

Botriógeno ($\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de la mina Santa Elena, provincia de San Juan, Argentina.

Lorenzo Francisco ARISTARAIN

Museo Argentino de Ciencias Naturales «Bernardino Rivadavia», Av. A. Gallardo 470, 1405 Buenos Aires, Argentina.

Abstract: Botryogen ($\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) from Santa Elena mine, San Juan Province, Argentina. Idiomorphic crystals of botryogen from Santa Elena mine, Calingasta, San Juan province, Argentina were studied. Botryogen ($\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) is monoclinic, Prismatic class ($2/m$), space group $P 2_1/n$, $a = 10.481(1)$, $b = 17.828(1)$, $c = 7.125(1)$ Å, $\beta = 100^\circ 15' (10)$, $a:b:c = 0.5879:1:0.3997$, cell volume 1310.10 Å³, $z = 4$. Translucent crystals, transparent in small fragments, red orange color, streak pinkish yellow, vitreous luster, short prismatic crystals elongated along c , measuring till $\frac{1}{2}$ cm. The predominant forms are a {100}, b {010}, m {110}, l {120}, d {101}, o { $\bar{1}01$ }, p {011} and n { $\bar{1}11$ }. The strongest peaks in the X-ray powder diagram are in Å: 8.88 (100), 4.076 (46), 5.121 (38), 6.301 (31), 3.752 (27), 3.012 (25), 2.741 (23), 3.191 (22), 3.509 (20). Botryogen is biaxial (+), $\alpha = 1.522(1)$, $\beta = 1.530(1)$, $\gamma = 1.581(1)$, Na light, $2V = 40^\circ$, $X = b$, $Z \wedge c = 10^\circ$, pleochroism $X =$ yellowish white, $Y =$ pale yellow, $Z =$ reddish yellow, $r > v$ strong, cleavages {010} perfect and {110} good, fragile, hardness 2 1/2, density 2.132 (meas.) and 2.106 (calc.) g/cm³.

Key words: Mineralogy, botryogen, sulfate, San Juan, Argentina.

El mineral estudiado fue obtenido de la mina Santa Elena, que se encuentra en el departamento de Calingasta, provincia de San Juan, Argentina, a 1400 metros s.n.m. aproximadamente, en la parte occidental de la Precordillera. La mina se ubica en el flanco norte de la quebrada Alcaparrosa, frente al km 128 de la Ruta Nacional N° 20, a unos 8 km al norte de la localidad de Calingasta.

Se trata de un depósito mesotermal relacionado con una intrusión porfírica (riodocita) cuya edad es pérmica inferior.

Los especímenes fueron recogidos en el rajo de explotación a cielo abierto de la veta 1, en el sector conocido como La Alcaparrosa, en la zona de oxidación del cuerpo de mena que se aloja en la parte de la fractura que tiene rumbo N 80° 0, que buza 60° S, y cuya potencia varía entre 4,5 y 6,5 metros (Angelelli & Trelles, 1938; Meisse & Maidana, 1983).

La veta se compone principalmente por pirita, arsenopirita, blenda, calcopirita, galena, cuarzo, carbonatos, etc.; a ellos se agregan minerales supergénicos y de la zona de oxidación cuya lista puede consultarse en Angelelli & Trelles (1938), Meisse & Maidana, (1983), Angelelli *et al.* (1983),

Brodtkorb & Gay (1994) y Aristarain (1994 y 1999).

El botriógeno presenta la característica coloración roja anaranjada que lo destaca del resto de los minerales asociados con él.

ANTECEDENTES

Según Palache *et al.* (1957) el compuesto $\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue conocido por Berzelius (1815) quien utilizó para denominarlo la expresión Rother Eisen-Vitriol (vitriolo de hierro rojo); también era conocido con el nombre sulfato de hierro rojo.

En 1928 Haidenger designó botriógeno al mineral de esa composición encontrado en estalactitas y agregados masivos de la localidad de Falun, Suecia, por el aspecto característico que tiene de racimo de uvas.

