 1975; Luyendyck, 1970; Isacks y Molnar, 1971; James, 1971) permiten inferir el posible carácter y geometría de la subducción durante gran parte del Cenozoico, aún cuando la información más detallada de los datos oceánicos se preserva solo desde el Oligoceno al Reciente para el sector andino analizado.

Se establece un carácter «pulsatorio» en la velocidad de convergencia (Tabla 1) para los segmentos analizados con períodos de alta velocidad entre 17.7-23 m.a., 2.9-9.3 m.a. y 1.6-0 m.a., los que alternan con períodos de menor velocidad. El período entre 36 y 23 m.a. muestra muy bajas velocidades (menores que 5 cm/año) coincidente con los datos calculados por Pardo-Casas y Molnar (1978). Por otra parte la dirección de convergencia queda también bien definida, estableciéndose un régimen de convergencia con una componente predominantemente normal desde la anomalía 7 (26 m.), (Fig.2), (Pilger, 1984).

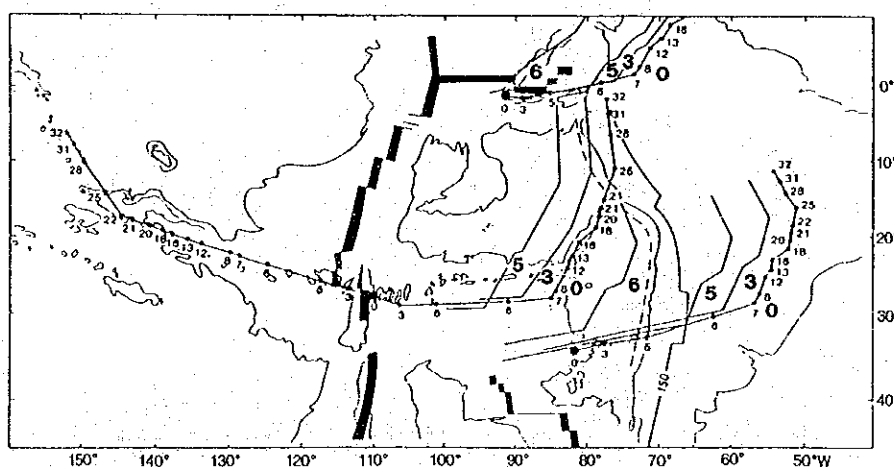


Fig. 3. Reconstrucción de las trazas de los hotspots de Eastern-Nazca, Tuamotu, Juan Fernández y Galápagos, relativa a las placas pacíficas y de la Nazca. Los tres hotspots loci sobre la placa de Nazca reconstruida en relación a Sudamérica muestran la historia de interacción de la zona de subducción andina; tomado de Pilger, R.H., 1984

Diversos autores han enfatizado la importancia de la velocidad de convergencia como factor controlante de la configuración de la placa subductada (Luyendyck, 1970; Mégard, 1978; Pilger, 1984). Isacks y Molnar (1971) establecieron la distribución de esfuerzos en el plano de Benioff para diferentes márgenes activos, mostrando que a profundidades intermedias (0-320 km) los mecanismos focales extensionales paralelos al manteo de la subducción predominan en aquellas zonas caracterizadas ya sea por la presencia de la zona asísmica 2 o intermedia (300-500 km) o por la ausencia de sismos profundos. En cambio mecanismos focales compresivos paralelos al manteo de la subducción, predominan en zonas que no presentan la zona asísmica 2 (entre 300 y 500 km). Este hecho implicaría que, en el primer caso, la litósfera subductada se hunde en la astenósfera bajo su propio peso encontrando sin embargo resistencia a ese movimiento bajo los 300 km (Hatherton, 1974). En el segundo caso, en planos de Benioff de gran longitud y profundidad (>300 km) con mecanismos focales compresivos, se favorece la idea de una placa litosférica «empujante».

Mégard, 1978; Frutos, 1981, Jordan et al., 1983 y Pilger, 1984, relacionaron estos datos y conceptos con la evolución tectónica del margen Andino. De acuerdo a ello un Benioff plano con forma de «cuchara» se correlaciona, tanto teóricamente desde un punto de vista mecánico, como confrontando a la realidad geológica, a un régimen compresional del margen (ausencia de volcanismo, o si lo hay, este es cercano a la fosa, ausencia de bloques paralelos a la fosa, cabalgamientos de precordillera-antepaís). Un Benioff de alta velocidad y consecuentemente bajo ángulo, implica una posición del arco volcánico muy lejos de la fosa (en comparación a un magmatismo más cercano a la fosa propio de un régimen de menor velocidad y en consecuencia mayor ángulo). (Frutos y Cisternas, 1994). Adicionalmente como propusieron Mégard (1978) y Frutos (1981) las fases compresivas coincidirían con el comienzo de etapas de alta velocidad luego de un período de relativa quietud, coincidente también con una tendencia epeirogénica que comienza desde el bloque costero y se va trasladando, en el espacio y en el tiempo, hacia el antepaís.

El análisis detallado de las velocidades de convergencia para cada uno de los segmentos señalados, tal como se muestra en la Tabla 2, ha permitido inferir o simular un posible comportamiento o geometría de la subducción para los correspondientes períodos, como se indica en la Tabla 3. En tal forma podemos concluir que los fenómenos y características de la evolución geológico-tectónico-paleogeográfica de la cuenca terciaria previamente indicados, aparecen como directa consecuencia de la mecánica y características de la convergencia y subducción establecidas a partir de los datos oceánicos.

Conclusiones

La disposición de un semigraben de eje NNE-SSW con que se inicia la evolución de la cuenca en el Oligoceno, con facies continentales, coincide con un período de muy baja velocidad de convergencia y disminución del volcanismo en el arco, sin embargo, si hubiera extrusión de materiales volcánicos, debería adaptarse a la condición de un Benioff de gran ángulo, lo que implicaría una posición cercana a la Costa. Esta situación parece coincidir con la posición y geocronología del volcanismo en las áreas de Los Angeles, Temuco, Costa Llanquihue y Chiloé (Cordón Volcánico del Oligo-Mioceno).

Luego de un período compresivo en el margen y movimientos epeirogénicos del bloque costero por un fuerte aumento de velocidad entre las anomalías 7 y 6 que ubicamos en los 23 m.a., produciendo embancamientos del drenaje y consecuentes turberas (y generación de cuencas carboníferas) en el Oligoceno-Mioceno Inferior.

La transgresión marina pacífica, que alcanza hasta el actual ámbito cordillerano en el Mioceno Medio, se correlaciona bien con un período de «quietud» o de baja velocidad de convergencia. Es una época de fuerte aporte sedimentario derivado de la intensa erosión del volcanismo precedente y volcanismo contemporáneo muy subordinado (o ausente) cerca de la fosa.

Con el régimen compresivo-epeirogénico asociado a un fuerte aumento de velocidad en el Mioceno Superior, se termina el episodio marino, continuándose solamente una sedimentación continental que se engrana lateralmente a facies volcánicas del arco que a partir del Plioceno Medio muestra una suave migración hacia el antepaís.

En el Plioceno Superior-Pleistoceno se inicia nuevamente un pulso de alta velocidad a cuyo inicio parece asociarse el movimiento diferencial de bloques tectónicos y el alzamiento andino.

Agradecimientos

El trabajo fue realizado con fondos del Proyecto FONDECYT 91.305. Esta es una contribución al proyecto IGCP 301 «Paleógeno de Sudamérica».

Referencias

- Céspedes y Johnson, 1984. Cuencas sedimentarias en el valle central entre Temuco y Puerto Mont. ENAP. inf.inédito.
- Cisternas, M.E.; Alfaro, G.; Palma, S. & Helle, S. 1990. Marco geológico de las cuencas carboníferas de edad terciaria del sur de Chile. Actas XI Cong. Geol. Argentino 1:195-199
- Covacevic, V.; Frassinetti, D. & Alfaro, G. 1992. Paleontología y condiciones de depositación

- del Mioceno Marino en las nacientes del Río Futa, Valdivia, Chile. Bol. Museo Nac. Hist. Nat. Chile, 43:143-154
- Frutos, J. 1981. Andean tectonics as a consequence of sea-floor spreading. *Tectonophysics*, 72(1981):T21-T32.
- Frutos, J. & Cisternas, M.E. 1994. Análisis Tectónico-Estructural de los Andes del Sur de Chile durante el Cenozoico. VII Congr. Chileno Geo. (este volumen).
- García, F. 1968. Estratigrafía del terciario de Chile Central. In Cecioni, G. (Ed). *El Terciario de Chile Central*, 25-27. Ed. Andrés Bello.
- Gordon, R.G. & Jurdy, D.M. 1986. Cenozoic Global Plate Motions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B1): 12389-12406
- Hatherton, T. 1974. Active continental margins and island arcs. In: C.A. Burk and C.L. Drake (Editors). *The Geology of Continental Margins*. Springer, Berlín, pp.93-103
- Illies, J. 1970. Geología de los alrededores de Valdivia. *Volcanismo y Tectónica en márgenes del pacífico en Chile meridional*. Univ. Austral de Chile, 64 p. Valdivia.
- Isakcs, B. & Molnar, P. 1971. Distribution of stresses in the descending lithosphere from a global survey of focal mechanism solutions of mantle earthquakes. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 9:103-173
- James, D.E. 1971. Plate tectonic model for the evolution of the central Andes. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82:3325-3346
- Jordan, T.E.; Isaks, B.L.; Ramos, V.A. and Allmendinger, R.W., 1993. Mountain building in the Central Andes. *Episodes*, 3:20-26
- Larson, R.L. and Pitman, W.C. 1972. World-wide correlation of mesozoic magnetic anomalies, and its implications. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83:3645-3662
- Luyendyck, B.P., 1970. Dips of downgoing lithospheric plates beneath island arcs. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81: 3411-3416
- Marchant, M. 1990. Foraminíferos Miocénicos de los Estratos de Pupunahue, Prov. de Valdivia, X Región: Determinación de la edad probable y paleoambiente. *Actas II Simposio Terciario de Chile*, 177-188. Concepción.
- Martínez, R. & Pino, M. 1979. Edad paleoecología y sedimentología del Mioceno marino de la Cuesta Santo Domingo, Provincia de Valdivia, X Región. *Actas II Cong. Geol. Chileno*. 3:H103-H124.
- Mégard, F. 1978. Etude géologique des Andes du Pérou central. *Mém. ORSTOM*, 86:310pp.
- Pardo-Casas, F. and Molnar, P., 1987. Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American plates since late Cretaceous time. *Tectonics* 6(3):233-248
- Pilger, R. 1984. Cenozoic plate kinematics, subduction and magmatism: South American Andes. *J. Geol. Soc. London*, 141: 793-802
- Rubio, X. 1993. Estratigrafía del terciario de la Cuenca de Labranza, Temuco, IX Región. Memoria Geólogo Univ. de Chile.
- Stauder, W. 1975. Subduction of the Nazca Plate under Perú as evidenced by focal mechanism and by seismicity. *Geophys. Res.*, 80:1053-1064
- Stern, Ch. & Vergara, M. 1992. New age for the vitrophyric rhyolite-dacite from Ancud (42°S), Chiloé, Chile. *Rev. Geol. Chile* 19(2):242-251
- Troncoso, R.; Cisternas, M.E.; Alfaro, G. & Vukasovic, M. 1994. Antecedentes sobre volcanismo terciario, Cordillera de la Costa, X Región, Chileno, este volumen.
- Vergara, M. & Munizaga, F. 1974. Age and Evolution of the Upper Cainozoic Andesitic Volcanism in Central-South Chile. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85(4):603-606
- Wall, R. & Palma, S. 1991. El Terciario Carbonífero de Huequén, Cuenca de Angol, Provincia de Malleco, Sur de Chile. *VI Cong Chileno*, p. 406-409

MINERALOGIA DE CROMITAS Y OXIDOS ASOCIADOS DE LAS SERPENTINITAS DEL EXTREMO SUR DE LAS SIERRAS DE CORDOBA

Oswaldo Rabbia*, Laura Hernández*, Alejandro Demichelis**, Jorge
Coniglio ***

* Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3, Chile.

** Facultad de Ciencias, Universidad de San Juan Bosco, Bv Brown 3500, Puerto
Madryn 9120, Argentina. *** Depto. de Geología, Facultad de Ciencias Exactas,

Físico-químicas y Naturales, Universidad de Río Cuarto, cp 9, Río Cuarto 5800,
Argentina.

Abstract

It is intended to show the usefulness of chromian spinels and related oxide minerals as recorders of different geological processes of the commonly metasomatized and metamorphosed ultramafic rocks from the Precambrian basement of the Córdoba Province, Pampean ranges, Argentina.

Samples of the studied chromian spinels came from podiform and disseminated chromite deposits associated with serpentinized peridotitic bodies, from Comechingones range, southern part of Córdoba Province, Argentina.

This contribution deals with the following topics: chromite deformation, its chemical composition, exsolutions, inclusions and intergrowths, and the superimposed metamorphic effect.

Introducción

Ya a principios de siglo se reconoce en las sierras de Córdoba la presencia de cuerpos ultramáficos con cromita (Bodenbender, 1905). Sin embargo, las publicaciones referidas a los mismos tuvieron en general un énfasis económico-minero.

Los aspectos genéticos comienzan a considerarse más recientemente a partir de la década del 70. Villar (1975), agrupó por primera vez los afloramientos ya conocidos de rocas máficas y ultramáficas de la región, en dos fajas paralelas y submeridionales, que la autora definió como de tipo "Alpino", usando ese término como paradigma ofiolítico.

Desde entonces, numerosos trabajos han sido realizados sobre estas rocas (Toselli et al. 1977, Ramos 1979, Mutti 1982/88a/90, Villar et al. 1992, entre otros), sin que hasta la fecha exista consenso sobre su génesis, edad, modo de emplazamiento y rol que han jugado en la evolución de Sierras Pampeanas.

Objetivos

Establecer la afinidad geoquímica del protolito ígneo de rocas ultramáficas que han sufrido hidrotermalismo (serpentinización) y metamorfismo, como es el caso de las serpentinitas del basamento Precámbrico de Sierras Pampeanas, no es una tarea fácil debido precisamente a la superposición de procesos geológicos que modifican u obliteran sus características magmáticas originales.

En el presente trabajo se intenta mostrar la utilidad que tienen los espinelos crómicos y óxidos minerales asociados, como registradores de los distintos eventos geológicos sufridos.

En este informe preliminar, se presentan los avances logrados en tal sentido, utilizando para ello, muestras provenientes de los depósitos de cromitas masivas y diseminadas de los cuerpos serpentiniticos aflorantes en la sierra de Comechingones (sector sur de las sierras de Córdoba).

En este trabajo serán considerados los siguientes aspectos: estado de deformación de los espinelos crómicos, su composición química, exsoluciones e inclusiones, y efecto metamórfico sobreimpuesto.

El término cromita es usado aquí no como el miembro terminal (FeCr_2O_4) de la serie de los espinelos, sino en un sentido amplio, como equivalente a cromita_s (solución sólida) o espinelo crómico.

Geología de las rocas máficas y ultramáficas

En el área de las sierras de Córdoba, esta litología está representada por dos tipos principales de cuerpos espacialmente próximos entre sí: los gábricos y los peridotíticos.

El carácter norítico predomina en los primeros (Gordillo y Lencinas, 1979), en tanto que los segundos presentan mayor variación.

El metamorfismo regional ha modificado total o parcialmente estas rocas, anfibolitizando los gabros y serpentinizando las peridotitas.

Estos cuerpos máficos y ultramáficos, están emplazados en terrenos metamórficos de grado medio a alto, representados por gneises tonalíticos granatíferos y migmatitas. En general muestran una actitud concordante con la caja metamórfica. En muchos casos aparecen espacialmente asociados a gneises miloníticos, que constituyen fajas de extensión regional.

Depósitos de cromita y procedencia de las muestras

Las serpentinitas de la sierra de Comechingones son portadoras de cromita, llegando en algunos casos (v.g. Atos Pampa y Los Permanentes) a constituir depósitos de interés económico, explotados en el pasado.

Estos depósitos de cromita pertenecen a la zona o faja central de cuerpos ultramáficos definida por Villar (op.cit.) para las sierras de Córdoba. Esta faja a su vez, agrupa dos corridas, una oriental y otra occidental. La primera se inicia por el sur, en el sector denominado Los Permanentes distante 30 km al oeste de la localidad de Alcira Gigena y continúa hacia el norte con rumbo NNW. La segunda corrida, se inicia a 18 km al oeste de la localidad de Berrotarán y se extiende hacia el norte, siendo interrumpida por el batolito de Achala en el sector de Atos Pampa, 20 km al oeste de Villa Gral. Belgrano.

Las muestras analizadas provienen de la mina El Cromo (EC) (Los Permanentes) por el sur, y Los Congos (LC) (Atos Pampa) por el norte, distantes entre sí unos 80km.

Metodología analítica

Las muestras fueron estudiadas ópticamente con luz reflejada y transmitida, con la finalidad de establecer las relaciones texturales, describir el estado de deformación y fracturamiento de la cromita, y finalmente seleccionar las muestras más adecuadas para el estudio analítico composicional.

El análisis composicional de los espinelos crómicos y sus inclusiones, se llevó a cabo en secciones pulidas utilizando una microsonda electrónica JEOL JXA-8600M provista de tres espectrómetros dispersores de longitud de onda. El voltaje de aceleración usado fue de 15-20 KeV, para una corriente de 2×10^{-8} amperes.

Los elementos analizados en la cromita fueron Fe, Cr, Mg, Al y Mn (tabla 1). Las proporciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} fueron calculadas considerando las relaciones estequiométricas de la fórmula ideal de los espinelos. Además de los elementos citados se analizaron Si, Ti y Ca, para las inclusiones silicáticas.

Se realizaron análisis cualitativos, cuantitativos, perfiles e imágenes de rayos-X por los distintos elementos. Los datos obtenidos en los análisis cuantitativos fueron corregidos por los efectos de número atómico, absorción y fluorescencia (corrección ZAF).

Resultados

Deformación

Debido a que no hay *marcadores de esfuerzos* aplicables a las cromitas, las observaciones se orientaron hacia aspectos texturales y morfológicos, tendientes

a establecer el grado de preservación de los rasgos ígneos primarios y secundarios como una forma indirecta de abordar el problema.

Se observaron texturas cumulares con cristales euhedrales de 0.5 a 3.5 mm de diámetro, en las muestras de cromita diseminada de LC (foto 1). En estas cromitas se observaron además, otras características ígneas típicas como la presencia de inclusiones (ver más adelante) e intercrecimiento de cristales. En sectores donde los granos se ponen en contacto entre sí, se desarrollan uniones triples a 120° . Las exsoluciones observadas en estas muestras, que representan procesos ígneos postmagmáticos, constituyen rasgos lineales perfectamente preservados de la deformación.

Las únicas evidencias directas de deformación observadas, corresponden a aquellas de tipo frágil, representadas por diferentes generaciones de fracturas. Esto es válido tanto para las muestras provenientes de I.C como para las de EC.

La fracturación es más notoria en las muestras masivas en donde se han desarrollado texturas cataclásticas. Por el contrario, la cromita diseminada muestra un desarrollo de fracturas menos marcado.

En términos generales se reconocieron dos tipos de fracturas que representan al menos dos períodos diferentes de fracturación. La existencia de un primer tipo, más antiguo y escaso, se infiere a partir de la presencia de trenes lineales de diminutas inclusiones, que estarían representando fracturas actualmente «cicatrizadas» (ver Inclusiones).

Un segundo tipo, más abundante, está constituido por fracturas, que para el caso de las de mayor tamaño, se presentan comunmente abiertas y rellenas principalmente de minerales del grupo de la serpentina. Estas tienen sus lados paralelos entresí y generalmente transformados en ferricromita (ver Discusión)(foto 2). Cuando son fracturas pequeñas, se presentan cerradas.

Un tipo de fracturas algo diferente a las anteriores, son aquellas que dan lugar a las texturas cataclásticas en las cromitas masivas. En general presentan contornos irregulares y están cerradas. Se asocian comunmente a la presencia de ferricromita, razón por la cual se las relaciona con las del segundo tipo.

Finalmente, se nota la ausencia de granos de cromita elongados y con estructuras tipo *pull-apart* orientadas perpendicularmente a la dirección de máxima elongación, rasgos típicos de las cromitas fuertemente deformadas, v.g. en Oman (Christiansen, 1986). Tampoco se observó lineación de los granos de cromita diseminada en las muestras de mano.

Inclusiones

De las numerosas inclusiones presentes en las cromitas estudiadas, las de composición silicática son las más abundantes. Aparecen también, aunque en menor proporción, inclusiones de óxidos, de sulfuros y mixtas (v.g. óxidos con óxidos, silicatos con óxidos, silicatos con sulfuros).

Empleando los criterios de forma, tamaño y distribución de las inclusiones, se lograron reconocer tres tipos principales.

Tipo 1. Representado por inclusiones silicáticas generalmente menores al micrón. Se agrupan en trenes lineales comúnmente relacionados con fracturas o límites de granos. Estas inclusiones, aparecen más frecuentemente asociadas a las cromitas masivas con textura cataclástica de EC.

Tipo 2. Representado por inclusiones de silicatos, óxidos y mixtas (óxidos-silicatos).

Las inclusiones silicáticas, comúnmente euhedrales, son de mayor tamaño que las de tipo 1 (fotos 2 y 5). Se distribuyen en forma aleatoria principalmente en el centro de grandes cristales (foto 2). Mineralógicamente corresponden a serpentinita en EC (foto 4) y tremolita (foto 5) y serpentinita en LC.

Las inclusiones de óxidos se presentan de tres formas:

a) como pequeñas tablillas orientadas de ilmenita (fotos 6 y 7-1).

b) como granos discretos equidimensionales de rutilo o ilmenita, de tamaño variable (entre 15 y 100 micrones), sin orientación preferencial (foto 1).

c) como inclusiones de óxidos compuestas, constituidas por rutilo e ilmenita (fotos 3 y 4). En estas últimas, la proporción rutilo:ilmenita observada es variable, y los contactos entre ambos son relativamente planos, sin interdigitaciones.

Las ilmenitas de LC son notablemente magnesianas. Sus valores de Mg llegan a ser similares a los de las cromitas (13-16%. Ver imagen de rayos-X, foto 7-6).

Desde el punto de vista textural, el rutilo además de presentarse en forma de inclusiones, ha sido observado ocasionalmente, intercrecido con cromita (foto 1).

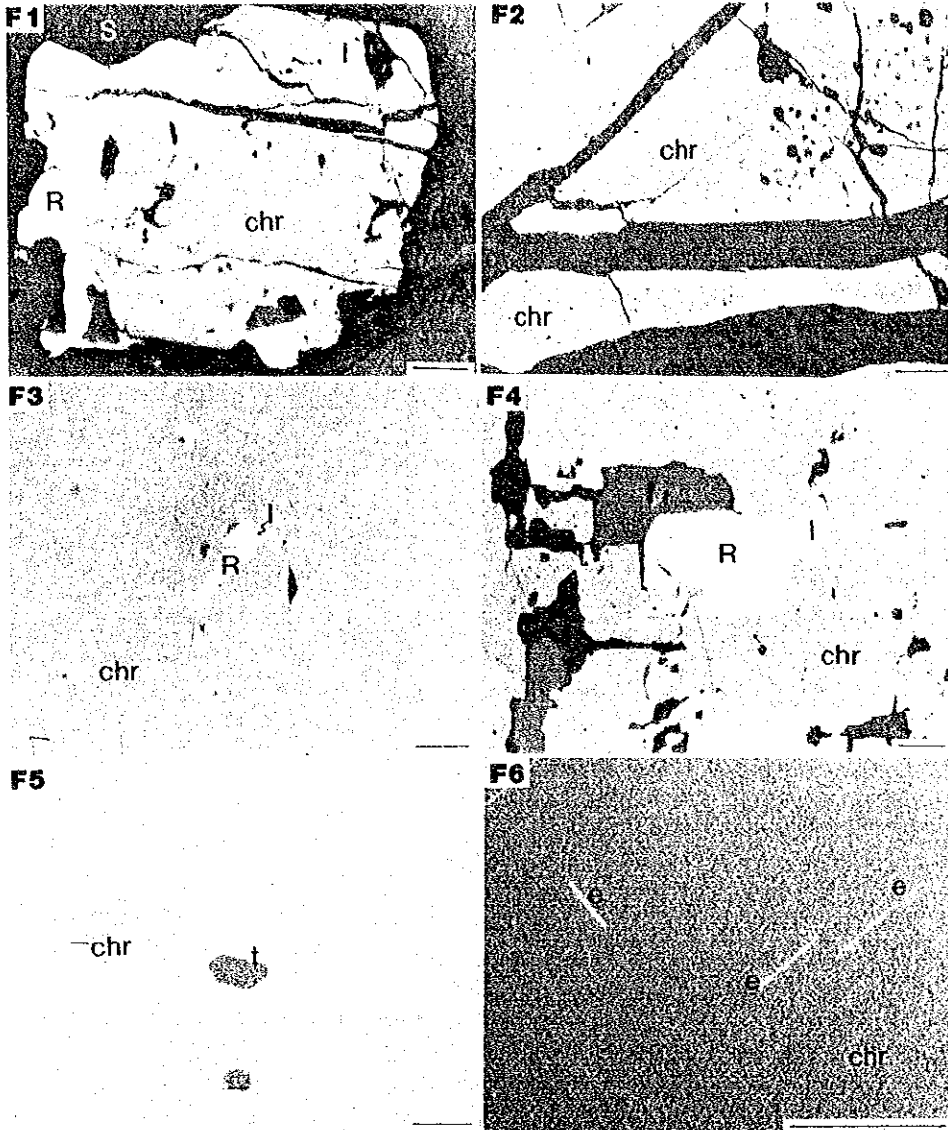
Tipo 3. Representado por inclusiones silicáticas de tamaños y formas variables. Comúnmente se conectan entre sí, o también con la serpentina que existe entre los granos de cromita. En muchos casos forman inclusiones mixtas con sulfuros que suelen relacionarse mediante fracturas, con otros sulfuros que rellenan intersticios o fracturas mayores en la roca serpentinizada. Este tipo de inclusiones son muy comunes en EC.

Composicion química de la cromita

De los análisis realizados con microsonda, solo se utilizaron para fines interpretativos en lo que a composición química de la cromita se refiere, aquellos provenientes de granos en donde se pudo establecer con precisión, el núcleo y el borde del cristal, el efecto metamórfico sobreimpuesto, y la presencia o no, de fases exsueitas e inclusiones, de modo de poder atribuir con certeza el origen de las diferencias composicionales reflejadas en los análisis.

En estos granos de cromita se pudo definir claramente tres sectores con características composicionales propias.

1) Sector central. Abarca la mayor parte del cristal y está caracterizado por una composición química relativamente homogénea (tabla 1, análisis 1 al 4). Valores



- Foto 1: Cristal euhedral de cromita (chr) intercrecido con rutilo (R) en una matriz silicática (S). Presenta inclusiones de picroilmenita (I) y silicáticas: tremolita (t); serpentina (s). Las fracturas horizontales presentes, son típicos ejemplos de dilatación provocada durante la serpentinitización. Ancho de la barra: 100 micrones. Luz reflejada. Muestra de LC.
- Foto 2: Fracturas con bordes paralelos alterados a ferricromita (banda clara) y rellenos con serpentina (S). Se observan inclusiones silicáticas euhedrales agrupadas en el sector del núcleo del cristal (chr). Ancho de la barra: 25 micrones. Luz reflejada. Muestra de LC.
- Foto 3: Inclusión compuesta de óxidos de Ti en cromita (chr). R: rutilo; I: picroilmenita. Largo de la inclusión: 58 micrones. Ancho de la barra: 25 micrones. Luz reflejada. Muestra de LC.
- Foto 4: Inclusión compuesta de óxidos de Ti en cromita (chr). R: rutilo; I: picroilmenita. Largo del rutilo: 60 micrones. Ancho de la barra: 20 micrones. Luz reflejada. Muestra de EC.
- Foto 5: Inclusiones euhedrales compuestas por tremolita (t) y rutilo (?) en cromita (chr). Largo de la inclusión mayor: 20 micrones. Ancho de la barra: 20 micrones. Luz reflejada. Muestra de LC.
- Foto 6: Detalle de inclusiones orientadas (exsoluciones) de picroilmenita en cromita (chr) LC. Ancho de la barra: 40 micrones.

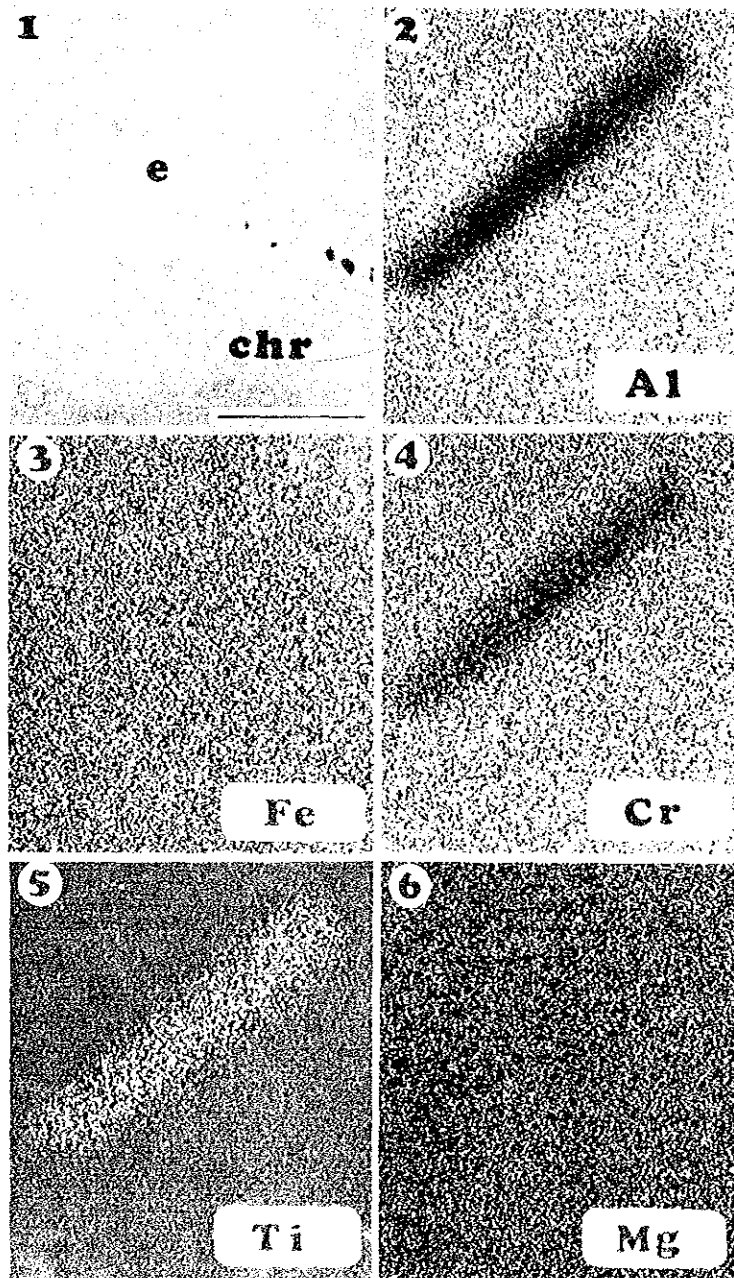


Foto 7: 7-1:Imagen (BEI-compo) obtenida con microsonda electrónica, de una tablilla de picroilmenita exsuelta (e) en cromita (Chr). Muestra LC. 7-2 a 7-6: Imágenes de rayos-X de Al, Fe, Cr, Ti y Mg respectivamente. Los sectores claros (en 2 a 6) indican dónde está concentrado cada elemento. 3 y 6 muestran que no hay diferencias significativas en los contenidos de Fe y Mg entre la picroilmenita y la cromita.

composicionales correspondientes a este sector, muestran una relativa constancia en el número de Mg ($\#Mg = Mg / (Mg + Fe^{+2})$) (0.70-0.75) para diferentes números de Cr ($\#Cr = Cr / (Cr + Al)$) (0.40-0.52) (fig. 1 y tabla 1, análisis LC-1 al 4 y EC-1 y 2).

En cristales en donde las inclusiones silicáticas de tipo 2 son abundantes, se observó que el área de distribución de las mismas coincide con este sector composicional central.

2) Sector intermedio. Se dispone concéntricamente al primero. Su característica más notoria es su variación composicional continua (tabla 1, análisis 5, 6 y 7). El rango de variación de los $\#Mg$ y $\#Cr$ observado en el sector zoneado de un grano de cromita, es comparable al rango descrito por los resultados de todos los núcleos de granos analizados (tabla 1 y fig. 1). El ancho de la zona ocupada por este tren de variación críptica varía entre 10 y 100 micrones. Este sector suele presentarse libre de inclusiones silicáticas de tipo 2.

El límite entre estos dos sectores es completamente transicional y no es ópticamente detectable.

3) Finalmente, se distingue un tercer sector, que se dispone por lo general en el borde de los cristales a continuación del sector con zoneado composicional. Puede presentarse también, siguiendo el patrón irregular del fracturamiento (parte clara, foto 2). Muestra una composición y reflectividad marcadamente diferente al de los sectores anteriores (tabla 1, análisis 8 y 9). El límite entre éste y cualquiera de los otros dos sectores es siempre neto y fácilmente visible al microscopio (foto 2).

En general, los contenidos de Ti en la cromita están por debajo del límite de detección de la técnica de medición empleada, estando la presencia de este elemento, fundamentalmente restringida a las inclusiones de óxidos.

Por su parte, el contenido de Fe^{+3} es típicamente bajo en las muestras de EC y distintivamente mayor en las de LC. El número de Fe^{+3} ($\#Fe^{+3} = Fe^{+3} / (Fe^{+3} + Al + Cr)$) en ningún caso es superior a 0.15.

Efecto metamórfico

Un metamorfismo regional de grado medio en cromitas de rocas serpentínicas, se manifiesta generalmente por un incremento, principalmente en zonas de borde y de fractura, de la reflectividad de las mismas, como resultado de la formación de ferricromita (ver Discusión).