Debido a que las primeras descripciones del mineral eran incompletas no fue reconocido en nuevos hallazgos y se le dieron diversos nombres, entre otros neoplasa (Palche *et al.*, 1957), quetenita (Frenzel, 1890), rubrita (Darapsky, 1890), kubeita (Darapsky, 1898), palacheita (Eakle, 1903 a y b) e idrizita (Schrauf, 1891) aun-

Tabla 1. Propiedades ópticas del botriógeno. 1. Quetena, Chile. 2. Chile. 3. Mina Santa Elena, Calingasta, provincia de San Juan, Argentina.

		Larsen & Berman (1934)	Bandy (1938)	Este estudio
		1	2	3
Sistema		monoclínico	monoclínico	monoclínico
Indices	α	1,522	1,523	1,522 (1)
	β	1,529	1,530	1,530 (1)
	γ	1,577	1,582	1,581 (1)
Signo óptico		+	+	+
Birrefringencia		0,055	0,059	0,059
	$2V$	41°	42°	40°
Orientación	X	b	b	b
	$Z \wedge c$	-12°	12°	10°
	Y			
Pleocroismo	X	amarillo brillante	incolore a pardo claro	blanco amarillento
	Y	rojo pálido	pardo canela	amarillo pálido
	Z	rojo naranja intenso	amarillo oro	amarillo rojizo
Dispersión		$r > v$ fuerte	$r > v$ fuerte	$r > v$ fuerte

Tabla 2. Datos de la celda unitaria del zincobotriógeno y del botriógeno. 1. Rammelsberg, Alemania; MgO 1,6% y ZnO 7,7%. 2. Depósito de Pb y Zn en el borde N de Tsadam Basin, MgO 2,5% y ZnO 11,75%. 3. Quetena, Chile. 4. Mina Santa Elena, Calingasta, provincia de San Juan, Argentina; densidad calculada con la fórmula teórica. * Calculado con los datos del autor. ** Tomado de Sússe (1968).

	Zincobotriógeno		Botriógeno	
	Zemann (1961)	Tu-Chih <i>et al.</i> (1964)	Cesbron (1964)	Este estudio
	1	2	3	4
Sistema	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$a \text{ \AA}$	10,51(2)	10,488	10,47 (2)	10,481 (1)
$b \text{ \AA}$	17,85(3)	17,819	17,83 (3)	17,828 (1)
$c \text{ \AA}$	7,14(2)	7,185	7,11 (2)	7,125 (1)
β	100° 00' (15)	100° 50'	100° 20'	100° 15' (10)
Vol. celda \AA^3	1319,14*	1318,84*	1305,77*	1310,10
Densidad g/cm^3				
medida	2,19	2,201	-	2,132
calculada	2,235**	-	2,113*	2,106
Z	4	4	4	4
$a : b : c$	0,5888: 1: 0,4000*	0,5886: 1: 0,4032*	0,5893: 1: 0,3996*	0,5879: 1: 0,3997

que este último término podría referirse al análogo con aluminio del botriógeno por su alto contenido en ese elemento (Palache *et al.*, 1957); para la referencias antiguas consultar el trabajo de los últimos autores citados.

Los primeros estudios semidetallados se debieron a Eakle (1903 a), quien indicó el carácter monoclínico, Larsen & Berman (1934) y Bandy (1938); estos autores efectuaron investigaciones cristalográficas y ópticas que luego fueron reproducidas por el mismo Bandy (1938) y por Palache *et al.* (1957).

Berman y Bandy (en Bandy, 1938) determinaron una nueva tabla de ángulos que ratificó la

simetría monoclínica del botriógeno pero lo orientaron rotándolo 180° según el eje c , con lo cual la forma {001} de Eakle se transformó en $\{\bar{1}01\}$; los nuevos símbolos de las formas fueron calculados por Palache (Bandy, 1938).

El botriógeno es un mineral secundario común y abundante que aparece en la zona de oxidación de depósitos de sulfuros. Se lo ha encontrado en Chuquicamata, Alcaparrosa y Quetena (quetenita) de Chile donde aparece asociado con copiapita, pickeringita, amarantita, hohmannita y parabutlerita.