Los análisis composicionales de los bordes con alta reflectividad observados en las muestras estudiadas, indican que efectivamente corresponden en todos los casos a ferricromita (tabla 1, análisis 8 y 9).

La formación de ferricromita en estas muestras implica una variación composicional de los bordes de la cromita, caracterizada por una disminución drástica del contenido de Al y una también importante del de Mg. Esta variación

está acompañada de un incremento en los contenidos de Fe^{2+} y especialmente Fe^{3+} . El Cr muestra un comportamiento más ambiguo, aunque en la mayoría de los casos tiende a disminuir levemente. El ancho típico del borde de ferricromita observado es de aproximadamente 1 micrón, variando entre 1 y 10 micrones.

La ferricromita se forma no sólo en los bordes de los cristales, sino también en los lados de las fracturas que los atraviesan (foto 2). Este hecho es importante porque la ferricromita aparece sobreimpuesta al mencionado tren de variación crítica observado alrededor de los núcleos de cromita.

En los espinelos crómicos más fracturados se observó la resorción local de sus bordes (foto 1, borde inferior derecho del cristal de cromita). Este fenómeno afecta incluso a aquellos bordes formados por la delgada zona de ferricromita.

Finalmente se observó que los granos de cromita de LC presentan sectores lineales discontinuos, paralelos entre sí y con alta reflectividad, que poseen de 1 a 5 micrones de ancho y largo variable. Por su forma y distribución, recuerdan trazas de clivaje. Perfiles de intensidad de rayos-X característicos que atraviesan estos rasgos lineales, indican que los mismos poseen similares contenidos de Cr, pero menos Al y Mg, y más Fe_{total} que la cromita.

Discusión

Deformación

Si bien la microscopía óptica no permite conocer el estado de deformación de la red cristalina de los espinelos crómicos estudiados por ser opacos en secciones delgadas e isotropos en briquetas pulidas, en principio, la ausencia de granos y nódulos de cromita con elongación y estructuras tipo *pull-apart* orientadas perpendicularmente a la dirección de máxima elongación, permitiría establecer que estas cromitas no presentan evidencias de deformación dúctil provocada por flujo a elevadas temperaturas y presiones. La presencia de granos discretos de ilmenita sin extinción óptica anómala dentro de la cromita, la preservación de rasgos magmáticos primarios como las inclusiones euédrales distribuídas aleatoriamente (tipo 2), y de rasgos secundarios como las exsoluciones, reforzarían esta idea. La ausencia de lineación definida por granos de cromita diseminada a nivel de muestra de mano, concuerda además, con estas observaciones microscópicas.

Por otra parte, si bien se observan evidencias de fracturamiento como textura cataclástica (característica de las cromitas masivas) y trenes lineales de microinclusiones (comunmente interpretados como fracturas «cicatrizadas» (Simmons y Richter, 1976)), el grado de fracturación observado es comparativamente menor al presente en los ejemplos de la literatura sobre cromitas deformadas (Christiansen, op.cit.). Se puede concluir entonces, que el estado de deforma-

ción general de los espinelos crómicos estudiados es débil a nulo.

Conclusiones similares han sido presentadas previamente (Mutti, 1988a, Mutti y Di Marco, op cit.) para cromitas en ultramáficos de otras áreas de las sierras de Córdoba.

En cuanto a las fracturas con bordes paralelos y rellenas por minerales del grupo de la serpentina, tendrían su origen en el incremento de volúmen producido por la hidratación de los minerales ferromagnesianos primarios durante la serpentinización, generando un efecto de cuña que finalmente produciría la fracturación extensional observada.

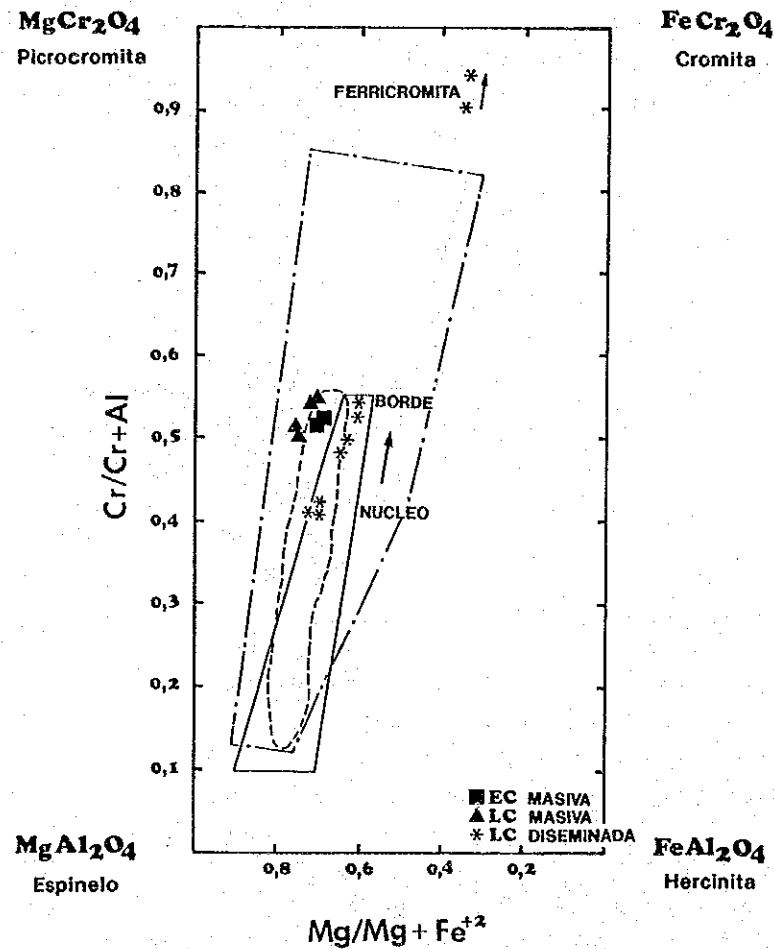


Fig. 1: Base del prisma composicional de los espinelos. Los tres campos composicionales mostrados corresponden a xenolitos del manto (trazo continuo), peridotitas abisales (trazo discontinuo) y peridotitas alpinas (trazo combinado de líneas y puntos).

Efecto metamórfico

Con respecto al metamorfismo, Bliss y MacLean (1975) y Evans y Frost (1975), han demostrado que la serpentización por sí sola no es suficiente para producir la alteración de la cromita a ferricromita. Indican que bajo condiciones de serpentización (serpentinitas lizardíticas), se forma sólo magnetita secundaria alrededor de los granos de cromita, separadas ambas por un límite neto. Señalan además, que para que la ferricromita pueda formarse a expensas de la reacción entre la cromita y el borde magnetítico ya formado, es indispensable que se alcancen temperaturas tales como la necesaria para la formación de antigorita a partir de lizardita y/o crisotilo. Esto equivaldría, para el caso del metamorfismo regional, pasar de facies prehnita-pumpellita a facies de esquistos verdes. Evans y Frost (op.cit.) concluyen además, que la composición del espinelo estable en las serpentinitas con antigorita (esquistos verdes hasta anfíbolita de grado bajo), dependerá de la relación Cr/Fe³⁺ de la roca, pudiendo variar desde magnetitas pobres en Cr, pasando por magnetitas crómicas, hasta ferricromitas.

Es decir, que la presencia de cromita con bordes de ferricromita en serpentinitas, está implicando una serpentización previa de la peridotita original, y un posterior metamorfismo de la misma.

La observación en las muestras estudiadas de la disposición de ferricromita en las paredes de las fracturas formadas exclusivamente por la hidratación de los ferromagnesianos, indica precisamente que previo al metamorfismo, los cuerpos ultramáficos que contienen estas cromitas, estaban ya, al menos parcialmente serpentizados.

Con respecto a los sectores lineales discontinuos, paralelos entre sí y con alta reflectividad descriptos en las cromitas de LC, la ausencia de Ti registrada en los mismos, permite diferenciarlos de las delgadas inclusiones de ilmenita (tipo 2a); mientras que sus menores contenidos de Mg y Al y mayores de Fe con respecto a la cromita hospedante, sugieren una composición metamórfica (ferricromita). Su distribución regular se podría explicar como una alteración de la cromita a lo largo de planos de debilidad de la estructura cristalina.

Finalmente, el carácter frágil de la fracturación asociada a la serpentización, señala un ambiente cortical relativamente alto. Esto sugeriría que sólo durante el clímax del último ciclo metamórfico registrado en la región (640Ma (Gordillo y Lencinas, op cit.)) se pudieron haber alcanzado temperaturas suficientemente altas como para formar ferricromita en serpentinitas emplazadas en niveles corticales superiores.

Inclusiones

La presencia de inclusiones (tipo 2) de ilmenita en las cromitas de EC y LC, y su alto contenido en Mg en LC (imagen de rayos-X, foto 7-6), constituyen rasgos distintivos de las cromitas estudiadas, ya que este óxido de Ti está característicamente ausente en la mayoría de las suites ultrabásicas (con excepción de las

kimberlíticas), debido al comportamiento incompatible del Ti en los sistemas ultramáficos típicos.

Las inclusiones de granos discretos de ilmenita (tipo 2b), con formas equidimensionales y sin intercrecimientos orientados, como la ilmenita magnesiana o picroilmenita de la foto 1, son comunmente interpretadas como cristales primarios (v.g. Legg, 1969). Su alto contenido de Mg, es *a priori*, una evidencia de la cristalización temprana de la misma (Warner et al., 1978). No podría descartarse sin embargo, la posibilidad de que parte de este Mg provenga de un reequilibrio subsólido entre estos cristales y la cromita hospedante. La hipótesis de la cristalización temprana se ve reforzada además, por el hecho de que los granos de ilmenita de las muestras estudiadas se encuentren como inclusiones dentro de la cromita.

En las suites básicas más comunes, entre la cromita y la ilmenita cristaliza olivino. La proporción en que este mineral esté cristalizando y el contenido de Mg en el magma, son dos limitaciones importantes para el contenido de la molécula de gielita ($MgTiO_3$) en la ilmenita; siendo importante además, la fugacidad de Ti en el magma (Haggerty, 1976). Una cristalización de olivino en bajas proporciones a partir de magmas magnesianos ricos en Ti, favorecería la incorporación de Mg en la estructura de estas ilmenitas.

El caso de las inclusiones de tablillas orientadas de picroilmenita (tipo 2a, fotos 6 y 7) sin embargo, sugiere fuertemente un origen a partir de una cristalización subsólida (Legg, op.cit.; Warner et al., op.cit.) mediante la operación de procesos internos como el de exsolución, y no un origen primario a partir de la cristalización directa del magma.

El intercrecimiento rutilo-cromita observado en la foto 1, induce a suponer una estrecha relación genética entre ambos.

Por otra parte, la presencia de inclusiones mixtas de tipo 2c en LC (foto 3), sugiere que el origen de la picroilmenita de estas inclusiones podría estar relacionado con el del rutilo asociado.

Lindsley et al. (1974) entre otros, mostró experimentalmente que la armalcolita ideal ($(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Ti_2O_5$) es estable hasta los $1010 \pm 20^\circ C$, y que por debajo de esta temperatura se descompone en picroilmenita + rutilo. Sobre esta base, El Goresy (1976) interpreta dicha paragénesis presente en los basaltos lunares ricos en Ti (Apolo 11), como el resultado de la descomposición subsólida de armalcolita.

De invocar un proceso similar al arriba descrito para explicar la formación de inclusiones de óxidos compuestas en las muestras estudiadas, la presencia de granos monominerales de picroilmenita (o rutilo), podría explicarse por cristalización directa de éstos a partir del magma. Aunque no se descarta la posibilidad de que al menos algunos granos de apariencia monomineral, correspondan en realidad, a partes de inclusiones compuestas, que por efecto de la preparación de la briqueta (orientación del corte), no pueda ser observado el verdadero carácter mixto de las mismas.

Tabla 1. Resultados de los análisis efectuados con microsonda electrónica

Perfil en grano de cromita de Los Congos (diseminada)									
	núcleo			zoncamiento críptico				ferricromita	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr ₂ O ₃	31.15	31.66	31.97	32.70	34.20	36.44	37.16	33.49	33.41
Al ₂ O ₃	31.81	29.93	29.97	29.91	27.07	23.19	22.29	2.48	1.44
Fe ₂ O ₃	9.77	10.67	10.37	10.28	11.24	12.12	12.30	35.09	36.28
FeO	11.02	12.12	11.17	12.11	12.17	12.44	12.67	21.60	22.04
MgO	17.12	15.87	16.41	16.03	15.47	14.54	14.25	6.06	5.59
MnO*	n.d.	0.43	0.47	0.46	0.54	0.65	0.72	0.97	1.10
Total	100.87	100.68	100.36	101.49	100.69	99.38	99.39	99.69	99.86

Cationes en base a 32 oxígenos

Cr ³⁺	5.672	5.864	5.912	6.008	6.416	7.064	7.240	7.592	7.632
Al ³⁺	8.632	8.256	8.264	8.192	7.576	6.704	6.480	0.840	0.488
Fe ³⁺	1.696	1.880	1.824	1.800	2.008	2.232	2.280	7.568	7.880
Mg ²⁺	5.880	5.544	5.720	5.552	5.472	5.312	5.240	2.592	2.408
Fe ²⁺	2.120	2.376	2.184	2.352	2.416	2.552	2.608	5.176	5.320
Mn ²⁺	n.d.	0.088	0.096	0.088	0.112	0.136	0.152	0.232	0.272
Total	24.000	24.008	24.000	23.992	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
#Mg	0.74	0.70	0.72	0.70	0.69	0.68	0.67	0.33	0.31
#Cr	0.40	0.42	0.42	0.42	0.46	0.51	0.53	0.90	0.94
#Fe	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13	0.14	0.14	0.47	0.49

* Los valores de MnO están sobrevaluados debido a la interferencia de la línea K₁₀₀ del Cr con la K₁₁₆ de Mn. n.d.:no determinado.

	Análisis representativos de núcleos de cromita						Inclusión en cromita	
	Masiva		Diseminada				(tremolita)	
	LC-1	LC-2	EC-1	EC-2	LC-3	LC-4	SiO ₂	56.69
Cr ₂ O ₃	38.42	37.29	42.42	42.54	31.87	31.84	TiO ₂	0.24
Al ₂ O ₃	24.74	25.06	26.49	26.70	30.40	30.64	Al ₂ O ₃	3.25
FeO	9.76	9.97	11.97	11.90	11.71	12.19	FeO _T	1.60
Fe ₂ O ₃	10.07	10.55	3.52	3.34	10.69	10.09	MnO	n.d.
MgO	16.79	16.61	15.89	16.00	16.36	16.00	MgO	22.89
							CaO	13.63
Total	99.78	99.48	100.29	100.48	101.03	100.76	Na ₂ O	n.d.
							K ₂ O	n.d.
							Cr ₂ O ₃	1.18
#Cr	0.510	0.500	0.518	0.517	0.410	0.410	Total	98.48
#Mg	0.757	0.751	0.703	0.705	0.722	0.704		

De lo expuesto se puede concluir que la presencia de granos discretos de picroilmenita incluidos en los espinelos de LC, independientemente de si éstos se formaron como resultado de la cristalización a partir del magma o provienen de la descomposición subsólida de una fase primaria rica en Ti y Fe (+/-Mg), estaría indicando una fugacidad alta de Ti en el magma a partir del cual cristalizaron estas rocas.

Resulta sugestivo además, el hecho de que inclusiones de rutilo y más raramente de ilmenita en cromita, hayan sido descritas en varios complejos gábricos estratificados (Legg op cit., Irvine 1975), no siendo citadas sin embargo, en las cromitas podiformes de las suites ofiolíticas (v.g. Troodos y Oman).

Finalmente, considerando que el Ti está característicamente empobrecido en los magmas generados en arcos magmáticos, se podría pensar que los fundidos silicáticos que dieron origen a las cromitas estudiadas, no se habrían generado en dicho ambiente. No al menos, a partir de la fusión parcial de la cuña del manto inducida por la deshidratación de la placa que se subducta, ya que es la fusión en condiciones hidratadas, la que en última instancia favorece el mencionado empobrecimiento de Ti en los magmas resultantes (Tarney et al. 1982).

Por otra parte, la presencia en las cromitas de LC de inclusiones silicáticas euhedrales (tipo 2) compuestas de tremolita (foto 5 y tabla 1) (la que durante el metamorfismo habría reemplazado al clinopiroxeno original (diópsido?)), y de serpentina (que representaría olivino u ortopiroxeno, foto 1 y 5) indicaría que la primera fase mineral en cristalizar rica en Ca, sería un clinopiroxeno y no una plagioclasa. Esto, de acuerdo con los datos experimentales para magmas básicos (Green y Ringwood, 1967), implicaría un ambiente de cristalización a presiones moderadas a altas (>8 Kb).

Actualmente, la participación de una fase fluída rica en Na y volátiles, en la formación de los depósitos de cromita asociados a complejos ofiolíticos, ha quedado bien establecida (McElduff y Stumpfl, 1991). La comprobación de la participación de dicha fase fluída en la génesis de los depósitos de cromita en estudio, objetivo fuera del alcance de esta primera etapa del presente trabajo, obviamente modificaría las conclusiones aquí obtenidas, especialmente aquellas logradas a partir del análisis e interpretación de las inclusiones en las cromitas.

Composición química de la cromita

Una derivación importante del tren de variación general de la composición química mostrado por la totalidad de las muestras de cromita analizadas (fig. 1), es que en ningún caso el #Cr supera el valor 0.60. Los datos presentados por Villar et al. (1992), que incluyen además muestras de otros sectores de las sierras de Córdoba, fueron recalculados, mostrando igualmente bajos #Cr (<0.60).

El efecto composicional más notable producido por los fenómenos de

exsolución subsólida en las muestras minerales estudiadas, es la drástica reducción del contenido de Ti (molécula de ulvoespinelo) en la cromita.

El #Cr en cambio, no se ve modificado por este proceso ya que las exsoluciones de picroilmenita no concentran ni Cr ni Al (ver imágenes de rayos-X, Fotos 7-2 y 7-4).

Por otra parte, aún cuando tanto el Mg como el Fe son incorporados en estas exsoluciones, sus contenidos no se diferencian de los de la cromita (imagen de rayos-X, fotos 7-3 y 7-6), lo que permite deducir que su incorporación, no afecta tampoco el #Mg de ésta.

Por el contrario, y tal como ya se vio anteriormente, el metamorfismo es un eficaz agente modificador de la relación Cr/Al en estas cromitas, produciendo un aumento en el #Cr de las mismas (tabla 1, análisis 8 y 9). Los análisis considerados en la fig. 1, provienen (salvo cuando se especifica lo contrario), de núcleos de composición relativamente homogénea de cristales euhedrales, que probablemente no han sido afectados por dicho fenómeno térmico. Sin embargo, incluso considerando la posibilidad de que los núcleos pudieran presentar un incipiente metamorfismo, el #Cr medido estaría indicando que su valor original debería haber sido aún menor.

Lo expuesto permite concluir que los bajos valores aquí registrados (#Cr < 0.60), son una característica representativa de estos espinelos.

Es interesante notar entonces, que de acuerdo con Dick y Bullen (1984), las rocas ígneas, tanto volcánicas como plutónicas, genéticamente relacionadas a arcos magmáticos, presentan espinelos crómicos con #Cr típicamente > 0.60, siendo este valor, el límite inferior para dichas rocas.

Por otra parte, si bien los resultados de la totalidad de los análisis realizados en las cromitas de ambas áreas (EC y LC) se grafican en el campo de las peridotitas abisales y xenolitos del manto (fig. 1), se pueden señalar importantes diferencias entre los espinelos de estas peridotitas y las cromitas estudiadas.

En primer lugar, el campo de las peridotitas abisales está definido por espinelos relícticos (granos ameboidales altamente irregulares) de peridotitas que han sufrido fusión parcial en distinto grado. La textura de las cromitas analizadas, especialmente las de LC, junto con la presencia de inclusiones magmáticas (tipo 2), demuestran que no se trata de espinelos relícticos sino cumulares. Por otra parte, las cromitas de las peridotitas abisales raramente exceden el 5% de Fe_2O_3 , en tanto que las cromitas de LC superan en todos los casos el 7%. Esto marcaría diferencias en cuanto a la fugacidad de oxígeno en cada caso.

Estas situaciones restringirían el número de posibles ambientes tectónicos en los cuales pudieron haberse generado los ultramáficos de la sierra de Comechingones.

Otro aspecto importante de las cromitas estudiadas lo constituye el zoneamiento composicional críptico detectado en las muestras de cromita diseccionada de LC.

En cuanto a la secuencia temporal de eventos, está claro que el zonamiento composicional es previo al metamorfismo que produjo la ferricromita. Prueba de ello lo constituyen las numerosas fracturas con ferricromita sobrecimpuestas al sector zonado.

Dicha zonación, definida por un fuerte incremento del #Cr y una disminución del de Mg, es muy suave o nula en gran parte de la zona central de los cristales, pero muy marcada próximo al borde (últimos 10 a 100 micrones).

En principio, sus posibles causas incluirían fusión parcial, reequilibrio subsólido, metamorfismo y cristalización magmática.

Si bien esta variación composicional es similar a la descrita por los espinelos de las peridotitas abisales (residuo harzburgítico del manto) (fig.1), los mismos argumentos antes mencionados en favor de un origen cumular para las cromitas de LC, pueden ser usados ahora para descartar a la fusión parcial como causa del zonamiento.

Por otra parte, se requeriría de la presencia *in situ* de plagioclasa, mineral ausente en estas peridotitas, para justificar una variación de la relación Cr/Al en los espinelos por una reacción de equilibrio subsólido, por cuanto se descarta también esta posibilidad.

El mencionado tren de variación composicional, es cualitativamente idéntico (aumento del #Cr y disminución del #Mg) al producido por el metamorfismo en esta muestras. Sin embargo, surgen importantes diferencias cuando se los compara cuantitativamente (comparar análisis 1 al 7 con 8 y 9, tabla 1). Quizás la más significativa de todas sea que el zonamiento críptico se produjo bajo condiciones de fugacidad de oxígeno notoriamente más bajas que las de la formación de ferricromita (comparar Fe^{3+}/Fe^{2+} , tabla 1). Aunque estas diferencias podrían simplemente reflejar distintas condiciones metamórficas en ambos casos.

En parte, estas similitudes y diferencias se pueden ver en el tren (núcleo-borde-ferricromita, fig.1) descrito por el cristal de cromita de la foto 1.

Un zonamiento composicional como el observado en los espinelos de LC, reflejaría, si se contemplara una génesis magmática, una disminución de la concentración de Al y Mg, y un aumento del de Fe en el magma a partir del cuál habrían cristalizado estos espinelos. Con respecto al Cr, Maurel y Maurel (1982a) han demostrado que el contenido de este elemento en el espinelo, no está directamente relacionado con el del fundido silicático.

Consecuentemente, otra alternativa probable para explicar el zonamiento observado, sería mediante la co-cristalización a partir de un magma básico, de cromita, un ferromagnesiano (olivino u ortopiroxeno) y plagioclasa cálcica. Esto produciría el patrón de variación composicional descrito para los espinelos de LC. Sin embargo, como ya se mencionara anteriormente, no se ha observado plagioclasa en estas rocas. Además, su cristalización como primera fase cálcica a partir de un magma básico, implicaría un ambiente de bajas presiones (<8Kb), lo que no concuerda con el tipo de inclusiones presentes (olivino+ clinopiroxeno).

Una posible explicación alternativa a esta aparente contradicción, sería considerar una cristalización polibárica, con una primera etapa a altas presiones ($>8\text{Kb}$) en la cual se desarrollarían los núcleos de cromita con las inclusiones de olivino y piroxeno, seguida de una segunda etapa a menor presión ($<8\text{Kb}$), en donde continuaría la co-cristalización de cromita ahora en compañía de plagioclasa cálcica, y ferromagnesianos (+/- clinopiroxeno), responsables de la evolución de la composición del magma necesaria para poder explicar el mencionado zoneamiento críptico en dichas cromitas. La ausencia de plagioclasa en las muestras estudiadas, podría explicarse por flotación de la misma (factible a $>6\text{Kb}$, para An90, Kushiro 1980), o quizás simplemente causada por una velocidad diferencial de acumulación entre ésta y la cromita debido al marcado contraste de densidad existente. En cualquier caso, esta situación implicaría la formación de cuerpos gábricos genética y espacialmente asociados a los ultramáficos.

Concluyendo, tanto el metamorfismo como la cristalización magmática, aportan argumentos para explicar el zoneamiento observado. Sin embargo, optar por una u otra causa implicaría además, resolver una serie de problemas pendientes en ambos casos, como por ejemplo: considerando una génesis metamórfica, si la ferricromita se forma durante el metamorfismo por reacción de la cromita con el borde magnetítico en contacto neto formado previamente durante la serpentización (Bliss y MacLean, op.cit.), por qué el sector zoneado observado alrededor de los núcleos de cromita, cualitativamente idéntico al tren metamórfico, presenta contacto gradual? Si se tratara en cambio de un proceso ígneo, cómo explicar entonces un crecimiento en no equilibrio de cristales euhedrales tempranamente formados en un ambiente profundo (plutónico)?

La causa del zoneamiento composicional críptico detectado en los cristales de cromita diseminada de LC, constituye un aspecto importante a resolver, debido a las distintas implicancias que los posibles orígenes de éste, tienen en la génesis de los cuerpos serpentínicos de la sierra de Comechingones. Sin embargo, su esclarecimiento requiere de un trabajo adicional al ya realizado en esta primera etapa, que incluya fundamentalmente la mineraloquímica de las fases silicáticas relicticas.

Conclusiones

1. El grado de deformación de las cromitas estudiadas es bajo y de tipo frágil.
2. La presencia de cromitas con bordes de ferricromita en los ultramáficos de la sierra de Comechingones, corrobora el estado metamórfico de estas rocas.
3. El clímax del último ciclo metamórfico registrado en la región, constituye el evento térmico más probable durante el cual se pudo haber formado la ferricromita.

4. La serpentización, la formación de ferricromita, y su posterior resorción, indican una historia metamórfica compleja.
5. La textura de las cromitas de LC favorece un origen ígneo por cristalización en oposición a uno residual por fusión.
6. El zoneamiento composicional críptico de las cromitas diseminadas de LC, podría en principio, ser el resultado tanto de procesos ígneos, como metamórficos.
7. La presencia en los núcleos de las cromitas de LC de inclusiones euhedrales de clinopiroxeno y olivino u ortopiroxeno, representados por sus equivalentes metamórficos, sugeriría una etapa de cristalización a presiones moderadas a altas (>8Kb).
8. Los bajos #Cr (<0.60) son una característica representativa de estos espinelos.
9. La presencia de granos discretos de fases ricas en Ti (picroilmenita y rutilo) en forma de inclusiones dentro de la cromita, sugiere una alta fugacidad de Ti en el magma a partir del cual cristalizaron.
10. La alta fugacidad de Ti inferida para estos magmas, y el carácter aluminico (#Cr<0.60) de los espinelos estudiados, sugerirían que los magmas a partir de los cuales cristalizaron estos ultramáficos, no se habrían generado como consecuencia de la fusión parcial, en condiciones hidratadas, de la cuña del manto presente en ambientes de arco magmático.

Trabajos citados en el texto

- BLISS, N. W. & W. H. MAC LEAN. 1975. The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39:973-990.
- BODENBENDER, G. 1905. La sierra de Córdoba, constitución geológica y productos minerales y de aplicación. *Anales del Ministerio de Agricultura, Sección Geología, Mineralogía y Minería*. T. I. Buenos Aires.
- CHRISTIANSEN, F. G. 1986. Deformation of chromite: S.E.M. Investigations. *Tectonophysics*, 121:175-196.
- DICK, H. J. B. & T. BULLEN. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 86:54-76.
- EL GORESY, A. 1976. Oxide minerals in lunar rocks. En: Rumble III, D. (Ed.) *Oxide Minerals. Review in Mineralogy Vol.3:EG-46*. Washington.
- EVANS, B. W. & B. R. FROST. 1975. Chrome-spinel in progressive metamorphism - a preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39:959-972.
- GORDILLO, C. E. y A. N. LENCINAS. 1979. Sierras Pampeanas de Córdoba y San Luis. II Simposio de Geología Regional Argentina. *Academia Nacional de Ciencias de Córdoba* I:577-650. Córdoba.
- GREEN, D. H. & A. E. RINGWOOD 1967. The genesis of the basaltic magmas. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 15:103-190.

- HAGGERTY, S. E. 1976. Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. En: D. Rumble III (Ed.) Oxide Minerals. Review in Mineralogy. Vol.3:HG101-HG277. Washington.
- IRVINE, T. N. 1975. Crystallization sequences in the Muscox intrusion and the layered intrusions-II origin of chromite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39:991-1020.
- KUSHIRO, I. 1980. Viscosity, density and structure of silicate melts at high pressures and their petrological applications. En: R. Hargraves (Ed) Physics of magmatic processes. Princeton University Press.
- LEGG, C. A. 1969. Some chromite-ilmenite associations in the Merensky reef, Transvaal. *American Mineralogist*. Vol.54:1347-1354.
- LINDSLEY, D., S. KESSON, M. HARTZMAN & M. CUSHMAN. 1974. The stability of armalcolite: experimental studies in the system MgO-Fe-Ti-O. 5th Proceeding Lunar Science Conference: 521-534.
- MAUREL, C. & P. MAUREL. 1982a. Etude experimentales de la distribution de l'aluminium entre bain silicaté basique et spinelle chromifere. Implications petrogénétiques: teneur en chrome des spinelles. *Bull. Minéral*:105:197-202.
- McELDUFF, B. & E. F. STUMPF. 1991. The chromite deposits of the Troodos Complex, Cyprus-Evidence for the role of a fluid phase accompanying chromite formation. *Mineralium Deposita* 26:307-318.
- MUTTI, D. I. 1982. Contribución al conocimiento geológico del cuerpo ultramáfico «Loma Negra», Alta Gracia, Provincia de Córdoba. *Asociación de Mineralogía, Petrología y Sedimentología Revista* 13(3-4):49-61. Buenos Aires.
- MUTTI, D. I. 1988a. Elementos metálicos asociados al complejo gabro-peridotítico del área de Bosque Alegre, Provincia de Córdoba. III Congreso Nacional de Geología Económica. Actas I:69-76. Olavarría (Buenos Aires).
- MUTTI, D. I. 1990. Las fajas oriental y central de rocas ultrabásicas-básicas de la Provincia de Córdoba, República Argentina. Tendencia de diferenciación y ambiente de formación. XI Congreso Geológico Argentino. Actas I:91-97. San Juan.
- MUTTI, D. I. y A. C. DI MARCO. 1992. Yacimiento cromoespinelífero de Los Guanacos, Provincia de Córdoba. Controles geológicos de formación y aspectos evolutivos. IV Congreso Nacional y I Congreso Latinoamericano de Geología Económica. Actas I:104-115. Córdoba.
- RAMOS, A. M. 1979. Rocas básicas y gneises asociados en la comarca de Río Grande, Departamento Calamuchita, provincia de Córdoba. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba* 53(1-2).
- SIMMONS, G. & D. RICHTER. 1976. Microcracks in rocks. In R. J. G. Strens (Ed.) The physics and chemistry of minerals and rocks. Wiley, London:105-138.
- TARNEY, J., S. D. WEAVER, A. D. SAUNDERS, R. J. PANKHURST & P. F. BARKER. 1982. Volcanic evolution of the northern Antarctic Peninsula and the Scotia arc. En: R. S. Thorpe (ed.) Andesites. John Wiley & Sons:371-400.
- TOSELLI, A. J., J. N. ROSSI de TOSELLI, G. A. TOSELLI, D. LADURON y J. WAUTIER. 1977. El gabro coronítico del cerro San Lorenzo, Córdoba, Argentina. *Asociación Geológica Argentina Revista* XXXII(3):161-175.
- VILLAR, L. M. 1975. Las fajas y otras manifestaciones ultrabásicas de la República Argentina y su significado metalogenético. II Congreso Iberoamericano de Geología Económica. Actas III:135-156.
- VILLAR, L. M., S. J. SEGAL, G. PUGLISI y M. ESCAYOLA. 1992. Grado industrial de las cromitas de Córdoba. Génesis tectonomagmática. IV Congreso Nacional, I Congreso Latinoamericano de Geología Económica. Actas I:206-213. Córdoba.
- WARNER, R. D., C. E. NEHRU & K. KEIL. 1978. Opaque oxide mineral crystallization in lunar high titanium mare basalts. *American Mineralogist* 63:1209-1224.

SYNTHESIS OF SULFIDE MINERALS BY EVACUATED GLASS-TUBE METHOD.

Eduardo Campos*, Claudio Suárez*, Shoji Kojima**
and Asahiko Sugaki***

* Depto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Concepción, Casilla 3,
Concepción 3, Chile. ** Yagiyama Hon-cho 1-24-11, Sendai 982, Japan. ***
Kadan 4-30-503, Aoba, Sendai 980, Japan.

Introduction

When the ore genesis in the mineral deposits is discussed, it is necessary the data on the phase diagrams between sulfide minerals. In the experimental works on the phase diagrams of sulfide system artificially prepared sulfide minerals are used because of difficulty of obtaining the necessary amounts of natural sulfide minerals of sufficient purity. Accordingly, the synthesis of sulfide minerals is the first step in the studies on the phase diagram of the sulfide system. In this paper, the procedures and results of synthetic experiments on common sulfides of three component compounds, such as chalcopyrite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4), nukundamite ($\text{Cu}_{3.39}\text{Fe}_{0.61}\text{S}_4$), famatinite (Cu_3SbS_4), enargite (Cu_3AsS_4), pyrrargyrite (Ag_3SbS_3), and proustite (Ag_3AsS_3).

Experimental procedures

The synthesis works of sulfide minerals were carried out by common dry method in which metals and sulfur element are reacted in evacuated and sealed glass-tube. This evacuated glass-tube method was already described by Kullerud (1953, 1971), Sugaki & Shima (1965a, b), Craig & Scott (1974), Scott (1974), Vaughan & Craig (1978), and Sugaki (1992).