También se lo citó para la mina de cobre de Falum, Suecia; la región de Madeni Zakh, Irán;

las minas Redington, Knoxville, Palisades cerca de Calistoga, California, Cornwall, Lebanon County, Pennsylvania (las tres últimas de USA), y en Paracutín, México.

En la Argentina, como se dijo en la introducción, se lo encontró en la mina Santa Elena, sector La Alcaparrosa, Calingasta, provincia de San Juan.

Zemann (1961) presentó un mineral similar al botriógeno de la mina Rammelsberg, cerca de Goslar, Alemania, en el cual el magnesio (1,6% MgO) es substituido esencialmente por cinc (7,7% ZnO), mientras que los otros componentes mantienen valores semejantes, pero este autor no le dio un nombre diferente como hubiera correspondido a una nueva especie.

Tu-Chih *et al.* (1964) describieron otro mineral análogo al anterior, encontrado en un depósito de plomo y cinc ubicado en el borde norte de la cuenca Tsadam, que contiene 11,75% ZnO y 2,50% MgO y lo denominaron zincobotriógeno, pero lo consideraron una variedad del botriógeno, sin embargo Flaischer (1964) y Roberts *et al.* (1974) lo dieron como nuevo mineral.

MODO DE PRESENTACION

El botriógeno de la mina Santa Elena se presenta en agregados radiales o cristales idiomorfos monoclinicos, que corresponden a la clase prismática ($2/m$) y tienen hábito prismático corto elongado según el eje c , alcanzando hasta medio centímetro de longitud. En la zona vertical presenta una estriación característica.

Las formas más comunes son el primer pinacoide a {100}, el segundo pinacoide b {010} y los prismas de tercer orden m {110} y l {120}, todos ellos en la zona paralela al eje de elongación, y están terminados por el pinacoide de segundo orden d {101}, el pinacoide de segundo orden negativo o { $\bar{1}$ 01} que es predominante, el prisma de primer orden p {011} y el prisma de cuarto orden n { $\bar{1}$ 11}.

PROPIEDADES FISICAS Y OPTICAS

Los cristales son translúcidos pero en pequeños fragmentos son transparentes y tienen un llamativo color rojo anaranjado con tonos que varían desde rojo claro amarillento al parduzco; la raya es amarilla rosada y el brillo es vítreo.

El mineral es frágil y presenta clivajes {010} perfecto y {110} bueno; la dureza es $2\frac{1}{2}$ y la densidad medida es $2,132\text{ g/cm}^3$ y la calculada, para la fórmula teórica, es $2,106\text{ g/cm}^3$.

El botriógeno es biáxico positivo, $\alpha=1,522(1)$, $\beta=1,530(1)$, $\gamma=1,581(1)$ medidos con luz de sodio

y el valor del ángulo $2V$ es 40° ; la orientación de los ejes ópticos es $X=b$ y Z forma con c un ángulo de 10° ; la birefringencia es 0,059 y la dispersión $r > v$ fuerte. También presenta pleocroismo con X igual a blanco amarillento, Y es amarillo pálido y Z amarillo rojizo.

En la tabla 1 se indican esas propiedades junto con las señaladas por Larsen & Berman (1934) y por Bandy (1938).

ESTUDIOS CON RAYOS X

El mineral fue estudiado con rayos X con radiación de cobre y filtro de níquel mediante cámaras de polvo y cartas de difracción y por el

Tabla 3. Datos de diagramas de polvo con rayos X (radiación Cu filtro Ni) de botriógeno de la mina Santa Elena, Calingasta, provincia de San Juan, Argentina y Quetena, Chile. 1. Mina Santa Elena, Calingasta, San Juan, Argentina. 2. Quetena, Chile. Ver también Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1967, File card 17-157.