Starting materials: As starting materials, high purity metals of copper (5N), iron (5N), silver (5N), antimony (6N) and arsenic (6N), and sulfur (5N) were used. Especially, copper and iron were reduced by hydrogen gas at 900°C to take

off oxidized film before using. These materials were employed in grain plate, wire, sponge and chip, but not used powder.

Reaction vessel: The transparent quartz glass-tube (above 600°C) and Pyrex (Corning) glass-tube (below 600°C), 7 mm in inside diameter, were generally used as a container of sulfide synthesis.

Sealing procedure of the glass-tube: The experimental preparation of the evacuated glass-tube method is illustrated in Fig. 1. A clean glass-tube (Fig. 1-A), about 20 cm long, was separated into two tubes, about 10 cm long, close the end (Fig. 1-B) by melting the glass-tube in propan gas-oxygen flame. Then, metals and sulfur, or two or three sulfides as starting materials were exactly weighed by the chemical balance in the proportions to metal and sulfur ratio or two or three sulfide ratio corresponding to the composition of sulfide mineral synthesized. The starting materials were put into the bottom of the tube, and then a quartz glass-rod was put on the starting materials to decrease much of the vapor space in the tube (Fig. 1-C). The glass-tube was necked down as to become a fine pipe with less than 1 mm in inside diameter just above the filler quartz glass-rod by the flame (Fig. 1-D). The necked glass-tube was connected to a rubber tube of vacuum pump line, and then evacuated to approximate

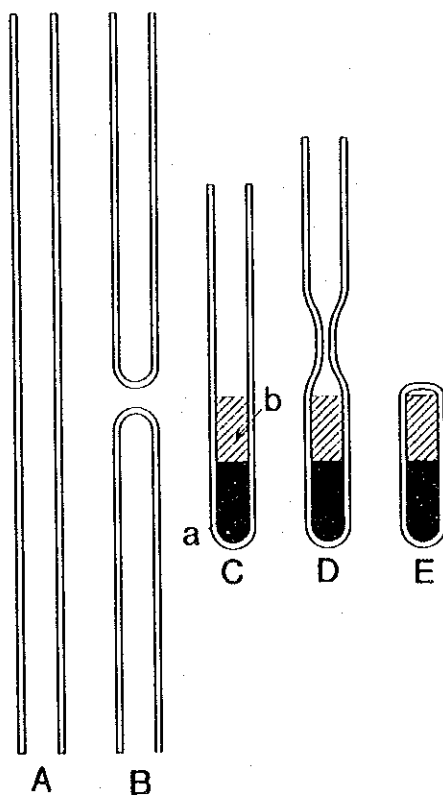


Fig. 1 Reaction capsule designs in an evacuated glass-tube method.
a, charge; b, quartz glass-rod.

10^{-3} Torr. After reaching a desired vacuum, the fine pipe portion of the necked glass-tube was sealed off in the flame, and the top end of the sealed tube was melted around the filler quartz glass-rod (Fig. 1-F).

Heating procedure: The evacuated and sealed glass-tube with the starting materials of element (Cu, Fe, Ag, Sb, As, S) or charges of sulfide (CuS, Cu_2S , FeS, Sb_2S_3 , AsS) mixtures was put into an electric furnace, and kept at desired temperature. In the case of the metal and sulfur reaction, the sealed tube was heated up to complete consumption (or disappearance) of sulfur. The vapor pressure of sulfur rises rapidly above 445°C of its boiling point. So, the tube had to be preheated below 450°C to combine the metal and sulfur as much as possible before heating at the desired temperature. After heating the charges until their reactions that produce a sulfide compound finish perfectly, the sulfide products were taken out from the tube, and thoroughly ground to get a homogeneous powdered mixture in an agate mortar under acetone to prevent oxidation in air. Then, the powdered products were sealed again under vacuum, and reheated in the furnace kept at desired temperature during suitable period for synthesis of desirable sulfide mineral. The product usually becomes homogeneous sulfide mineral with the desirable composition by reheating.

In this time, synthesis of chalcopyrite, bornite, nukundamite, famatinite and enargite were performed by solid state reactions among such simple sulfides as CuS, Cu_2S , FeS, Sb_2S_3 , and AsS which were produced in advance by reaction between elements of Cu, Fe, Sb or As and S, although the synthesis of pyrargyrite and proustite were carried out by direct reactions among three elements of Ag and Sb or As, and S.

Electric furnace: Six electric furnaces were used sulfide synthesis. Each furnace is a vertical and cylindrical type, 5 cm in inside diameter, 30 cm in outside diameter and 50 cm long (Fig. 2). As a heating element, Kanthal resistance wire, 1.6 mm in

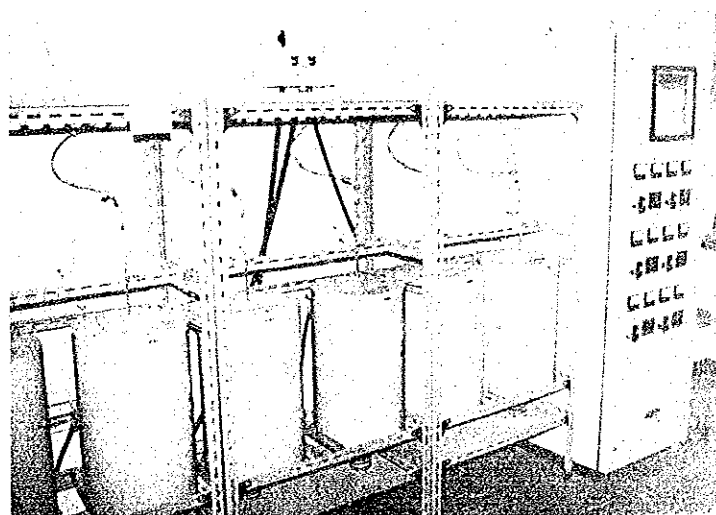


Fig. 2 Electric furnaces for synthesis of sulfide minerals.

diameter, is wound on an alumina tube as a core of the furnace. The furnace can be used commonly up to 800°C, but only temporarily up to 1,000°C for a short time. The temperature distribution of hot spot (maximum temperature) within $\pm 1^\circ\text{C}$ in the furnace is over a vertical distance of 8 cm at 600°C. The sealed glass-tube with the charge was suspended with fine nickel or iron wires into the hot spot zone of the furnace, so as to touch to thermocouple.

Temperature measurement: Temperature at a hot spot zone in the furnace was measured by the sheath-type chromel-alumel thermocouple which can be used up to about 900° to 1,000°C. The extension lead-wire of the thermocouple is joined to a digital thermometer, and an exact temperature of sample in the furnace could be know by the thermometer. Also the furnace or sample temperature was more exactly measured by using DC precision potentiometer.

Temperature and power controller: The temperature of the furnace is continuously adjusted by the PID digital indicating controller to keep it at desirable temperature for a long time. As a temperature detector, one of the double chromel-alumel thermocouples was used. The extension lead wires of the thermocouple are connected to the PID digital controller. The furnace has been able to perform a suitable control within $\pm 1^\circ\text{C}$ at temperature range from 200° to 700°C by setting the following values, P: 5%, I: 600 sec, D: 0 sec. The power for the electric furnaces was controlled by a silicon rectifier (SCR thyristor) to automatically keep the furnace temperature at a constant value for a long time by connection with the PID digital controller.

Temperature recorder: A hybrid recorder was used to keep an eye on furnace temperature for a long time. This recorder is six-point sequential display type. The extension lead wire of one of the double chromel-alumel thermocouples in each furnace is connected directly to the recorder.

Identification of synthetic sulfide product

Macroscopic properties: Physical properties of products such as crystal color, morphology, magnetic behavior and hardness were often used as a very good means of identification.

Microscopic properties: A microscope was most commonly used as a fundamental tool for examining the products of synthesis. The small amounts of the products were mounted with resin at room temperature in short plastic cylinder. After hardened and polished, they were examined about their optical properties, under ore microscope.

X-ray powder diffraction patterns: The products were routinely identified by their X-ray powder diffraction patterns. These patterns were obtained by using the diffractometer and Guinier camera. In this study the latter was principally employed to obtain exact powder data and cell constants for pure and stoichiometric

sulfide minerals synthesized. Metallic silicon was used as an internal standard.

EPMA: It played very important role to know the chemical compositions of products, especially of solid solution. Also, the homogeneity of the products was checked by EPMA.

DTA: Most sulfide minerals show distinct and characteristic phase changes of melting, inversion and decomposition by heating. The thermal behavior of the product was examined by DTA. The DTA was carried out using evacuated quartz glass-tube, 5 mm in inside diameter, with sulfide product, as a container (Sugaki, 1991). α -alumina was used as a reference material. The velocity raising temperature of DTA was 5°C per minute.

Experimental results

Common sulfide minerals with three components such as chalcopyrite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4), nukundamite ($\text{Cu}_{3.39}\text{Fe}_{0.61}\text{S}_4$), famatinite (Cu_3SbS_4), enargite (Cu_3AsS_4), pyrargyrite (Ag_3SbS_3) and proustite (Ag_3AsS_3) were synthesized by the evacuated glass-tube method at temperatures below 600°C. Among them, the former five minerals were synthesized by solid state reaction (diffusion) among two or three simple sulfides, produced in advance by reactions between metals including arsenic and sulfur in the evacuated glass-tube as given in Table 1. That is, it is two step reactions. Meanwhile, the latter two minerals, pyrargyrite and proustite, were directly produced by reactions among three elements of silver and antimony or arsenic, and sulfur (Table 1).

The experimental data of starting materials, heating temperatures and periods for synthesis of these minerals are given in Table 1.

Table 1. Summary of the results on evacuated glass-tube experiments

Run No.	Starting materials	Temperature (°C)	Run period (days)	Products
D025	2Cu+S	550	5	Chalcocite
D026	Cu+S	450	4	Covellite
D023	Fe+S	700	5	Troilite
D102	2Sb+3S	600	5	Stibnite
D019	As+S	450	4	Realger
D109	CuS+FeS	525	10	Chalcopyrite
D111	2CuS+Cu ₂ S+FeS	600	9	Bornite
D108	3.39CuS+0.61FeS	450	7	Nukundamite
D022	4CuS+Cu ₂ S+Sb ₂ S ₃	550	5	Famatinite
D021	3CuS+AsS	500	5	Enargite
D105	3Ag+Sb+3S	500	6	Pyrargyrite
D104	3Ag+As+3S	450	4	Proustite

The products were examined on their optical properties under ore microscope after mounted fine grains of the products in the resin and polished. The optical properties of the products were entirely the same as those of natural minerals described by Uytenbegaardt & Burke (1971), Picot & John (1982), and Spry & Gedlinske (1987).

Exact X-ray powder diffraction data were obtained by using Guinier camera. Among them, the powder data of chalcopyrite, nukundamite, and famatinite are given in Tables 2, 3 and 4, respectively. The data are in very good accordance with those of Mineral Powder Diffraction File (Data Book, 1986, JCPDS). The crystal data of the synthesized sulfide minerals are also given in the tables. The cell parameters in the tables were computed using all diffraction lines of the Guinier film by a program (Kitakaze, 1992).

Thermal behavior of the synthesized minerals was examined by means of DTA. The curves of DTA were shown in Fig. 3. Chalcopyrite curve of DTA shows a remarkable endothermic reaction beginning at 550°C, indicating a decomposition of chalcopyrite into intermediate solid solution (iss) and sulfur. The DTA curve of bornite indicates a two-step endothermic reaction beginning at about 175°C and ending at about 265°C. This reaction suggests two-step transformations from orthorhombic to ordered cubic bornite at 170°C and from ordered cubic to disordered cubic bornite at 235°C. A DTA curve of nukundamite shows a distinct endothermic reaction beginning at about 500°C. Its reaction corresponds to a decomposition of nukundamite into chalcopyrite, bornite solid solution and sulfur at 501°C.

Table 2. X-ray powder diffraction data for synthetic chalcopyrite

No	I	h	k	l	d (obs)	d (calc)
1	100.0	1	1	2	3.0381	3.0387
2	7.1	2	0	0	2.6441	2.6450
3	3.7	0	0	4	2.6044	2.6053
4	27.3	2	2	0	1.8702	1.8703
5	51.7	2	0	4	1.8562	1.8561
6	30.7	3	1	2	1.5928	1.5928
7	16.3	1	1	6	1.5755	1.5753
8	2.4	2	2	4	1.5195	1.5193
9	7.4	4	0	0	1.3224	1.3225
10	4.1	0	0	8	1.3026	1.3027
11	6.1	3	3	2	1.2127	1.2126
12	11.8	3	1	6	1.2049	1.2049

Crystal system=Tetragonal. Space group= $I\bar{4}2d$. Z=4
 Cell parameters
 a= 5.2900(2), b= 5.2900(2), c=10.4213(5) Å

The DTA curves of pyrargyrite and proustite show a remarkable endothermic curve beginning at about 485° and 486°C, respectively, suggesting a congruent melting at 485° and 495°C, respectively.

Table 3. X-ray powder diffraction data for synthetic nukundamite

No	I	h	k	l	d(obs)	d(calc)
1	5.0	0	0	2	5.5929	5.5967
2	10.8	0	0	3	3.7300	3.7312
3	36.1	1	0	0	3.2746	3.2749
4	89.8	1	0	1	3.1441	3.1432
5	91.1	1	0	2	2.8265	2.8266
6	61.4	0	0	4	2.7979	2.7984
7	10.5	1	0	3	2.4609	2.4613
8	2.9	0	0	5	2.2379	2.2387
9	13.9	1	0	4	2.1273	2.1275
10	100.0	1	1	0	1.8909	1.8908
11	86.3	1	0	5	1.8483	1.8482
12	8.1	1	1	3	1.6867	1.6866
13	23.7	1	0	6	1.6205	1.6210
14	-	2	0	1	-	1.6202
15	1.8	0	0	7	1.5993	1.5991
16	20.0	2	0	2	1.5718	1.5716
17	55.2	1	1	4	1.5669	1.5667
18	1.9	1	1	5	1.4444	1.4445
19	12.6	1	0	7	1.4368	1.4369
20	2.3	2	0	4	1.4131	1.4133
21	27.3	2	0	5	1.3216	1.3217
22	3.6	2	1	0	1.2377	1.2378
23	14.5	2	1	1	1.2304	1.2303
24	2.1	1	1	7	1.2211	1.2210
25	10.2	2	1	2	1.2087	1.2086
26	15.9	1	0	9	1.1628	1.1627
27	4.4	2	0	7	1.1441	1.1440
28	1.8	2	1	4	1.1319	1.1320

Crystal system=Hexagonal, Space group=P, Z=1

Cell parameters

a= 3.7816(8), b= 3.7816(8), c=11.1934(5) Å

Table 4. X-ray powder diffraction data for synthetic famatinite

No	I	h	k	l	d(obs)	d(calc)
1	5.2	0	0	2	5.3754	5.3750
2	17.5	1	0	1	4.8175	4.8162
3	6.0	1	1	0	3.8089	3.8093
4	100.0	1	1	2	3.1093	3.1079
5	11.4	1	0	3	2.9834	2.9836
6	23.4	2	0	0	2.6937	2.6936
7	9.6	0	0	4	2.6876	2.6875
8	6.5	2	0	2	2.4085	2.4081
9	10.7	2	1	1	2.3510	2.3509
10	4.3	1	1	4	2.1959	2.1960
11	8.1	2	1	3	1.9990	1.9993
12	40.7	2	2	0	1.9048	1.9046
13	65.1	2	0	4	1.9024	1.9025
14	1.9	2	2	2	1.7953	1.7953
15	3.1	3	0	1	1.7716	1.7712
16	2.6	3	1	0	1.7039	1.7036
17	56.6	3	1	2	1.6242	1.6240
18	27.9	1	1	6	1.6213	1.6213
19	4.6	2	1	5	1.6044	1.6041
20	9.8	2	2	4	1.5542	1.5540
21	2.6	3	2	1	1.4798	1.4799
22	1.6	1	0	7	1.4768	1.4769
23	3.4	3	1	4	1.4387	1.4388
24	3.8	3	2	3	1.3790	1.3790
25	15.4	4	0	0	1.3467	1.3468
26	7.0	0	0	8	1.3436	1.3438
27	1.5	2	2	6	1.3050	1.3050
28	2.0	4	1	1	1.2971	1.2970
29	2.4	2	1	7	1.2951	1.2950
30	15.4	3	3	2	1.2357	1.2358
31	26.6	3	1	6	1.2345	1.2346
32	3.7	4	1	3	1.2272	1.2275
33	-	3	2	5	-	1.2269
34	5.6	4	2	0	1.2044	1.2046
35	-	4	0	4	-	1.2041
36	2.5	2	0	8	1.2025	1.2024
37	1.8	4	2	2	1.1755	1.1754
38	1.5	3	0	7	1.1670	1.1671

Crystal system=Tetragonal, Space group=I42m, Z=2
Cell Parameters

a= 5.3871(2), b= 5.3871(2), c=10.7501(6) Å

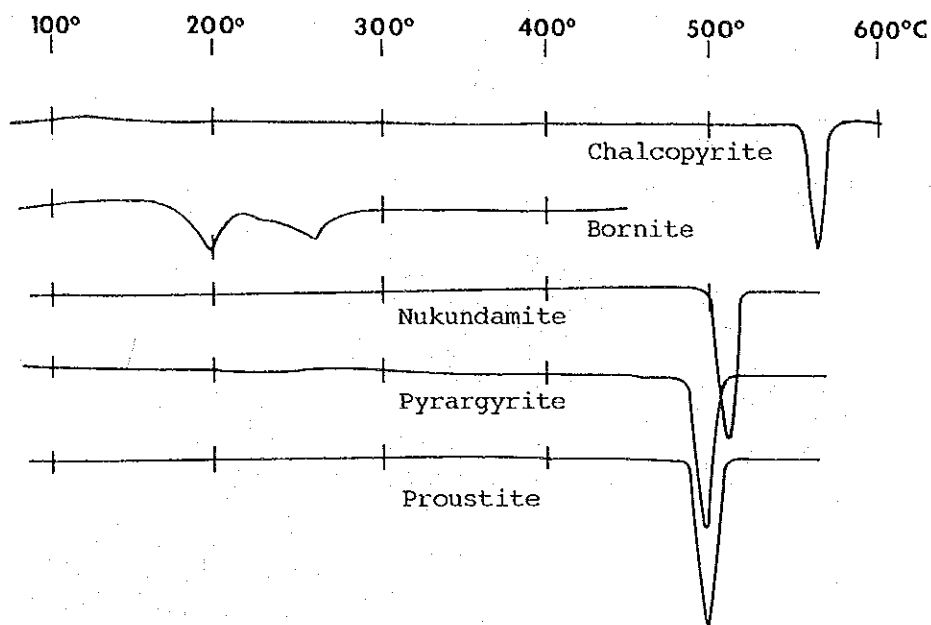


Fig. 3. DTA curves of some synthetic sulfide minerals.

References

- Craig, J. R. & Scott, S. D. (1974), Sulfide phase equilibria. In *Sulfide Mineralogy*, ed. P. H. Ribbe, Miner. Soc. Am. Short Course Notes, 1, S1-38.
- Kitakaze, A. (1992), Guinier film reading and calculation system. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, JICA, No. 2, 47-72.
- Kullerud, G. (1953), The FeS-ZnS system, a geological thermometer. *Norsk Geol. Tidsskr.*, 32, 61-147.
- Kullerud, G. (1971), Experimental techniques in dry sulfide research. In *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, ed. G. C. Ulmer, Springer, New York, 288-315.
- Picot, P. & Johan, Z. (1977), *Atlas of Ore Minerals*. English translation by J. Guilloux. B. R. G. M. - Elsevier, Amsterdam, 1982.
- Scott, S. D. (1974), Experimental methods in sulfide synthesis. In *Sulfide Mineralogy*, ed. P. H. Ribbe, Miner. Soc. Am. Short Course Notes, 1, S 1-38.
- Spry, P. G. & Gedlinske, B. L. (1987), *Tables for the Determination of Common Opaque Minerals*. Econ. Geol. Pub. Co.
- Sugaki, A. (1991), Differential thermal analysis. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, No. 1, JICA, 33-60.
- Sugaki, A. (1992), Synthetic method of sulfide minerals. - Evacuated glass-tube method. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, No. 2, JICA, 73-105.
- Sugaki, A. & Shima, H. (1965a), Synthetic sulfide minerals (I), *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.*, 15, 15-31.

- Sugaki, A. & Shima, H. (1965b), Synthetic sulfide minerals (II), *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.* 15, 33-47.
- Uytenbogaardt, W. & Burke, E. A. J. (1971), *Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals*. Dover Publ. Inc, New York, p. 430.
- Vaughan, D. J. & Craig, J. R. (1978), *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 264-272.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF SULFIDE MINERALS

Marcos Pincheira*, Osvaldo Rabbia*, Ursula Kelm*, Vilma Sanhueza*, Arashi Kitakaze** and Asahiko Sugaki***

* Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3, Chile. ** Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki-Aoba, Sendai 980, Japan. *** Kadan 4-30-503, Aoba, Sendai 980, Japan.

Introduction

Metallic sulfide and sulfosalt minerals are very important as ore minerals, and in many cases, they occur from a hydrothermal solution. It is a very interesting geological problem in making clear the forming process and condition of them in nature. Experimental studies of hydrothermal synthesis and phase equilibrium of sulfide minerals are significant in order to know their forming conditions. As a first step on these studies, experimental works on hydrothermal synthesis have been performed, and as a result many sulfide and sulfosalt minerals with well-developed idiomorphic crystal forms have been synthesized. In this paper, the experimental procedures and results are reported.

Hydrothermal synthesis

The thermal gradient transporting method has been employed as a way of hydrothermally synthesizing sulfide minerals, essentially similar to that described by Chernyshev & Anfilogov (1968), Scott & Barnes (1971), Sugaki & Kitakaze (1972), Scott (1974), Sugaki *et al.* (1975, 1984) and Vaughan & Craig (1978). As shown in Fig. 1, sulfides as a nutrient are immediately dissolved at the hot end of a reaction tube, transported by convection across a small temperature gradient in an aqueous solution, and then reprecipitated as coexisting crystals at the cool end of the tube.

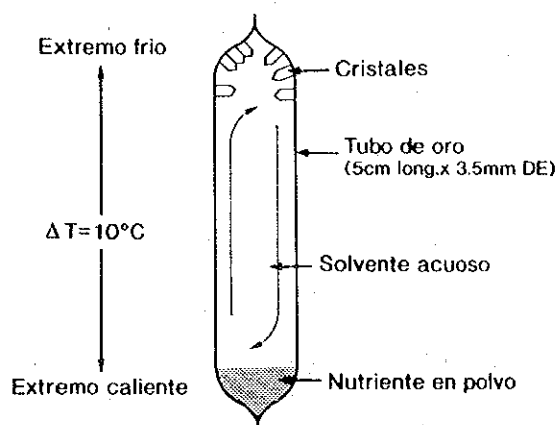


Fig. 1. Schematic illustration of reaction tube.

Nutrient: As a nutrient material, powdered sulfide or its mixture, which had been synthesized in advance by a reaction between pure metals (4 to 6 N) and sulfur (4 to 5 N) in an evacuated and sealed glass-tube, were usually used. Natural pure sulfides were sometimes used as nutrients.

Solvent: As a transporting solution aqueous solution of 5m ammonium chloride was almost employed in the works, although several kinds of aqueous solutions, such as potassium and sodium chloride or hydroxide, ammonium iodite and lithium chloride besides ammonium chloride are sometimes used in varying concentrations.

Reaction tube: As a reaction vessel, a gold tube of 3.5 mm in outside diameter with 0.15 mm in wall thickness and about 50 mm in length was used. The reaction tube must not react to either the transporting solution nor to the nutrient sulfides. Gold is stable enough in a 5m ammonium chloride solution to 500°C. Also gold is not attacked in the general sulfide system, but it becomes unstable in the system containing large amounts of such metals as mercury, bismuth, and arsenic.

Procedure and apparatus: Several ten milligrams, 20 to 50 mg in common, of nutrient and 0.2 to 0.3 ml of solvent were put into the gold tube welded its bottom end by D C current arc, and then upper end of the tube was also sealed by welding. The sealed gold tube was placed into a test tube-type pressure vessel of Incomel alloy, to 10 mm in inside diameter, 32 mm in outside diameter and 18 cm in length (15 cm in inside depth). Three gold tubes can be put in the pressure vessel in maximum. Some amounts, 7 to 9 ml in common, of distilled water were put into the vessel and then the vessel was set up into the pressure line of the apparatus (Fig. 2). The pressure vessel with the gold tube was heated in a vertical electric furnace designed so as to provide a linear thermal gradient by

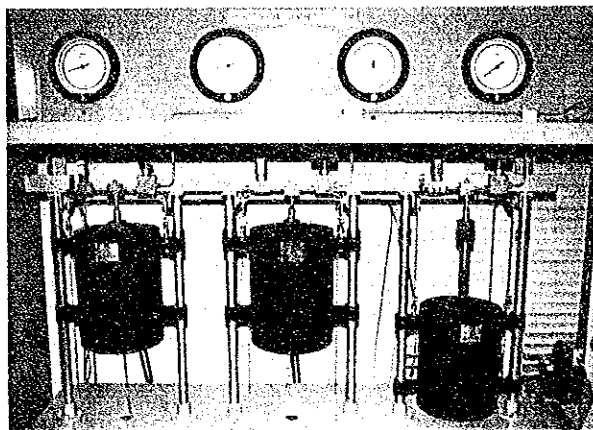


Fig. 2. Hydrothermal apparatus. A, test tube-type vessel; B, Electric furnace.

independently controlled separate upper and lower heating elements. The temperature during synthesis was measured by chromel-alumel thermocouples inserted in two thermocouple holes at the top (or middle) and bottom portions of the outside wall of the vessel. The temperature control were performed within 2°C for desired temperature by PID controller. However, the inside temperature of the vessel was about 40° to 50°C lower than that of the outside at about 300° to 350°C . So the crystallizing temperature of sulfide phases in the gold tube needs to be directly measured in the pressure vessel, and was measured by a thermocouple inserted into the inside of the vessel so as to get close to the top of the gold tube.

Identification of synthesized phase

Synthesized products were usually found in aggregate of sulfide crystals grown near the top of the gold tube. These were identified by means of a stereoscopic microscope, ore microscope, Guinier and Gandolfi X-ray cameras, and an electron probe microanalyzer (EPMA).

Because of the well-developed idiomorphic crystal forms, synthesized phases in general could be quickly identified only by observation under a binocular microscope. For example, bornite commonly appeared as cubic, polyhedral crystals (Fig. 4-B), chalcopyrite as tetrahedral form (Figs. 3-F & 4-A) and pyrrhorite as hexagonal plates (Fig. 3-E & F). Nukundamite occurred as thin hexagonal platy forms (Fig. 4-C).

The ore microscope was very effective in identifying the mineral phases. A small amount of the product was mounted in a polyester resin, polished carefully, and observed under a reflecting microscope. Most hydrothermally synthesized

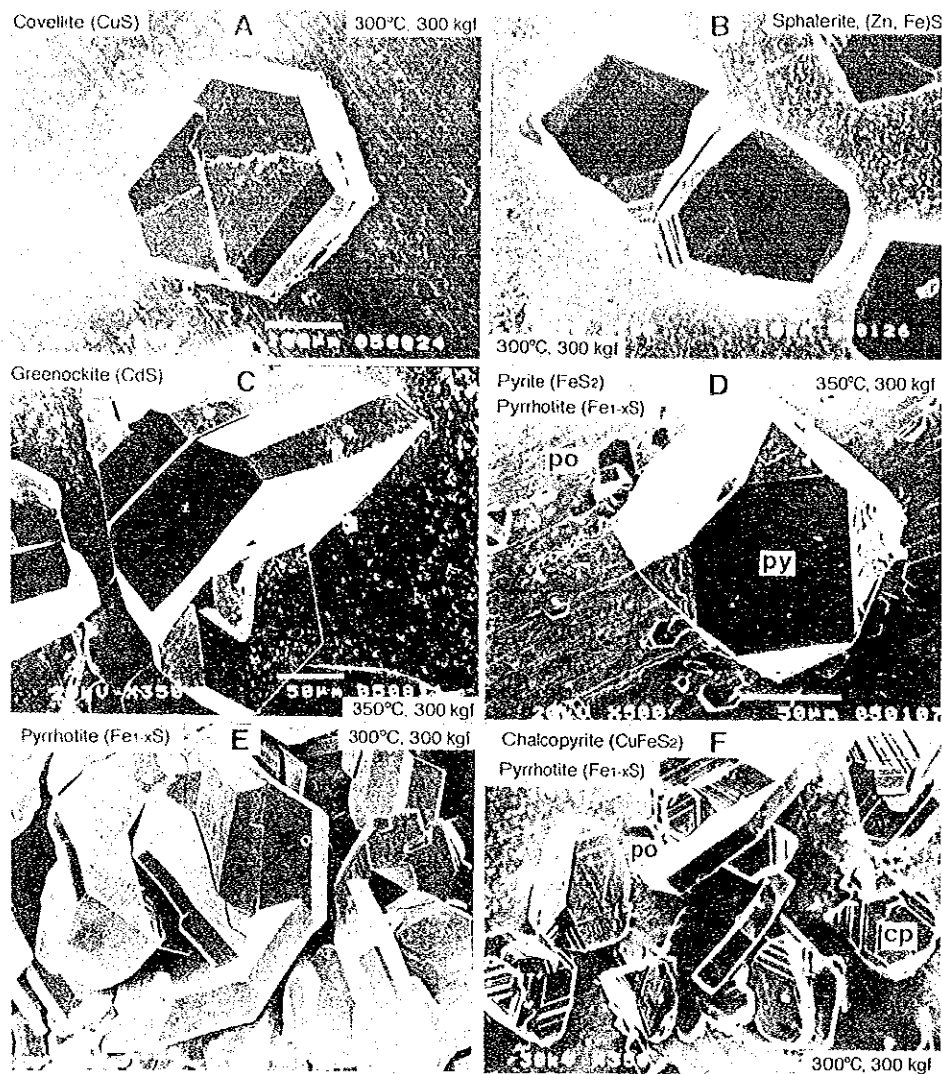


Fig. 3. Scanning electron photomicrographs of hydrothermally synthesized minerals and their associations.

products have optical properties similar to those of the equivalent natural minerals.

Because of the small quantity of synthesized products, Guinier and Gandolfi cameras were used to identify the phases (Kitakaze, 1992). A precession camera for a single crystal was occasionally employed to determine superstructure, crystal system, space group, and cell constants.

EPMA played a most important role in the phase study. Because synthesized phases often form a solid solution, it is necessary to determine the chemical composition of the phases.

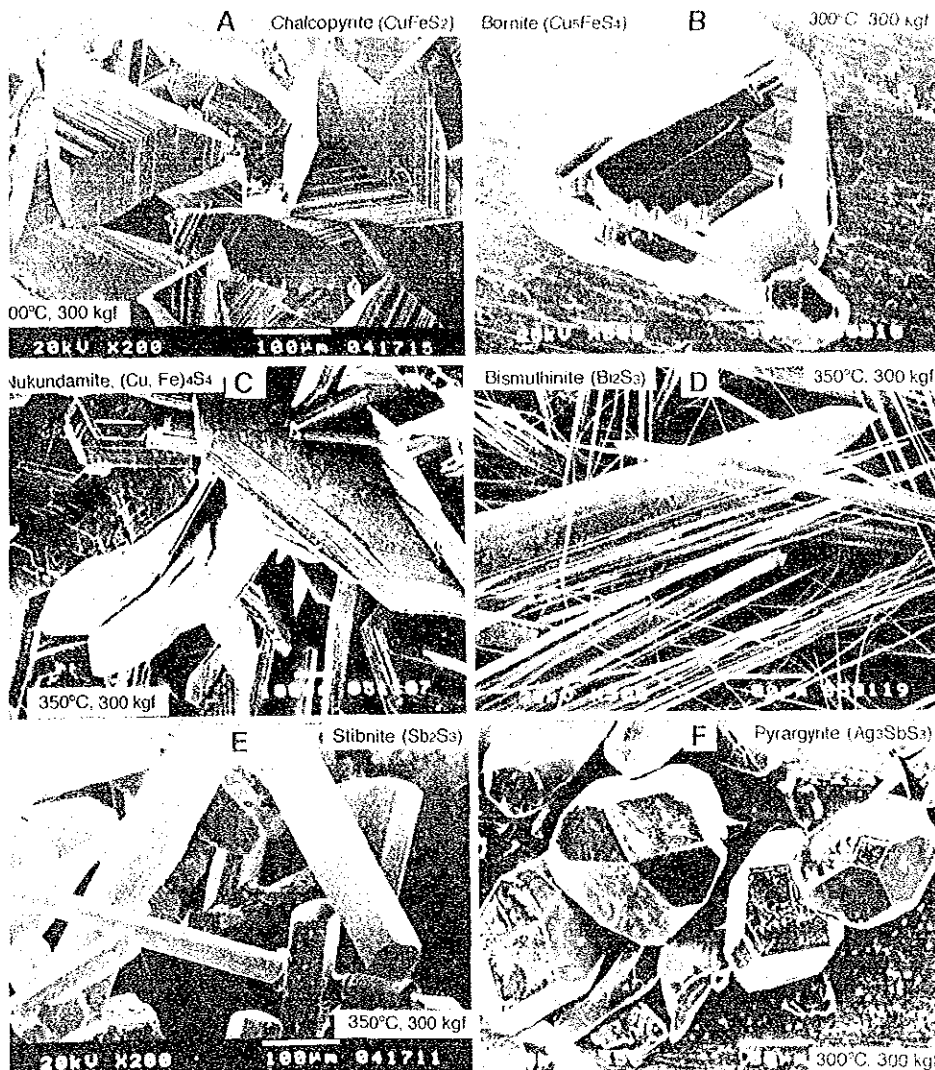


Fig. 4. Scanning electron photomicrographs of hydrothermally synthesized minerals.

Experimental results

As shown in Figs. 3 & 4 such common sulfide and sulfosalt minerals as pyrite, pyrrhotite, sphalerite, greenockite, alabandite, covellite, chalcocite, galena, stibnite, bismuthinite, chalcopyrite, bornite, nukundamite, pyrargyrite, proustite, famatinite and enargite were synthesized by the thermal gradient transporting method under hydrothermal condition at 300° or $350^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ under pressure of $300 \pm 5 \text{ kg/cm}^2$ for 4 to 8 days (Table 1).

Then morphological behavior was entirely similar to that of natural minerals, and their optical properties under ore microscope were just the same as these of natural ones.

The X-ray powder data for the synthesized products measured by Guinier camera were also in good accordance to those of Mineral Powder Diffraction File by the JCPDS.

As example, the crystal data of some synthesized phases are given in Table 2.

Table 1. Summary of the results on hydrothermal transporting experiments

Run No.	Nutrients	Conditions	Run duration (days)	Products
H047	PbS		7	Galena
H027	CdS		7	Greenockite
H054	ZnS		5	Sphalerite
H031	Zn _{0.8} Fe _{0.2} S		5	Sphalerite
H055	MnS		5	Alabandite
H004	CuS		4	Covellite
H008	FeS		4	Pyrrhotite
H017	FeS ₂ +FeS		4	Pyrite + Pyrrhotite
H037	Ag ₂ S		4	Argentite
H016	Bi ₂ S ₃	350°C	4	Bismuthinite
H002	Sb ₂ S ₃	300 kg/cm ²	4	Stibnite
H003	CuFeS ₂		4	
H026	Cu ₃ FeS ₄		6	Bornite
H034	Cu _{3.39} Fe _{0.61} S ₄		5	Nukundamite
H045	Cu ₃ SbS ₄		7	Famatinite
H046	Cu ₃ AsS ₄		7	Enargite
H029	Ag ₃ SbS ₃		7	Pyrrargyrite
H036	Ag ₃ AsS ₃		4	Proustite
H043	PbS		8	Galena
H052	ZnS		5	Sphalerite
H053	MnS		5	Alabandite
H021	CuS		5	Covellite
H015	FeS	300°C	4	Pyrrhotite
H014	Cu ₂ S	300 kg/cm ²	4	Chalcocite
H039	CuFeS ₂ +FeS		4	Pyrrhotite + Pyrite
H049	Cu ₃ FeS ₄		5	Bornite
H048	Cu ₃ FeS ₄ +CuFeS ₂		6	Bornite + Chalcopyrite
H044	Cu ₃ SbS ₄		8	Famatinite
H040	Ag ₃ SbS ₃		4	Pyrrargyrite
H042	Ag ₃ AsS ₃		8	Proustite

Table 2. X-ray powder diffraction data for hydrothermally synthesized minerals

Chalcopyrite	Tetragonal, I42d, Z=4		
a= 5.2900(2),	b= 5.2900(2),	c=10.4213(5) Å	
Pyrrhotite	Hexagonal, P, Z=2		
a= 3.4506(1),	b= 3.4506(1),	c= 5.7557(6) Å	
Galena	Cubic, Fm3m, Z=4		
a=5.9365(2),	b= 5.9365(2),	c= 5.9365(2) Å	
Greenockite	Hexagonal, P63mc, Z=2		
a= 4.1360(1),	b= 4.1360(1),	c= 6.7147(4) Å	
Stibnite	Orthorhombic, Pbnm, Z=4		
a=11.2285(4),	b=11.3113(7),	c= 3.8373(2) Å	

References

- Chernyshev, L. V. & Anfilogov, V. N. (1968), Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Econ. Geol.*, 63, 841-844.
- Kitakaze, A. (1992), Guinier film reading and calculation system. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*. ed. A. Sugaki, JICA, No. 2, 47-72.
- Scott, S. D. & Barnes, H. L. (1971), Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, 66, 653-669.
- Scott, S. D. (1974), Experimental methods in sulfide synthesis. In *Sulfide Mineralogy, Miner. Soc. Am. Short Course Notes*, 1, S 1-38.
- Sugaki, A. & Kitakaze, A. (1972), Chemical composition of synthetic alabandite solid solution and its phase relations in the system Mn-Fe-S. In *Proc. 6th Intern. Conf. X-ray Optics and Microanalysis, Osaka*, 755-761.
- Sugaki, A., Kitakaze, A. & Hayashi, K. (1984), Hydrothermal synthesis and phase relations of the polymetallic sulfide system, especially on the Cu-Fe-Bi-S systems. In *Material Science of the Earth's Interior*, ed. I. Sunagawa, Terrapub, Tokyo, 545-583.
- Sugaki, A., Shima, H., Kitakaze, A. & Harada, H. (1975), Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350° and 300°C. *Econ. Geol.*, 70, 806-823.
- Vaughan, D. J. & Craig, J. R. (1978), *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 264-272.

EXPERIMENTAL STUDY ON THE PHASE EQUILIBRIUM IN THE Bi_2S_3 - Sb_2S_3 SYSTEM

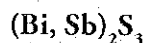
Claudio Suárez* , Eduardo Campos* , Fernando Barra* , Shoji Kojima**
and Asahiko Sugaki***

* Instituto GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción 3,
Chile. ** Yagiyama Hon-cho 1-24-11, Sendai 982, Japan. *** Kadan 4-30-
503, Aoba, Sendai 980, Japan.

Introduction

The phase relations of the Bi_2S_3 - Sb_2S_3 system were already studied by Sugaki & Shima (1966) and Springer & LaFlammo (1971). They reported that a complete solid solution between Bi_2S_3 and Sb_2S_3 exists. The present authors also tried experimental works on the phase equilibrium of this system, especially to determine exactly solidus and liquidus of the solid solution and obtain accurately the relation between cell parameters and compositions of the solid solutions by using a Guinier camera. In this paper, the experimental results up to the present are described.

Synthesis of solid solution



End member: Synthesis of bismuthinite, Bi_2S_3 and stibnite, Sb_2S_3 was carried out by an evacuated glass-tube method as described by Kullerud (1971), Scott (1974) and Sugaki (1992). Bismuthinite and stibnite were synthesized by reactions between bismuth and antimony, and sulfur, respectively, in the evacuated glass-tube (Sugaki & Shima, 1965). For example, in the case of bismuthinite, bismuth metal (6N) and sulfur (4 to 5N) as starting materials were exactly weighed at the rate of two bismuth and three sulfur in atomic ratio, and then sealed in the Pyrex glass-tube under vacuum in 10^{-3} Torr by glass-work procedure as shown in Fig. 1. The evacuated glass-tube with the starting materials was put

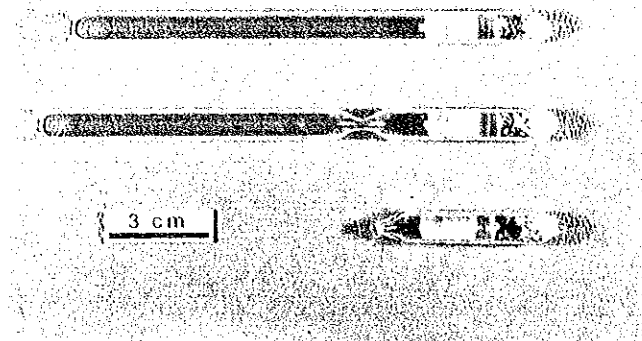


Fig. 1. Procedure on a reaction capsule in evacuated glass-tube method.

into electric furnace and heated at 500° to 600°C for 5 to 7 days after preheating 250°C (400°C in the case of stibnite) for 2 days. By this heating, the starting materials were entirely consumed and changed into bismuthinite.

Solid solution: The solid solutions $(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3$ were produced by reactions between Bi_2S_3 and Sb_2S_3 which were synthesized in advance as mentioned above. Namely, Bi_2S_3 and Sb_2S_3 weighed accurately in proportion to the composition of the solid solution $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_3$, $X \leq 1$, were mixed, ground thoroughly, and sealed in the evacuated glass-tube as the same as that of the end member. Then the tube with the charge was heated at 500° to 600°C for 6 days or more.

The means of a thermal gradient transporting under hydrothermal conditions (Scott, 1974) were also used to synthesized the solid solutions at low temperatures of 300° or 350°C, because at such low temperature the synthesis of the solid solutions by the evacuated glass-tube method mentioned above was very difficult because of very slow reaction between Bi_2S_3 and Sb_2S_3 . Prismatic crystals of the solid solution (Fig. 2) were obtained by this hydrothermally synthetic method. The synthesis of this method is now carrying out to obtain the phase relations of this system at low temperatures.

Identification of products

Ore microscope: After the products were mounted in the resin at room temperature and then polished, the optical properties of the products were examined under microscope. Color, bireflectance, anisotropism and reflectance are changed by the composition of the solid solution

X-ray powder diffraction: To obtain X-ray powder data for the products Guinier camera with quartz monochromator was used. Experimental conditions

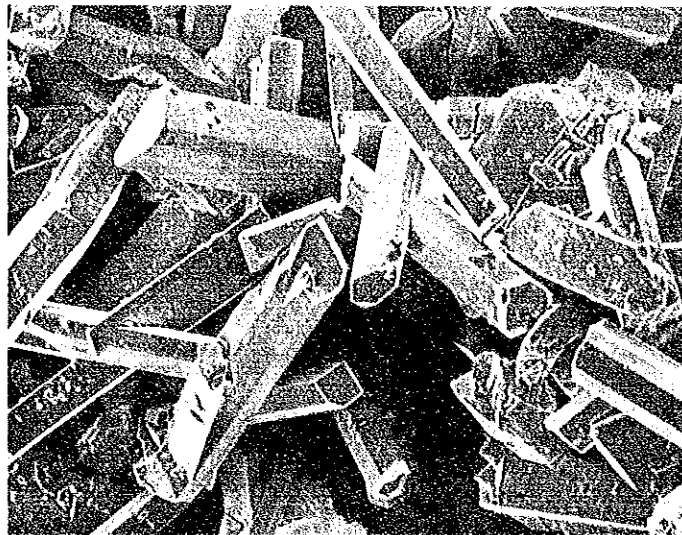


Fig. 2. Prismatic crystals of $(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3$ solid solution

of the X-ray diffraction were as follows: 35kV, 15mA, exposure time: 10 to 15 hours and internal standard; metallic silicon. The film of the Guinier camera was read by a photometer and spacing (d) and intensity (I) were measured automatically. Then the cell parameters of the solid solutions were exactly computed by a program (Kitakaze, 1992). They were changed continuously and straight in accordance with the compositions of the solid solutions from bismuthinite to stibnite as stated below.

Differential thermal analysis (DTA): To know the thermal behavior of the solid solutions, DTA for each solid solution was performed. Also DTA was a very effective method to determine the solidus and liquidus of the solid solutions. As described by Sugaki (1991), the evacuated and sealed quartz glass-tube, 5 mm in inside diameter and 3.5 cm in length, was employed as a container of specimen and reference material, α -alumina. 0.3 g of the solid solution synthesized were always used, and a velocity raising temperature of DTA was $5^\circ\text{C}/\text{min}$. constantly in the range from 50° to 800°C . The chromel-alumel thermocouples were used for both the temperature and differential temperature measurements.

Electron probe microanalysis: To know the chemical compositions of the solid solution, especially synthesized hydrothermally, EPMA was usually employed. Also, the homogeneity of the products was checked using EPMA.

Experimental results

The synthesis of the solid solutions $(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3$ in all the composition range

from the Bi_2S_3 end to the Sb_2S_3 end were carried out in the evacuated glass-tube as described above. The experimental data of the syntheses are given in Table 1. As seen in the table, the syntheses were performed at temperatures from 500° to 600°C for 6 to 28 days.

Homogeneity of the products were checked and their optical properties were observed to ascertain whether or not desirable solid solution was formed.

The X-ray powder diffraction data of the synthesized solid solutions were exactly measured by using the Guinier camera. As examples, the X-ray powder data for the solid solutions $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{S}_3$ and $(\text{Bi}_{0.30}\text{Sb}_{0.70})_2\text{S}_3$ are given in Tables 2 and 3, respectively. The relations between the compositions of solid solutions and cell parameters are shown in Table 4 and Fig. 3. As seen in the figure, the cell parameters of the solid solutions change straight in the solid solution range from the Bi_2S_3 end to Sb_2S_3 end to suggest existence of a complete solid solution. The a value increases from the Bi_2S_3 end to Sb_2S_3 end, while the c value decrease reversely. The b value also increases gradually from the Bi_2S_3 to Sb_2S_3 end.

The DTA for the solid solutions was performed to determine the solidus and liquidus of the solid solutions. The DTA curves of Bi_2S_3 , $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})_2\text{S}_3$,

Table 1. Experimental results in the Bi_2S_3 - Sb_2S_3 system

Run No.	Starting materials (mol %)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Run period (days)	Products
128	Bi_2S_3	600	9	bismuthinita
517	$95\text{Bi}_2\text{S}_3+5\text{Sb}_2\text{S}_3$	600	26	$(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2\text{S}_3$
514	$90\text{Bi}_2\text{S}_3+10\text{Sb}_2\text{S}_3$	550	13	$(\text{Bi}_{0.90}\text{Sb}_{0.10})_2\text{S}_3$
310	$85\text{Bi}_2\text{S}_3+15\text{Sb}_2\text{S}_3$	550	6	$(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2\text{S}_3$
411	$80\text{Bi}_2\text{S}_3+20\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	28	$(\text{Bi}_{0.80}\text{Sb}_{0.20})_2\text{S}_3$
120	$75\text{Bi}_2\text{S}_3+25\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	15	$(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{S}_3$
515	$70\text{Bi}_2\text{S}_3+30\text{Sb}_2\text{S}_3$	550	13	$(\text{Bi}_{0.70}\text{Sb}_{0.30})_2\text{S}_3$
309	$65\text{Bi}_2\text{S}_3+35\text{Sb}_2\text{S}_3$	550	8	$(\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35})_2\text{S}_3$
410	$60\text{Bi}_2\text{S}_3+40\text{Sb}_2\text{S}_3$	600	10	$(\text{Bi}_{0.60}\text{Sb}_{0.40})_2\text{S}_3$
316	$55\text{Bi}_2\text{S}_3+45\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	16	$(\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{0.45})_2\text{S}_3$
119	$50\text{Bi}_2\text{S}_3+50\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	12	$(\text{Bi}_{0.50}\text{Sb}_{0.50})_2\text{S}_3$
308	$45\text{Bi}_2\text{S}_3+55\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	27	$(\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_2\text{S}_3$
513	$40\text{Bi}_2\text{S}_3+60\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	13	$(\text{Bi}_{0.40}\text{Sb}_{0.60})_2\text{S}_3$
511	$30\text{Bi}_2\text{S}_3+70\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	14	$(\text{Bi}_{0.30}\text{Sb}_{0.70})_2\text{S}_3$
212	$25\text{Bi}_2\text{S}_3+75\text{Sb}_2\text{S}_3$	550	12	$(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{S}_3$
512	$20\text{Bi}_2\text{S}_3+80\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	14	$(\text{Bi}_{0.20}\text{Sb}_{0.80})_2\text{S}_3$
307	$15\text{Bi}_2\text{S}_3+85\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	8	$(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{S}_3$
516	$10\text{Bi}_2\text{S}_3+90\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	26	$(\text{Bi}_{0.10}\text{Sb}_{0.90})_2\text{S}_3$
315	$5\text{Bi}_2\text{S}_3+95\text{Sb}_2\text{S}_3$	500	16	$(\text{Bi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95})_2\text{S}_3$
129	Sb_2S_3	600	10	Estibnita

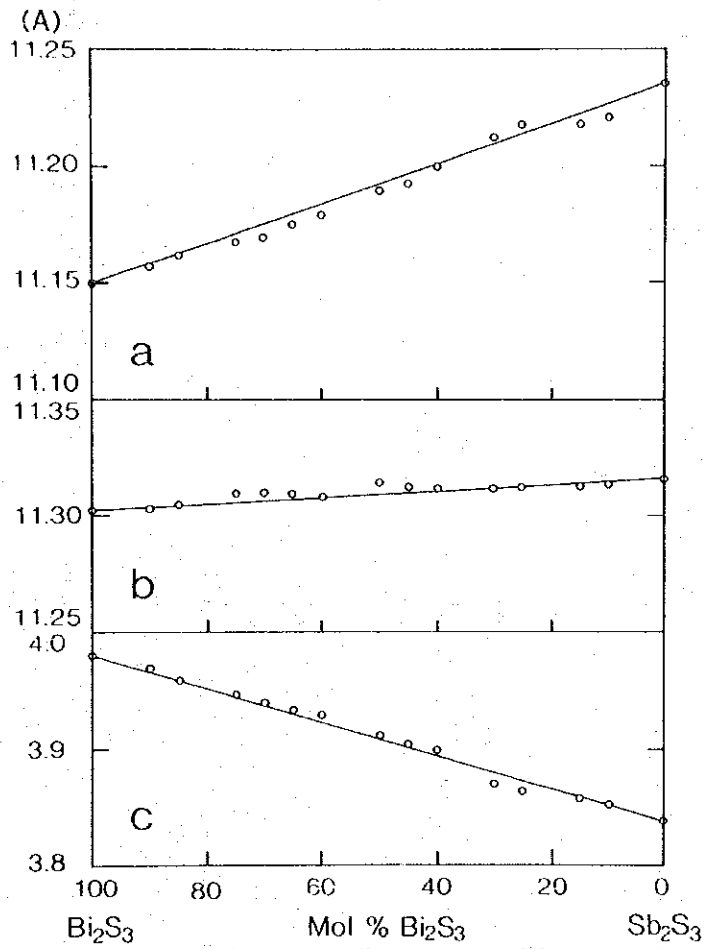


Fig. 3. Relationships between cell parameters and the composition of the $(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3$ solid solution.

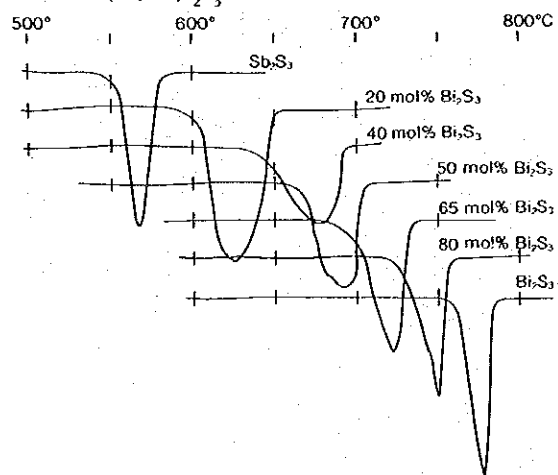


Fig. 4. Variation in DTA curves of the $(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3$ solid solutions.

Table 2. X-ray powder diffraction data for $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{S}_3$
 $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{S}_3$ solid solution

No	l	h	k	l	d(obs)	d(calc)
1	1.6	1	1	0	7.9247	7.9462
2	17.4	0	2	0	5.6471	5.6543
3	10.8	2	0	0	5.5840	5.5841
4	25.0	1	2	0	5.0418	5.0446
5	9.6	2	1	0	5.0087	5.0069
6	42.8	2	2	0	3.9733	3.9731
7	37.9	1	0	1	3.7223	3.7219
8	47.3	1	3	0	3.5703	3.5716
9	100.0	3	1	0	3.5367	3.5360
10	33.9	0	2	1	3.2357	3.2368
11	13.8	2	3	0	3.1220	3.1243
12	59.2	1	2	1	3.1074	3.1088
13	84.3	2	1	1	3.0976	3.1000
14	78.9	2	2	1	2.7999	2.8003
15	53.6	3	0	1	2.7080	2.7084
16	38.2	3	1	1	2.6323	2.6339
17	43.7	2	4	0	2.5206	2.5223
18	20.4	4	2	0	2.5027	2.5035
19	23.0	2	3	1	2.4487	2.4498
20	24.8	0	4	1	2.2977	2.2985
21	44.2	1	4	1	2.2508	2.2513
22	6.3	4	3	0	2.2426	2.2436
23	23.3	4	1	1	2.2339	2.2346
24	3.6	3	3	1	2.1992	2.1995
25	9.2	5	1	0	2.1905	2.1913
26	9.6	2	4	1	2.1246	2.1255
27	28.9	4	2	1	2.1139	2.1142
28	11.1	2	5	0	2.0955	2.0963
29	18.9	5	2	0	2.0765	2.0774
30	8.6	4	4	0	1.9864	1.9866
31	54.5	0	0	2	1.9732	1.9738
32	2.1	3	4	1	1.9554	1.9557
33	51.5	4	3	1	1.9502	1.9506
34	41.5	5	0	1	1.9440	1.9440
35	20.1	1	5	1	1.9322	1.9328
36	12.2	0	6	0	1.8845	1.8848
37	17.1	6	0	0	1.8616	1.8614
38	13.5	2	5	1	1.8512	1.8514
39	19.5	6	1	0	1.8373	1.8366
40	1.8	2	6	0	1.7857	1.7858
41	24.8	2	2	2	1.7676	1.7677
42	7.0	5	4	0	1.7523	1.7526
43	20.7	3	5	1	1.7356	1.7360
44	36.6	5	3	1	1.7278	1.7278
45	39.1	3	1	2	1.7234	1.7235
46	15.7	0	6	1	1.7006	1.7008
47	8.3	1	6	1	1.6815	1.6815
48	6.6	2	3	2	1.6684	1.6687
49	11.7	6	1	1	1.6659	1.6652
50	4.7	4	1	2	1.5954	1.5956
51	27.3	6	4	0	1.5545	1.5547
52	11.1	4	2	2	1.5502	1.5500
53	4.8	3	6	1	1.5474	1.5470
54	17.2	7	2	0	1.5357	1.5355
55	23.2	1	7	1	1.4823	1.4819
56	3.7	6	4	1	1.4468	1.4465
57	6.3	2	7	1	1.4445	1.4443
58	4.0	5	6	0	1.4406	1.4405
59	13.0	2	5	2	1.4374	1.4370
60	30.8	7	2	1	1.4310	1.4310
61	7.2	4	4	2	1.4003	1.4002
62	7.0	4	7	0	1.3983	1.3983
63	11.5	3	5	2	1.3810	1.3810
64	19.9	5	3	2	1.3768	1.3769
65	11.5	0	6	2	1.3634	1.3631

Cell parameters
a=11.1681(7), b=11.3085(7), c= 3.9476(3) Å

Table 3. X-ray powder diffraction data for $(\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_2\text{S}_3$

$(\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_2\text{S}_3$ solid solution

No	l	h	k	i	d(obs)	d(calc)
1	3.5	1	1	0	7.9604	7.9606
2	17.4	0	2	0	5.6555	5.6553
3	7.6	2	0	0	5.6023	5.6031
4	25.8	2	2	0	3.9816	3.9803
5	33.5	1	0	1	3.6733	3.6708
6	34.8	1	3	0	3.5732	3.5734
7	77.7	3	1	0	3.5472	3.5470
8	42.7	1	1	1	3.4924	3.4915
9	16.0	0	2	1	3.2032	3.2023
10	13.2	3	2	0	3.1182	3.1168
11	100.0	2	1	1	3.0742	3.0726
12	82.3	2	2	1	2.7814	2.7802
13	4.8	4	1	0	2.7190	2.7194
14	56.0	3	0	1	2.6938	2.6927
15	2.6	3	3	0	2.6543	2.6535
16	33.2	3	1	1	2.6198	2.6195
17	26.5	2	4	0	2.5250	2.5244
18	17.5	4	2	0	2.5101	2.5104
19	17.6	2	3	1	2.4367	2.4364
20	16.4	0	4	1	2.2868	2.2862
21	3.2	3	4	0	2.2543	2.2545
22	5.1	4	3	0	2.2487	2.2487
23	22.3	1	4	1	2.2403	2.2401
24	20.3	4	1	1	2.2278	2.2278
25	6.3	5	1	0	2.1981	2.1985
26	3.1	3	3	1	2.1916	2.1912
27	2.5	2	4	1	2.1169	2.1168
28	21.8	4	2	1	2.1088	2.1085
29	10.2	2	5	0	2.0974	2.0976
30	14.0	5	2	0	2.0835	2.0836
31	6.9	4	4	0	1.9899	1.9901
32	42.2	4	3	1	1.9459	1.9462
33	70.9	5	0	1	1.9423	1.9414
34	4.0	3	5	0	1.9352	1.9350
35	20.5	5	3	0	1.9263	1.9265
36	5.2	5	1	1	1.9131	1.9134
37	5.4	0	6	0	1.8848	1.8851
38	14.0	6	0	0	1.8674	1.8677
39	1.6	1	6	0	1.8590	1.8590
40	4.6	2	5	1	1.8458	1.8458
41	13.1	6	1	0	1.8424	1.8427
42	6.5	5	2	1	1.8372	1.8362
43	7.2	6	2	0	1.7733	1.7735
44	4.3	5	4	0	1.7564	1.7564
45	13.4	3	5	1	1.7319	1.7320
46	8.8	5	3	1	1.7260	1.7260
47	14.7	0	6	1	1.6959	1.6960
48	3.8	3	6	0	1.6829	1.6829
49	2.4	1	6	1	1.6765	1.6769
50	5.5	6	1	1	1.6646	1.6650
51	5.3	3	2	2	1.6486	1.6486
52	3.3	6	4	0	1.5585	1.5584
53	30.8	7	2	0	1.5401	1.5404
54	10.8	6	3	1	1.5367	1.5370
55	4.0	3	7	0	1.4828	1.4830
56	4.2	1	7	1	1.4791	1.4789
57	4.0	3	4	2	1.4709	1.4716
58	4.0	5	1	2	1.4560	1.4557
59	2.5	6	4	1	1.4466	1.4464
60	5.2	5	6	0	1.4425	1.4426
61	18.4	7	2	1	1.4319	1.4319
62	9.0	5	2	2	1.4211	1.4208
63	6.9	4	7	0	1.4003	1.3997
64	7.5	8	1	0	1.3902	1.3901
65	13.5	5	3	2	1.3680	1.3679
66	10.7	0	6	2	1.3526	1.3528

Cell parameters

a=11.2061(6), b=11.3105(7), c=3.8851(4) Å

Table 4. Summary of cell parameters in the (Bi, Sb)₂S₃ solid solutions

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Bi ₂ S ₃	11.1491 (6)	11.3024 (7)	3.9812 (2)
mol%Bi ₂ S ₃			
90	11.1572 (6)	11.3035 (6)	3.9698 (2)
85	11.1615 (8)	11.3049 (9)	3.9617 (3)
75	11.1681 (7)	11.3085 (7)	3.9476 (3)
70	11.1702 (5)	11.3089 (5)	3.9409 (5)
65	11.1759 (5)	11.3077 (5)	3.9340 (6)
60	11.1792 (8)	11.3059 (8)	3.9294 (3)
50	11.1902 (6)	11.3141 (9)	3.9134 (9)
45	11.1918 (9)	11.3111 (9)	3.9049 (7)
40	11.1995 (8)	11.3103 (8)	3.8956 (7)
30	11.2061 (6)	11.3105 (7)	3.8851 (4)
20	11.2127 (6)	11.3101 (7)	3.8629 (3)
15	11.2176 (7)	11.3098 (6)	3.8586 (6)
10	11.2196 (7)	11.3097 (8)	3.8525 (4)
Sb ₂ S ₃	11.2337 (7)	11.3123 (7)	3.8387 (3)

Table 5. Summary of temperatures on solidus and liquidus of the (Bi, Sb)₂S₃ solid solutions

Composition mol % Bi ₂ S ₃	Temperature	
	Solidus	Liquidus
100	-	764
95	752	769
90	743	763
85	737	757
80	729	752
75	713	739
70	709	733
65	700	726
60	692	717
55	679	709
50	669	699
45	657	691
40	644	680
30	623	657
25	610	640
20	604	627
15	584	614
10	571	601
5	566	589
0	-	554

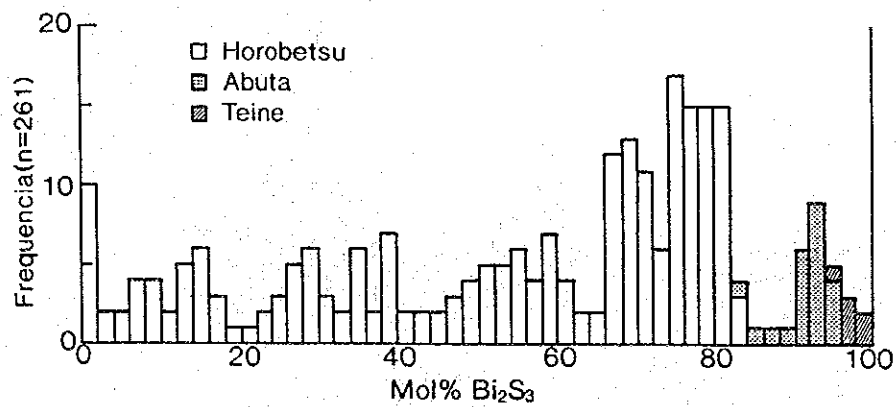
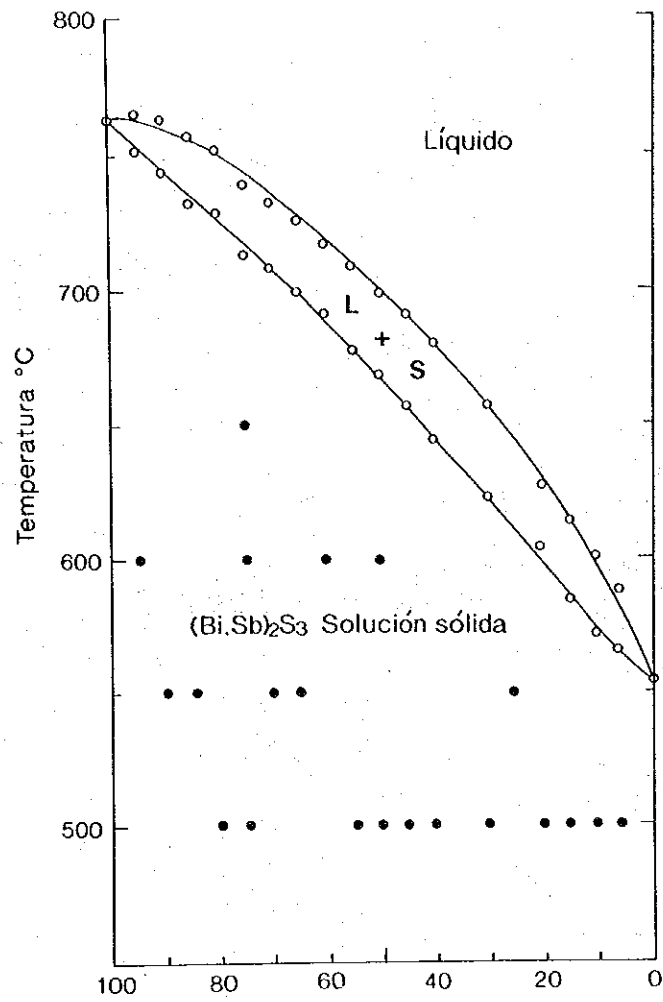


Fig. 6. Compositional range of natural bismuthinite-stibnite from the Horobetsu, Abuta and Teine mines, Japan.

$(\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35})_2\text{S}_3$, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{S}_3$, $(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})_2\text{S}_3$, $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{S}_3$ and Sb_2S_3 are shown as examples in Fig. 4. As shown in the figure each DTA curve indicates a remarkably endothermic reaction to suggest a melting of Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and their solid solutions. From these DTA data, the solidus and liquidus temperatures of the $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$ solid solution were obtained as given in Table 5.

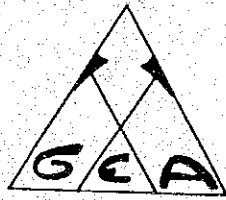
Using the data of heating (run) experiments, X-ray powder data (cell parameters), and DTA, the phase diagram of the Bi_2S_3 - Sb_2S_3 system were obtained as shown in Fig. 5. Although the phase boundaries in the diagram were determined principally by the DTA data, more run experiments are necessary. We are now doing the run works as much as possible, especially in the low temperature range below 400°C by using the method of the hydrothermal synthesis.

The composition range of natural bismuthinite, stibnite and their solid solutions from the Horobetsu, Abuta and Teine mines, Hokkaido, Japan are shown in Fig. 6 (Sugaki *et al.*, 1988). From these compositional data in the figure, it is found that the complete solid solution is formed naturally. This fact is in good accordance with the experimental data reported above.

References

- Kitakaze, A. (1992): Guinier film reading and calculation system. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, JICA, No. 2, 47-72.
- Kullerud, G. (1971): Experimental techniques in dry sulfide research. In *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, ed. G. C. Ulmer, Springer, New York, 288-315.
- Scott, S. D. (1974): Experimental methods in sulfide synthesis. In *Sulfide Mineralogy*, ed. P. H. Ribbe, Miner. Soc. Am. Short Course Notes, 1, S 1-38.
- Springer, G. & LaFlammo, J. H. G. (1971): The System Bi_2S_3 - Sb_2S_3 . *Can. Miner.*, 10, 834-853.
- Sugaki, A. (1991): Differential thermal analysis. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, No. 1, JICA, 33-60.
- Sugaki, A. (1992): Synthetic method of sulfide minerals. - Evacuated glass-tube method. In *Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences*, ed. A. Sugaki, No. 2, JICA, 73-105.
- Sugaki, A. & Shima, H. (1965): Synthetic sulfide minerals (I). *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.*, 15, 15-36.
- Sugaki, A. & Shima, H. (1966): Phase equilibrium study on the Bi_2S_3 - Sb_2S_3 system. *Annual Meet. Miner. Soc. Japan, Abstr.* p 2.
- Sugaki, A., Shima, H. & Kitakaze, A. (1988): Chemical composition and growth zoning texture of luzonite-famatinite and stibnite-bismuthinite series minerals. In *Ore Microscope and Ore Textures*, ed. A. Sugaki, Terra Scientific Pub. Co. Tokyo, 289-305 (in Japanese).

Esta publicación
se terminó de imprimir
en los talleres de
EDITORA ANIBAL PINTO S.A.,
Maipú 769, Concepción,
Chile.



EDITORIA ANÍBAL PINTO S.A. Maipú 769, Concepción, Chile