hkl	Este estudio*		Cesbron (1964)	
	d observado	I/I_1	d observado	I/I_1
020-110	8,88	100	8,87	100
011	6,49	5	6,48	10
10 $\bar{1}$	6,301	31	6,29	60
11 $\bar{1}$	5,951	11	5,94	20
02 $\bar{1}$	5,482	12	5,47	20
101	5,353	12	5,34	40
200-111	5,121	38	5,11	60
121	4,581	12	4,57	10
031	4,514	11	4,51	10
220-21 $\bar{1}$	4,451	6	4,44	10
13 $\bar{1}$	4,387	5	4,38	10
22 $\bar{1}$	4,076	46	4,07	40
230	3,871	12	3,86	20
211	3,752	27	3,74	40
221-002	3,509	20	3,50	40
141	3,418	12	3,41	20
30 $\bar{1}$	3,352	18	3,34	40
022	3,252	12	3,24	20
202	3,191	22	3,18	20
032-22 $\bar{2}$	3,012	25	2,998	80
122	2,961	9	2,950	20
132	2,783	18	2,775	20
061	2,741	23	2,730	40
340			2,706	5
202	2,665	12	2,655	10
142-222	2,570	2	2,558	5
261	2,535	6	2,526	10
420	2,467	15	2,456	20

método de cristal único con cámara de precesión usando radiación de molibdeno y filtro de circonio tomando los ejes *a*, *b* y *c* como ejes de precesión para los niveles cero y primero.

En la tabla 2 se indican los valores de la celda unitaria obtenidos en este estudio así como los dados por Cesbron (1964).

También se agrega para comparación la información obtenida por Zemmann (1961) y Tu-Chih *et al.* (1964) para el zincobotriógeno en el cual los átomos de cinc reemplazan en gran parte la posición del magnesio. Los valores de la celda para este mineral son mayores que las del botriógeno debido a que el radio iónico del cinc divalente ($=0,74 \text{ \AA}$) es aproximadamente un 10% mayor que el del ión magnesio ($=0,66 \text{ \AA}$).

Como el peso atómico del cinc ($=65,37$) es mayor que el correspondiente al magnesio ($=24,305$) la densidad del mineral con el primer elemento es algo mayor que el que contiene al segundo. Según un análisis espectroscópico el mineral de la mina Santa Elena contiene pequeñas cantidades de cinc en reemplazo del ión magnesio; en la tabla 4 pueden consultarse dos análisis químicos efectuados con especímenes de esa mina donde se indican valores de 1,90 y 4,00% para el ZnO (Angelelli & Trelles, 1938).

En la tabla 3 se dan los datos del diagrama de polvo del botriógeno de la mina Santa Elena junto con los obtenidos por Cesbron (1964) para el material de Quetena, Chile; las dos series de valores se corresponden satisfactoriamente.

DATOS QUIMICOS

El botriógeno es un sulfato básico hidratado de hierro trivalente y magnesio cuya fórmula es $\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, con el magnesio parcialmente substituido por Zn^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} .

En la tabla 4 se indican siete análisis seleccionados del mineral entre los que se incluyen los dos de la mina Santa Elena (columnas 4 y 5) presentados por Angelelli & Trelles (1938); también se agregan los valores correspondientes a la composición teórica (columna 8).

El mineral es parcialmente soluble en agua y se disuelve en ácido diluido dando a la solución un color amarillo intenso; a la llama se entumece y desprende agua dejando un residuo pardo amarillento.

La estructura del zincobotriógeno fue estudiada por Sússe (1968), utilizando cristales de Rammelsberg, Alemania, quien indicó que es similar a la del botriógeno; también dio nuevos valores de la celda unitaria para el mineral de esa localidad.

En esa estructura un $\text{Fe}^{3+}(1)$ se encuentra en el centro de un octaedro en cuyos vértices existen 4 átomos de oxígeno y 2 hidroxilos; el otro $\text{Fe}^{3+}(2)$ también se encuentra en el centro de un octaedro pero en los vértices hay 2 oxígenos, 2 moléculas de H_2O y 2 hidroxilos. Ambos conjuntos se unen compartiendo los hidroxilos ubicados en vértices opuestos para formar una cadena que se desarrolla en la dirección [001].

Tabla 4. Análisis químicos seleccionados de botriógenos. 1. "Neoplasa" de la mina de cobre de Falun, Suecia, en Palache *et al.* (1957) y en Cesbron (1964). 2. "Palacheita" de la mina Redington, Knoxville, California, USA, en Palache *et al.* (1957) y en Cesbron (1964). 3. Chile en Bandy (1938). 4. Mina Santa Elena, veta 2, Calingasta, San Juan, Argentina, análisis R. A. Chaudet, H_2O por diferencia. 5. Idem. 6. "Quetenita", Chile, análisis Henderson, la suma da 99,58%. 7. Quetena, Chile, análisis Barbelet. 8. $\text{Mg Fe}^{3+} \text{OH} (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Compo- nente	Cleve (1862)	Eakle (1903)	Ungemach (1935)	Angelelli & Trelles (1938)	Angelelli & Trelles (1938)	Bandy (1938)	Cesbron (1964)	Composi- ción teórica
	Peso % 1	Peso % 2	Peso % 3	Peso % 4	Peso % 5	Peso % 6	Peso % 7	Peso % 8
MgO	6,65	9,35	10,21	7,10	6,20	9,40	8,86	9,64
FeO	0,53	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	4,82	-	-	1,90	4,00	-	-	-
Fe_2O_3	18,73	19,51	20,63	20,00	18,00	19,73	20,40	19,28
SO_3	37,64	38,37	38,10	41,00	40,08	38,45	37,33	38,55
H_2O	31,04	32,28	29,47	30,00	31,72	32,00	32,90	32,53
Insoluble	0,27	-	-	-	-	-	-	-
Totales	99,68	99,51	98,41	100,00	100,00	100,18 (99,58)	99,49	100,00

Tabla 5. Espectro de absorción infrarroja de botriógeno de la mina Santa Elena, Calingasta, provincia de San Juan, Argentina. p: pequeño. m: mediano. f: fuerte. ff: muy fuerte. a: ancho.

Número de onda cm^{-1}		Número de onda cm^{-1}	
391	p	1170	p
416	p	1195	m
483	p	1638	ff
534	m	1685	m
596	f	2040	p
642	p	2100	p
701	p	2250	ma
1005	f	3240	ffa
1060	ff	3570	m
1100	ma		

Los átomos de azufre, S(1) y S(2), están en el centro de tetraedros en cuyo vértices se hallan átomos de oxígeno; en el caso de S(1) dos de ellos son compartidos por los octaedros de ambos Fe^{3+} pero el tetraedro del S(2) sólo comparte un oxígeno con el octaedro del $\text{Fe}^{3+}(1)$, completando la cadena indicada.

El Zn también se encuentra en el centro de un octaedro, aislado, en 5 de sus vértices hay moléculas de H_2O y en el sexto un oxígeno que es compartido por el tetraedro del S(1).

A los componentes indicados sólo corresponden 6 moléculas de agua, Süssse (1968) completó la descripción de la estructura indicando una séptima molécula especial de H_2O , que está rodeada por un tetraedro deformado, compuesto por 2 H_2O que corresponden a 2 octaedros de Zn, el oxígeno que comparte el tetraedro del S(1) con el octaedro del Zn y un hidroxilo que unen los octaedros del $\text{Fe}^{3+}(1)$ y del $\text{Fe}^{3+}(2)$.

En la tabla 5 se indican las características del espectro de absorción infrarroja con la indicación del número de onda de cada pico.

Cesbron (1964) presentó las curvas de los análisis térmico ponderal para el mineral de Quetena, Chile, y térmico diferencial para materiales de Quetena y de Knoxville, USA, efectuada hasta 1000°C .

El primero indica una pendiente que se inicia a los 100°C y termina a los 400°C aproximadamente, que corresponde a una pérdida del 32% en peso por deshidratación; a los 560°C se inicia una segunda pendiente que se extiende hasta los 675°C , donde aparece una nueva meseta que se prolonga hasta los 820°C para iniciar una nueva

pendiente que continúa hasta la temperatura final indicada.

El análisis térmico diferencial se caracteriza por la existencia de 3 picos endotérmicos principales que alcanzan valores máximos a los 185°C (muy grande), 725°C (mediano) y 975°C (mediano), el segundo pico presenta un hombro a los 765°C ; también se observa un pequeño pico exotérmico a los 410°C .

BIBLIOGRAFIA

- Angelelli, V. & R. A. Trelles. 1938. Las alubreras de Rodeo y Barreal y los sulfatos de hierro de La Alcaparrosa (prov. de San Juan). Estudio mineralógico. *Bol. Obras Sanitarias de la Nación*, Buenos Aires, 8: 139-158, 9: 264-279 y 10: 380-393.
- Angelelli, V., M. K. de Brodtkorb, C. E. Gordillo & H. D. Gay. 1983. Las especies minerales de la República Argentina. *Publicación Especial, Servicio Minero Nacional, Buenos Aires*, 301 pp.
- Aristarain, L. F. 1994. Comunicación personal en Brodtkorb & Gay 1994.
- Aristarain, L. F. 1999. Butlerita ($\text{Fe OH SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de la mina Santa Elena, provincia de San Juan, Argentina. *Rev. Mus. Argentino Cienc. Nat.* n. s. 1(2): 145-150.
- Bandy, M. C. 1938. Mineralogy of three sulfate deposits of northern Chile. *Am. Mineral.* 23(11): 669-760.
- Brodtkorb, M. K. de & H. D. Gay. 1994. Las especies minerales de la República Argentina. Anexo 1981-1994. *Instituto de Recursos Minerales, Univ. Nac. La Plata, Publ. N° 4*, 110 pp.
- Cesbron, F. 1964. Contribution à la minéralogie des sulfates de fer hydratés. *Bull. Soc. Française Minéral. et Cristall.* 87(2): 125-143.
- Eakle, A. S. 1903 a. Palacheite. *Bull. Dept. Geol. Univ. California*, 3:231-236.
- Eakle, A. S. 1903 b. Note on the identity of Palacheite and Botryogen. *Am. J. Sci.* 16: 379-380.
- Fleischer, M. 1964. New mineral names. *Am. Mineral.* 49:1776-1777.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 1967. File card 17-157.
- Larsen, E. S. & H. Berman. 1934. The microscopic determination of the nonopaque minerals. *Bull. United States Geol. Surv.*, 2nd Ed. 848: 103 y 263.
- Meisse, E. & M. Maidana. 1983. Mina Santa Elena, La Alcaparrosa, provincia de San Juan. *Segundo Congreso Nacional de Geología Económica*, San Juan, Argentina, 2: 551-566.
- Palache, C., H. Berman & C. Frondel. 1957. *The System of Mineralogy, Seventh Edition*. John Wiley and Sons, New York, Volume II second printing, p. 617-618.
- Roberts, W. L., G. R. Rapp & J. Weber. 1974. *Encyclopedia of minerals*. Van Nostrand Reinhold Co., New York, p. 82.
- Süssse, V. P. 1968. Die Kristallstruktur des Botryogens. *Acta Crystallographica*, B 24: 760-767.

- Tu-Chih, K., L. Hsi-Lin, H. Hsien-Te & Y. Shu-Shen. 1964. Zincobotryogen and Zincocopiapite, two new varieties of sulfate minerals. *Ti Chih Hsueh Pao*, 44: 99-101, tomado de *Am. Mineral*, 1964, 49: 1776-1777.
- Ungemach, H. 1935. Sur certains minéraux sulfatés du Chili. *Bull. Soc. Française Minéral. et Cristallogr.* 58: 97.
- Zemann, J. 1961. Ueber den Botryogen von Rammelsberg. *Fortschr. Mineral. Kristallogr. und Petrogr.* 39(1): 84.

Recibido 15-XI-1998:
Aceptado 29-X-1999: