

ANALES
DE LA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
Vol. 5 — 1956

SUMARIO

	Pág.
FRANK W. PUTNAM:	
Estudios bioquímicos sobre la reproducción bacteriana de los virus	3
Q. I. JUAN C. GOÑI:	
Estudio de una asociación: anhidrita-selenita-laumontita .	21
A. G. AMIT:	
Estudio de fibras de algodón por difracción de rayos X .	43
A. G. AMIT:	
Determinación del grupo espacial del p-p'-dibromo-difenil-sulfóxido	50
<i>Tesis de Doctorado.</i>	
JOSÉ DELFINO LEMA:	
Investigación microquímica de los iones hierro, aluminio, cromo, zinc, níquel, cobalto, manganeso. Sistemática para su reconocimiento individual	53
MARÍA ISABEL ARDAO:	
Investigación de la composición química de la gonileptidina	101

ESTUDIO DE UNA ASOCIACION: ANHIDRITA-SELENITA-LAUMONTITA

Q. I. JUAN C. GOÑI *

INTRODUCCION.

LA MINERALIZACION.

- A) Anhidrita.
- B) Laumontita.
- C) Selenita.
- D) Calcедonia. Ópalo.

PARAGENESIS Y CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.

INTRODUCCION

En los testigos de la perforación N^o 502, que realiza el Instituto Geológico del Uruguay, en la localidad de Puerto Gómez (Dpto. de Treinta y Tres), hemos encontrado una mineralización muy abundante de anhidrita-laumontita y en menor abundancia selenita-calcita, que ocurren como relleno de poros o tapizando fisuras existentes en la roca.

Esta roca —cuya constitución detallada será motivo de estudios posteriores— corresponde a una extrusiva básica, microgranuda, presentándose macroscópicamente de un color gris oscuro en parte rojizo, no distinguiéndose a simple vista o con la ayuda de la lupa ningún mineral constituyente. A textura amigdalóidea con cavidades pequeñas (producidas por la expansión o escape de gases durante la con-

* Jefe de Sección del Instituto de Química de la Facultad de Química y Farmacia.

solidación) de aproximadamente 0,5 cms., de forma variada —esféricas, elípticas, tubulares— en parte pasando a una estructura celular. Johannsen (1950).

Los testigos de las profundidades (macrofotografía N^o 1), metros: 249-250; 282-283; 287-288; 288-289; 300-301; 443-444; 858-859; 896-897; 922-923, presentan sus poros o vacuolas, rellenos con minerales neoformados y caracterizados por la paragénesis anotada.

Microscópicamente esta roca volcánica se revela constituida por una plagioclasa básica de 67 % An ($Ab_{50}An_{50}$ a $Ab_{30}An_{70}$) y correspondiendo su basicidad a una labradorita; augita normal y celadonita. Raros cristales de peridoto olivina y formas globulosas amigdaloides de cristobalita completan la constitución de esta lava. La plagioclasa está casi totalmente destruida por corrosión, con posterior neogénesis, albitización y ceolitización (analcima?).

Esta paragénesis mineral indica claramente que simultáneamente y/o posteriormente a la formación de la roca ocurrieron fenómenos de neumatólisis, participación de gases a alta temperatura (cristobalita), de vapor de agua (celadonita), de vapores encerrando metales alcalinos (albitización), etc.

Dejamos para futuros trabajos, el estudio sistemático de los fenómenos ocurridos mediante una microscopia meticulosa del sondeo.

En una primera aproximación y sin abrir un juicio definitivo, esta efusiva pertenecería a un quimismo gabroide, con fenómenos posteriores que no hemos encontrado —en las láminas por nosotros estudiadas— en las llamadas “Efusivas de Serra Geral”.

Es probable que la formación de cristobalita haya ocurrido muy por debajo de su temperatura real de formación $1470^{\circ}\text{C} \pm 10$ como consecuencia de acciones catalíticas de diversos metales sobre el vidrio silíceo o cuarzo preexistente.

Letort (1950) cita las experiencias de Cole (1935) y otros, utilizando el silicato de sodio como mineralizador de la transformación cuarzo-cristobalita. Véase también Sosman (1927).

LA MINERALIZACION

A) Anhidrita (CaSO_4).

Aparece en cristales bien formados, hasta de 5 cms. de longitud (véase macrofotografía N^o 2), de un color celeste pálido en la mayoría de las muestras, aunque puede encontrarse excepcionalmente

incoloro, con brillo vítreo a perlado y presentando perfectos planos pinacoidales de clivajes a ángulo recto (100) (010) y (001), originando una apariencia "seudo cúbica". Dureza Mohs = 3 — 3,5.

Hemos efectuado el estudio óptico mediante el método de Fedoroff utilizando la platina UT5 de Leitz.

El esquema N^o 1 muestra la disposición de la elipsoide óptica, siendo el plano de los ejes ópticos paralelo a (010), con emergencia de n_g como bisectriz aguda. Los cristales de exfoliación están alargados según n_p (elongación de signo negativo). El ángulo $2V$ es de $39^{\circ}5$ como promedio de cinco determinaciones efectuadas en luz monocromática de sodio. Extinción recta con:

$$n_g = a ; n_m = b ; n_p = c .$$

Los índices de refracción determinados por el método de Becke son los siguientes:

$$n_g = 1,616 ; n_m = 1,576 ; n_p = 1,571 ,$$

lo que conduce a una birrefringencia máxima de:

$$\Delta = 0,045 .$$

La mayoría de los cristales obtenidos por clivaje, se sitúan en el plano $n_g - n_p$, en donde pudimos determinar el retardo máximo, obteniendo valores coincidentes de birrefringencia con aquellos determinados por medida directa a partir de los índices de refracción. Estas caras (010) son únicamente distinguibles de las (100) por el signo de la elongación.

En láminas delgadas talladas en este mineral, de $e = 0.02$ mm., hemos notado la aparición de maclas (microfotografía N^{os.} 1 y 2) según (101).

Las curvas de análisis térmico diferencial no evidenciaron fenómeno energético alguno comprobando que la anhidrita no presenta una transformación parcial a yeso por hidratación.

Igualmente, al someterla a una elevación de temperatura progresiva bajo el microscopio hasta 1000°C , se observó únicamente una pérdida de transparencia hacia 800°C coloreándose en marrón pálido con una ligera acentuación del clivaje según (010) (microfotografía N^o 3).

El análisis químico cuantitativo dió los siguientes valores:

Analista: Q. I. J. J. Zunino (promedio de dos determinaciones)

SO ₃	57,35 %
CaO	40,57 "
R ₂ O ₃	1,33 "
H ₂ O (900° C)	0,81 "
	100,06 %

Observemos que la composición teórica de esta especie es: CaO — 41,19%; SO₃ — 58,81 %, existiendo análisis que incluyen Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, etc. El 1,33 % dosificado como R₂O₃ proviene probablemente de contaminación con la roca.

Es de hacer notar que el análisis espectrográfico cualitativo de emisión * fuera de los elementos fundamentales, puso en evidencia solamente vestigios de Aluminio y Bario.

B) Laumontita (CaAl₂Si₄O₁₂·4H₂O).

Íntimamente asociada al mineral antes descrito, ocurre esta **ceolita cálcica**, presentándose en agregados y haces de fibras de color blanco lechoso a brillo perlado, más raramente rosáceo, alcanzando un tamaño hasta de 4-5 cms. de longitud.

Ocasionalmente se la encuentra en forma de un agregado de pequeño tamaño, sin forma aparente, como relleno de amígdalas.

Como es característico de esta especie, muchos cristales por parcial deshidratación natural (pérdida del 1 al 2 % del agua higroscópica), se enturbian y se desmenuzan fácilmente, pudiéndose observar al partir un testigo, vacuolas llenas con esta ceolita, que se “desmonan” al menor rozamiento.

En la mayoría de los rellenos amigdaloides, se encuentra este mineral formando una corona alrededor del núcleo constituido por anhidrita.

* Efectuado en los laboratorios de la U. T. E. por el Químico Espectrografista R. E. Lagarmilla.

Ópticamente hemos medido sus propiedades coincidentes, en general, con las anotadas en la bibliografía. Las enumeraremos dado que no existe una concordancia total en los valores suministrados por los diferentes autores. Véase proyección estereográfica N° 1.

El esquema N° 2, está construido en base a estas constantes:

Extinción oblicua: $n_g \wedge c = 17^\circ - 18^\circ$, a elongación positiva.

Signo óptico negativo, con n_p en la bisectriz aguda del ángulo de 50° (luz de sodio) que forman los ejes ópticos entre sí. (Fedoroff.)

Los índices de refracción (Becke) son:

$$n_g = 1,522 ; n_m = 1,520 ; n_p = 1,515$$

con una birrefringencia máxima:

$$\Delta = 0,007$$

El ángulo que forman los clivajes, en la sección $n_g - n_p$, es de 72° aproximándose el valor de 75° que forma (001) con (110).

En la cara de emergencia de la bisectriz aguda se observa, además, el clivaje perfecto según (010).

La densidad:

$$D_{16^\circ/4^\circ} = 2,22$$

La curva de análisis térmico diferencial evidencia un primer escalón hacia 147° para formar un endo bien determinado con un mínimo a 290° . Finalmente, ocurre un brusco fenómeno exotérmico por encima de los 1000°C (hacia $1070-1100^\circ \text{C}$). Observando la masa luego de su enfriamiento notamos que el mineral había sufrido una fuerte contracción que es observable en la macrofotografía N° 3, por oposición al Al_2O_3 situado al lado y usado como sustancia inerte en las experiencias de A. T. D. Además, sufrió un cambio en la coloración y la textura. De un color blanco lechoso primario pasó a rosáceo con brillo graso, tomando al mismo tiempo un aspecto vítreo, rompiéndose con fractura concooidal a irregular determinando trozos a bordes angulosos, con un índice de refracción: $n_{\text{Na}} = 1,523$.

Al hacer las láminas delgadas ($e = 0,01 - 0,02 \text{ mm.}$) aparece con una estructura que es función de la velocidad de enfriamiento. Cuando sometemos la laumontita durante 10 a 12 horas a temperaturas alrededor de los 1100°C y luego enfriamos bruscamente, obtenemos

una estructura homogénea y ópticamente monorrefringente (inserción de tinta sensible); si dejamos enfriar lentamente se observa la formación de una estructura brechoide formada por fragmentos más o menos angulosos isótropos en una matriz microcristalizada ligeramente birrefringente (microfotografía N° 4). Como consecuencia es probable que el exo que se forma a 1000°-1100° sea debido a una fusión-recristalización de la laumontita resultando un vidrio totalmente isótropo.

COMPOSICION QUIMICA

Analista: Q. I. J. J. Zunino

SiO ₂	51,40 %
Al ₂ O ₃	21,76 "
Fe ₂ O ₃	—
CaO	11,98 %
H ₂ O (900° C)	15,03 "
Na ₂ O	0,31 "
K ₂ O	0,13 "
	<hr/>
	100,61 %

La composición teórica de este mineral, según Hintze (1897) es:

SiO ₂	51,07 %
Al ₂ O ₃	21,72 "
CaO	11,90 "
H ₂ O	15,31 "

pudiendo contener, además: K₂O = 2,2 ; Na₂O = 0,90, etc. (véase los otros análisis, citados en dicha bibliografía).

C) Selenita (CaSO₄.2H₂O).

En las profundidades 288-289, 443-444 mts., hemos observado la asociación de este sulfato con la anhidrita. La mineralización yesífera no solamente ha alcanzado los niveles notados e inferiores, sino que se han concentrado en "espejos" de espesor variable en las rocas areniscas superiores y es así que la hemos hallado en testigos de 240-250 mts.

Se presenta perfectamente incoloro y transparente formando láminas de apariencia vítrea. Es interesante señalar que al ejecutar las láminas delgadas el mineral sufrió una parcial deshidratación con enmascaramiento casi total de las propiedades, especialmente las ópticas. Ya Lacroix (1898, 1910) había descrito este fenómeno claramente.

Hemos provocado bajo el microscopio (microhorno), una elevación de temperatura gradual, observando hacia los 80-90° C un oscurecimiento muy rápido de la lámina cristalina en estudio (formación de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) manteniéndose esta total opacidad hasta los 1050° C alcanzados.

El A. T. D. confirma estas observaciones ópticas, observándose un fuerte fenómeno endotérmico a temperaturas bajas desdoblado a 165° y 180°, para inmediatamente producir un exo menos neto a 360°. Los datos que se encuentran en la escasa bibliografía sobre esta dinámica de deshidratación, West-Sutton (1954), Weiser-Milligan-Ekholm (1936), indican temperaturas de 180°, 215° y 360° para las transformaciones por nosotros anotadas. Es de hacer notar que los primeros autores mencionados trabajan, con una velocidad de calentamiento de 15°/m, mientras que nosotros operamos con 9,7°/m, influyendo en nuestro caso, en una precisión relativa mayor de las temperaturas de los puntos de transformación.

De acuerdo a nuestras medidas el sulfato de calcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) se forma a 165° con pérdida de 1 ½ mol. de H_2O , transformándose a 180° C en γCaSO_4 anhidro ("anhidrita soluble"), que posteriormente, a los 360° C, forma βCaSO_4 (anhidrita). Fuera de nuestro rango de medida ocurre a 1225° C, el pasaje βCaSO_4 a αCaSO_4 , para finalmente producirse la fusión a 1385° C (West-Sutton, ob. cit.).

Señalemos que la precisión, en el intervalo de temperaturas medido, es baja, dada la naturaleza de la termocupla utilizada (véase lo dicho líneas antes).

Este sulfato, no presenta a la observación óptica ninguna anomalía digna de mención, habiéndose trabajado con montajes en Bálsamo de Canadá crudo para no provocar la deshidratación antes citada. Aparece esporádicamente algunas inclusiones opacas probablemente en el plano (100). Toda la superficie según (010) muestra cavidades de 10-15 micras, alargadas, no rellenas con flúido alguno.

D) Calcedonia (SiO_2) ; Opalo [$\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$].

Fuera de la mineralización antes citada, la neoformación silícea aparece bajo formas criptocristalinas, de bajas temperaturas, recortando —en el relleno de los poros— formas agatizadas de muy hermoso y variado aspecto.

Las microfotografías N^{os.} 5 y 6, muestran uno de estos rellenos calcedónicos, observándose una coloración marrón pálido —en láminas delgadas— a incoloro, a estructura esferolítica, con fibras a elongación de signo variable, comúnmente negativa y de relieve prácticamente igual al Bálamo. La birrefringencia es baja, del orden de 0,007 (Berek).

El ópalo acompaña la calcedonia mostrando sus propiedades ópticas normales.

El hecho más interesante a señalar, es la acción mecánica cumplida por estas especies. En efecto, aunque no constituye un fenómeno exclusivo a estos minerales, macroscópicamente o mediante la observación óptica podemos apreciar la formación de verdaderas estructuras brechosas con cementación por estas neoespecies, de fragmentos angulosos arrancados y acarreados de la masa rocosa durante la formación de estos compuestos. En especial el ópalo, forma corrientemente, un fondo rojizo isótropo, en donde se implantan los trozos desprendidos y fisurados, con una neta inyección por parte de este mineral, evidenciando fenómenos de intensa fracturación previa y/o concomitante a la venida hidrotermal silícea.

La calcedonia es, en general, un relleno amigdaloido aunque parte del ópalo puede provenir de ella, por ataque posterior, y cementar de la manera como fue descrito una vez liberado el gel silíceo.

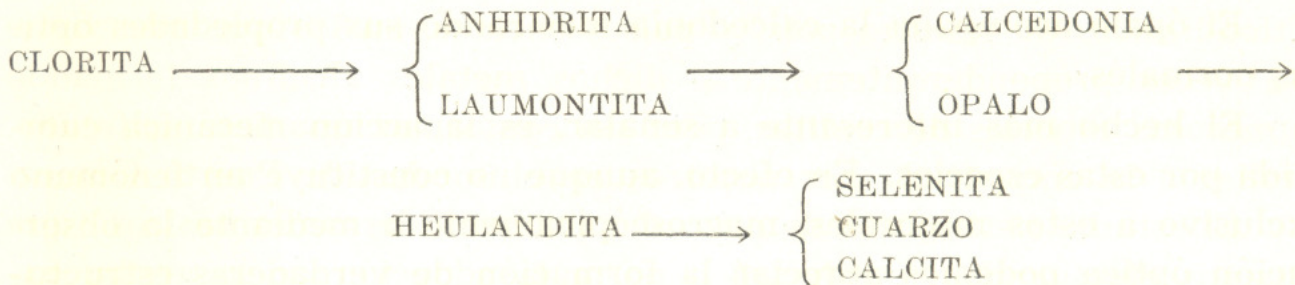
Microscópicamente es posible observar en el ópalo la presencia de una red de fisuras, producidas probablemente por desecación y posterior contracción de este gel.

PARAGENESIS Y CONCLUSIONES

La bibliografía consultada: Ladoo-Myers (1951), Dana's System (1951), Lindgren (1933), etc., menciona muy pocos yacimientos que contengan los minerales estudiados (en especial los sulfatos), en rocas volcánicas básicas. Si desde el punto de vista económico esta ocurrencia no presenta un interés inmediato, su estudio científico permite lle-

gar a un cierto número de conclusiones sobre el comportamiento de estas especies. Aclaremos previamente que no es eliminable "a priori", una difusión e impregnación de los terrenos encajantes por parte de estos minerales, provocando en ese caso una posible concentración con posibilidades económicas. Este hecho lo creemos factible, dado que hemos encontrado los niveles areniscosos superiores (véase líneas antes), impregnados con selenita.

El examen de numerosos testigos de esta perforación, así como del estudio microscópico de láminas delgadas efectuadas sobre estos materiales, nos permiten esbozar una idea del orden de disposición de estas distintas especies:



Una especie de la familia de las cloritas que se presenta de un color verde oliva a oscuro, tapiza las geodas en la parte externa sirviendo de manto para los demás minerales que rellenan estas cavidades.

La selenita, el cuarzo (perfectamente transparente y normal) y la calcita, forman la parte más interna en la constitución de las amígdalas. Estos dos grupos son los términos extremos en una serie de deposición.

La laumontita, sirve de corona externa a la anhidrita inalterada, aunque en algunos casos se invierte este orden. Me inclino a suponer una simultaneidad de deposición e interacción de estos dos compuestos. Microcristales de heulandita, $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, recortan en forma de pequeñas venas, a formaciones calcedónicas y opalinas, que en algunos casos son cementadas por esta ceolita. Otro hecho a señalar es que no existe relación genética alguna entre el yeso y la anhidrita. No es un simple fenómeno de hidratación, sino que se han originado en fases distintas de evolución, de los componentes volátiles del magma.

Esta paragénesis es muy difícil encontrarla completa en un mismo relleno, de ahí que el caso más común al observar los poros, sea encontrarlos formados por una o dos especies.

Dejando de lado la naturaleza petrográfica de la roca que Walther (1927) esbozara, problema que estudiaremos detenidamente en publicaciones posteriores, la asociación anotada concuerda, a grandes rasgos, con lo encontrado por Ribeiro Franco (1952), en rocas basálticas del Sur del Brasil, excepción hecha de los sulfatos, abundantemente distribuídos en nuestros materiales, y que ese autor no ha encontrado en las muestras por él analizadas, asimilables a nuestras "Rocas efusivas de Serra Geral".

Estamos en presencia de una mineralización fundamentalmente cálcica (selenita, anhidrita, laumontita, heuladita, calcita) con muy poca o nula intervención de metales alcalinos. Este aspecto geoquímico señala una neta diferencia con la mineralización de los derrames rético-liásicos de nuestro país, y países vecinos, en los que interviene —a veces preponderantemente— dichos metales alcalinos formando numerosas especies de ceolitas, pero sin conformar una fase sulfatada, similar a la encontrada por nosotros en el sondeo de Puerto Gómez.

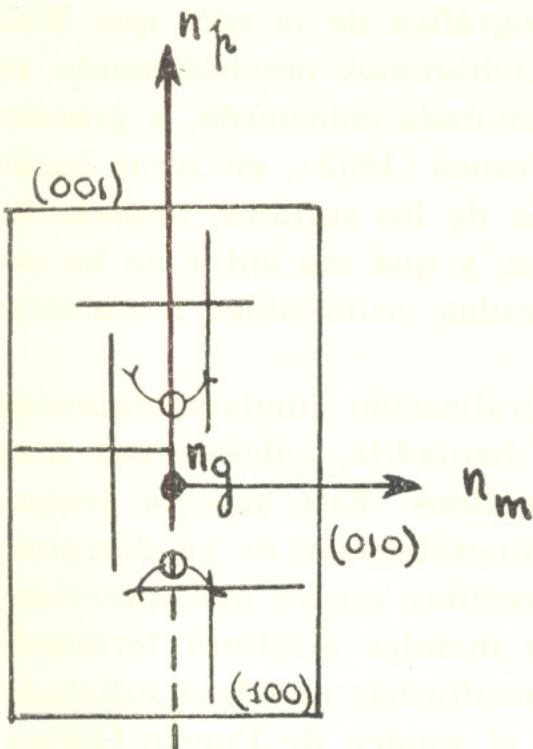
El estudio sistemático de estos dos potentes derrames básicos (que estamos efectuando), conducirá o no, a la adopción de lo arriba expuesto, que constituye un argumento decisivo, en contra de la idea de una similitud entre dichas formaciones.

Queda aún planteada, la génesis en la roca, de las formas globulosas de cristobalita —mineral tampoco señalado en los derrames norteños— que indica una temperatura elevada de la efusión, y señalando probablemente la existencia de grandes diferencias de temperaturas entre la mineralización y la etapa previa de consolidación.

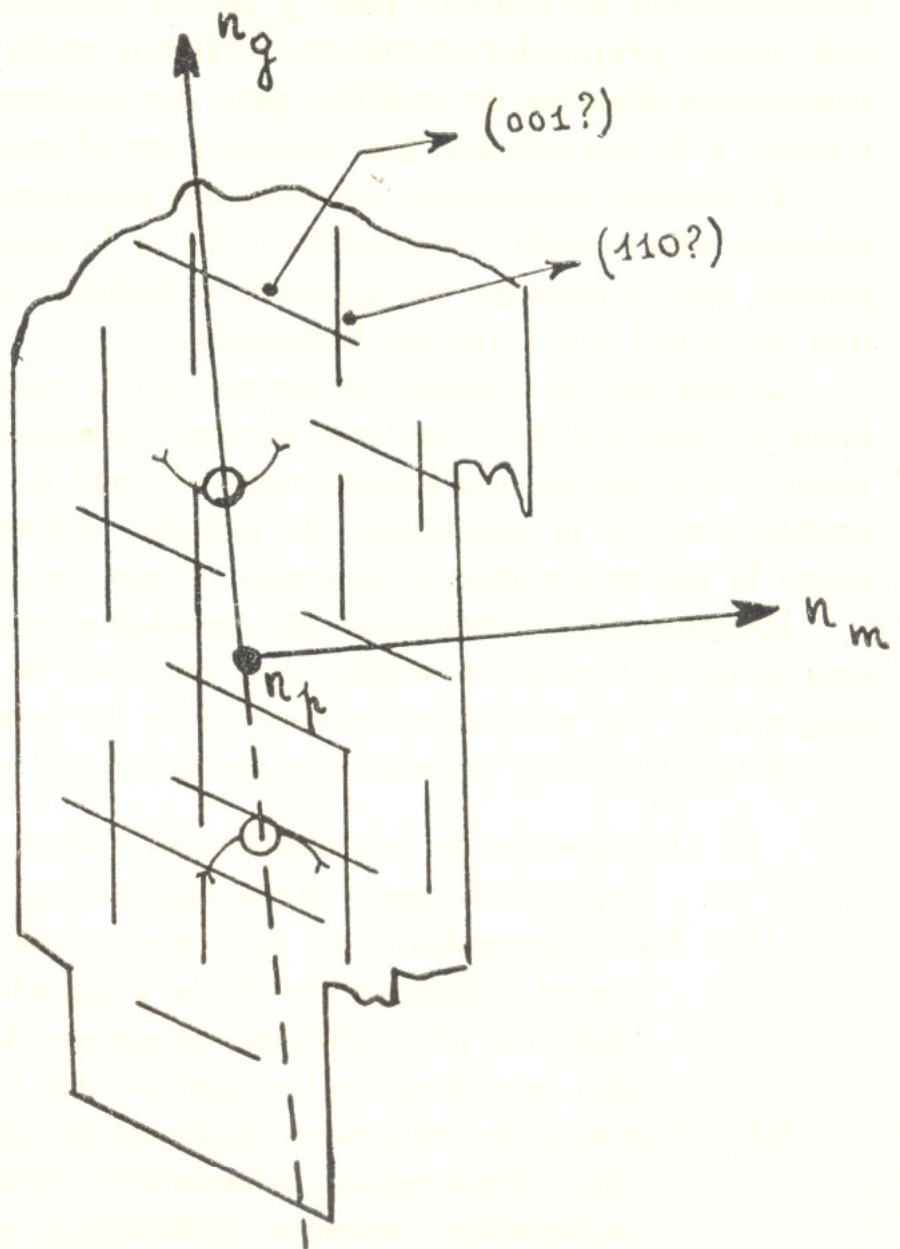
Examinando el conjunto del problema, creemos probable que en esta potente formación existe una sucesión de fases de consolidación magmática, con posterior destrucción de las especies preexistentes.

Estas etapas se podrían esquematizar del siguiente modo:

- I) Formación de protominerales (labrador, augita y accesoriamente olivina). Fase magmática.
- II) Fase neumatolítica: fenómenos de Albitización y consecuente destrucción de la plagioclasa, formación de cristobalita por catálisis, comienzo de génesis de las cloritas, por destrucción parcial del clinopiroxeno.
- III) Génesis de minerales típicamente amigdaloides (laumontita, heulandita, calcedonia), cloríticos y celedoníticos, sulfatados (selenita, anhidrita), etc. Fase fundamentalmente hidrotermal.

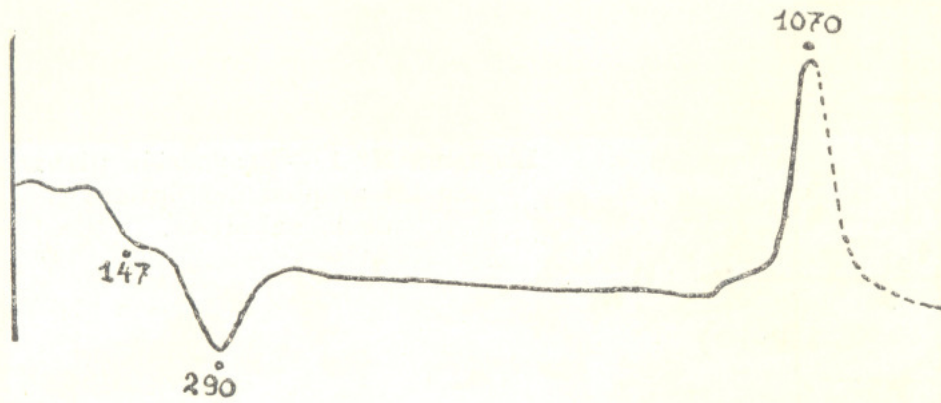


Esquema N° 1.—Proyección planar de las propiedades ópticas de la anhidrita.

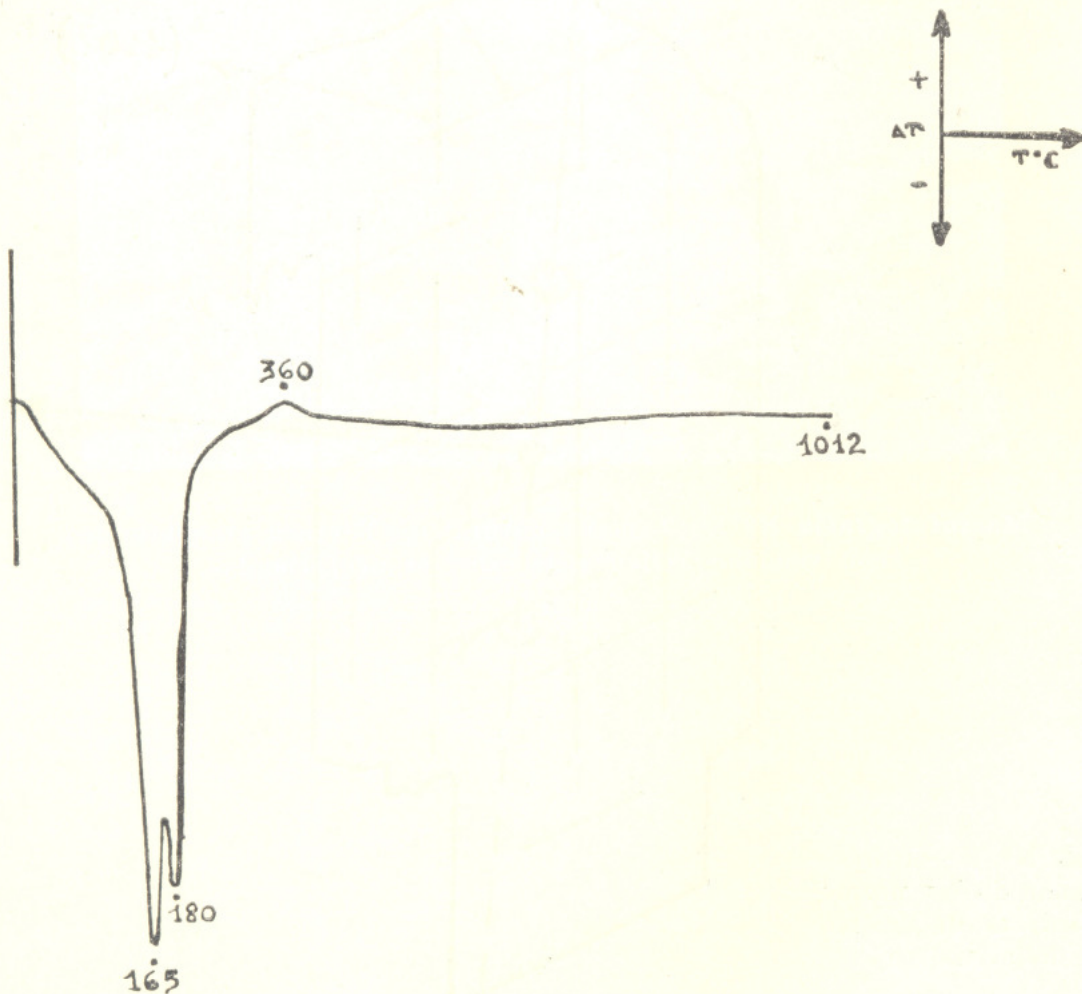


Esquema N° 2.—Proyección planar de las propiedades ópticas de la laumontita.

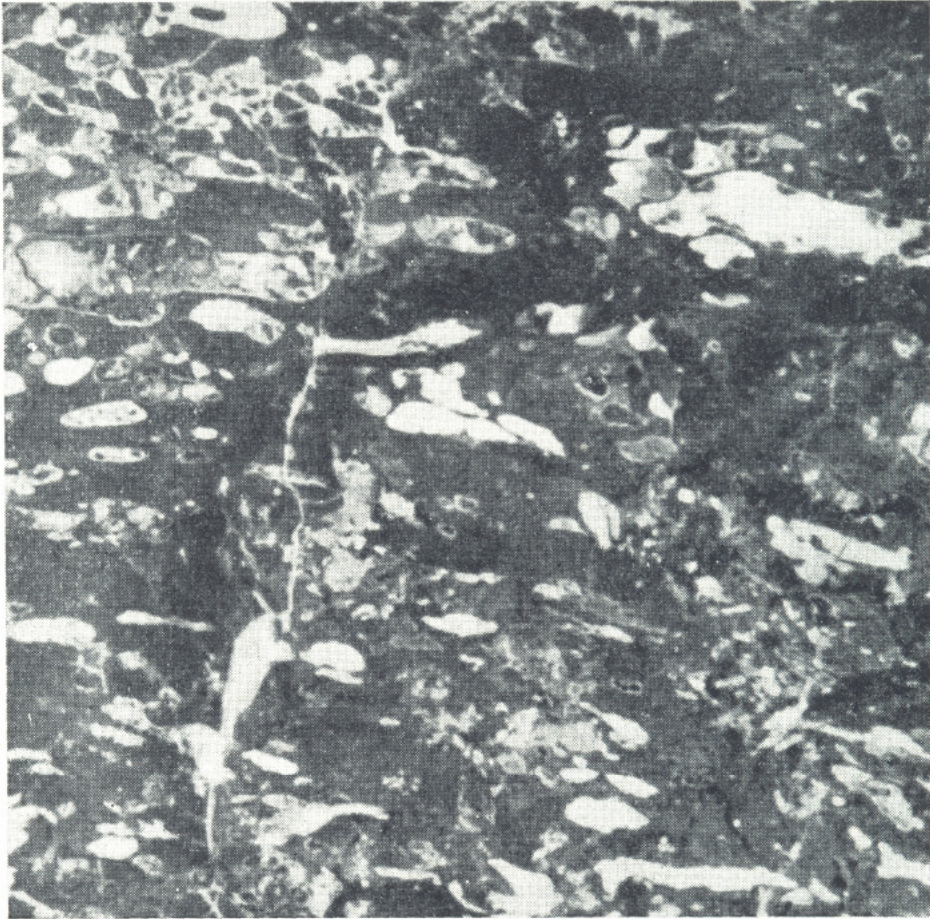
DIAGRAMAS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL



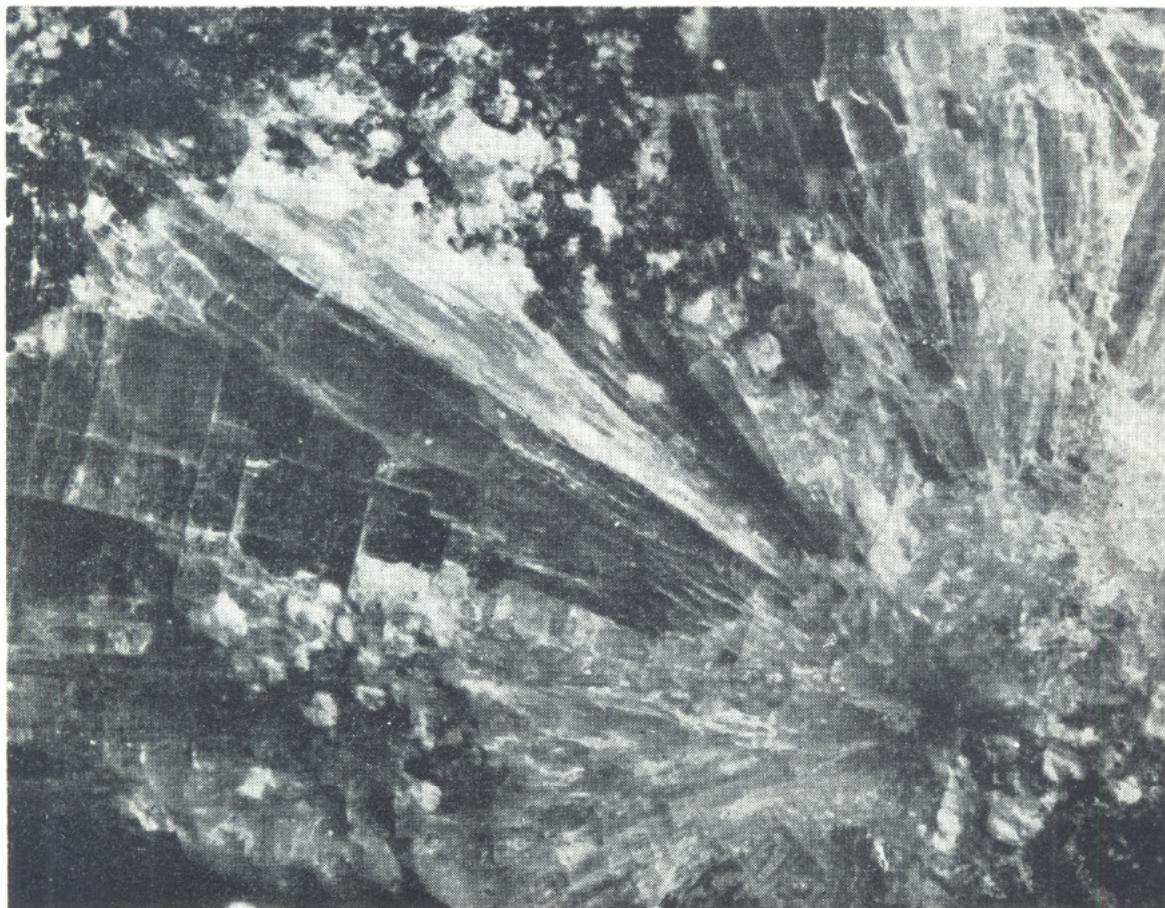
Curva diferencial de la laumontita. Velocidad de calentamiento: $10^{\circ}/m$.



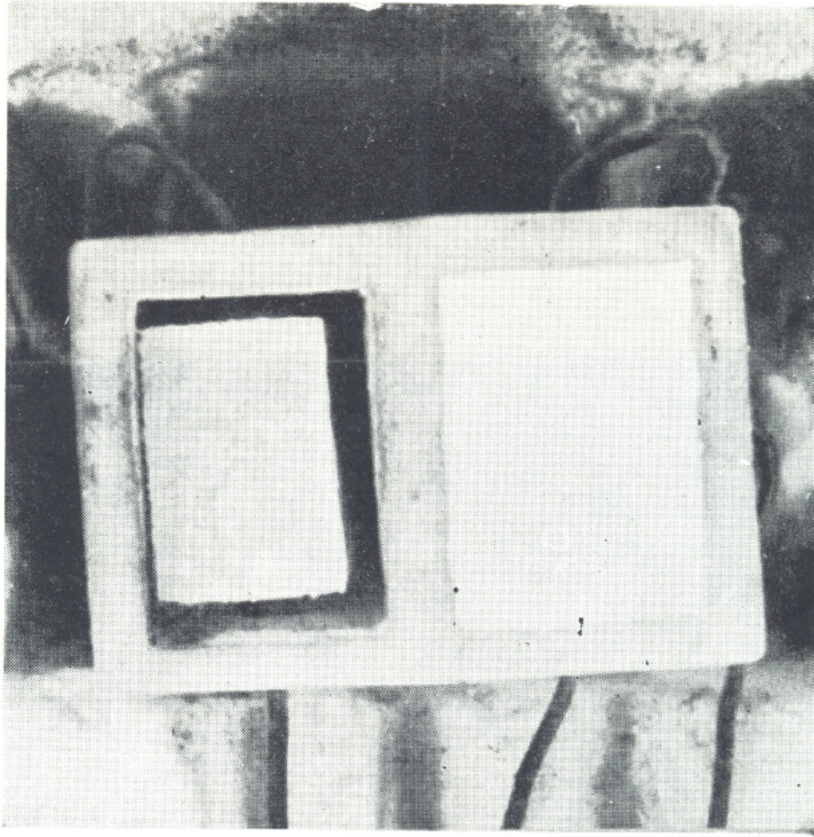
Curva diferencial de la selenita. Velocidad de calentamiento: $9,7^{\circ}/m$.



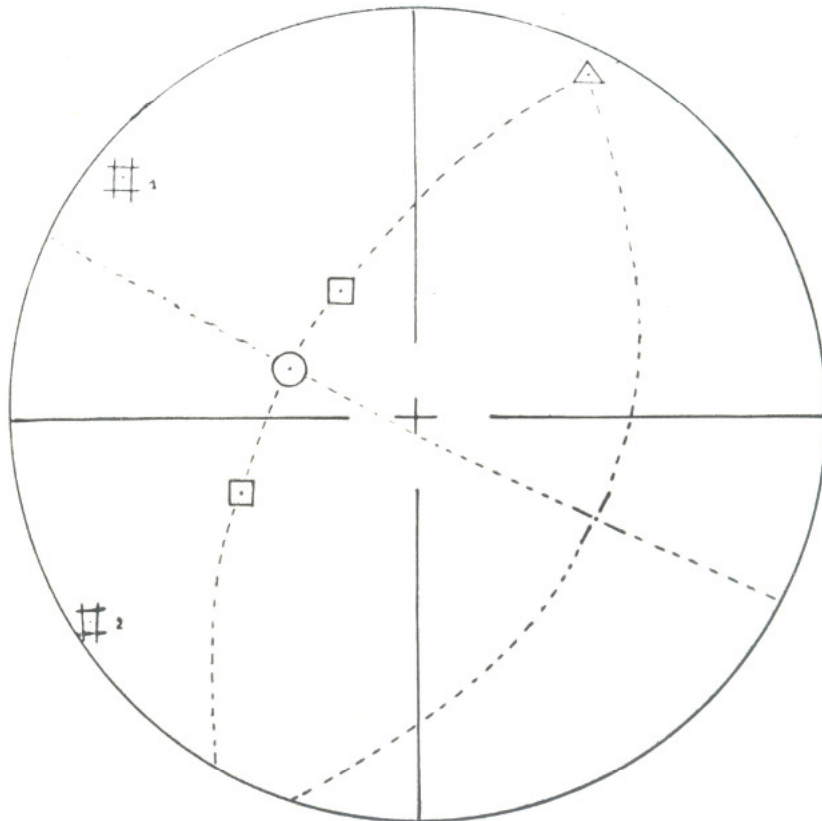
Macrofotografía N° 1. (Tamaño natural.)—Textura amigdaloida, con vacuolas rellenas de especies neoformadas.



Macrofotografía N° 2 ($3\times$).— Cristales de anhidrita, mostrando los clivajes (100), (010) y (001).



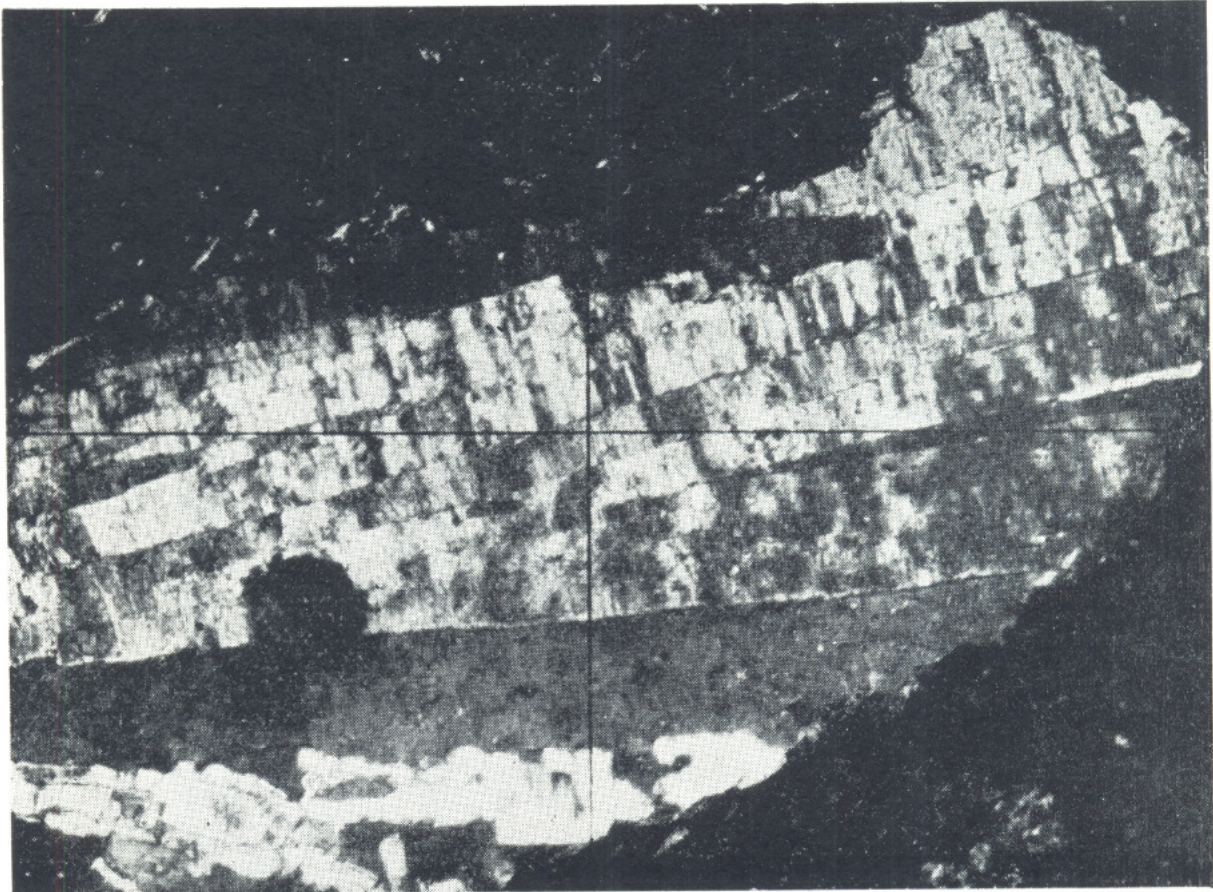
Macrofotografía N° 3 (2 ×).— Contracción del vidrio de laumontita comparándolo, con la Al₂O₃ a la derecha, 1050° C.



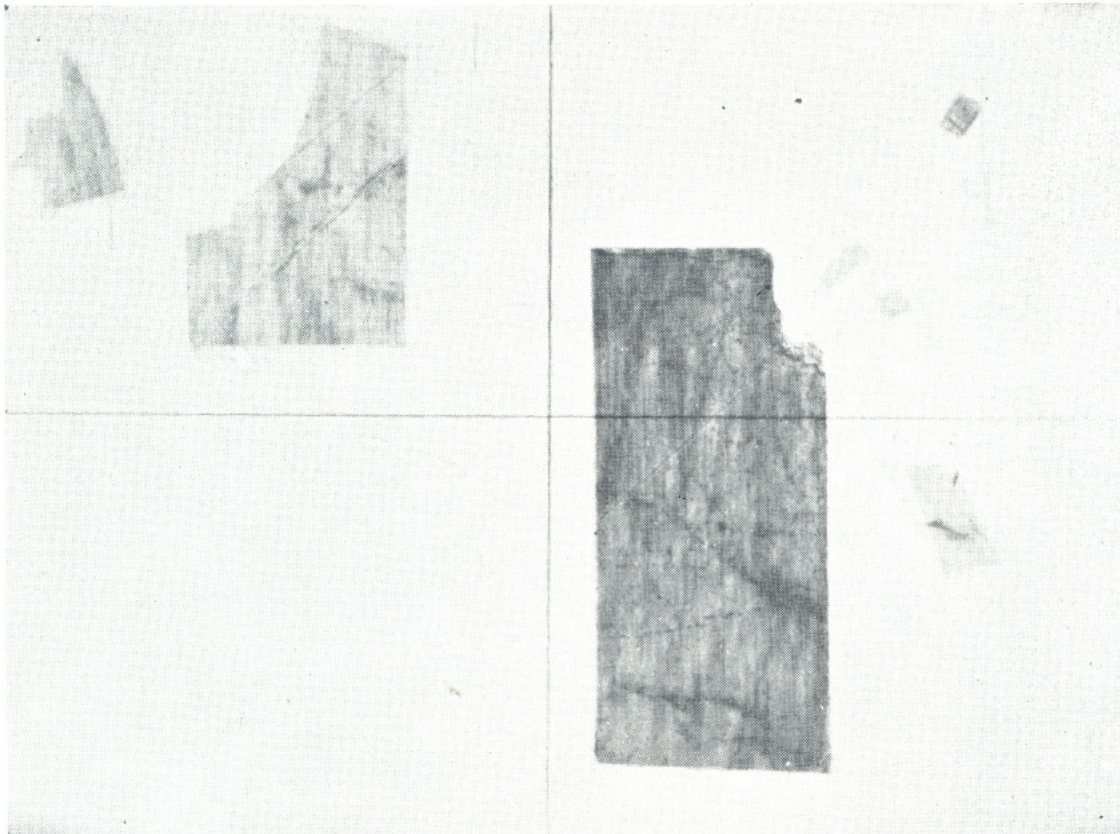
Proyección estereográfica de las propiedades ópticas de la laumontita.



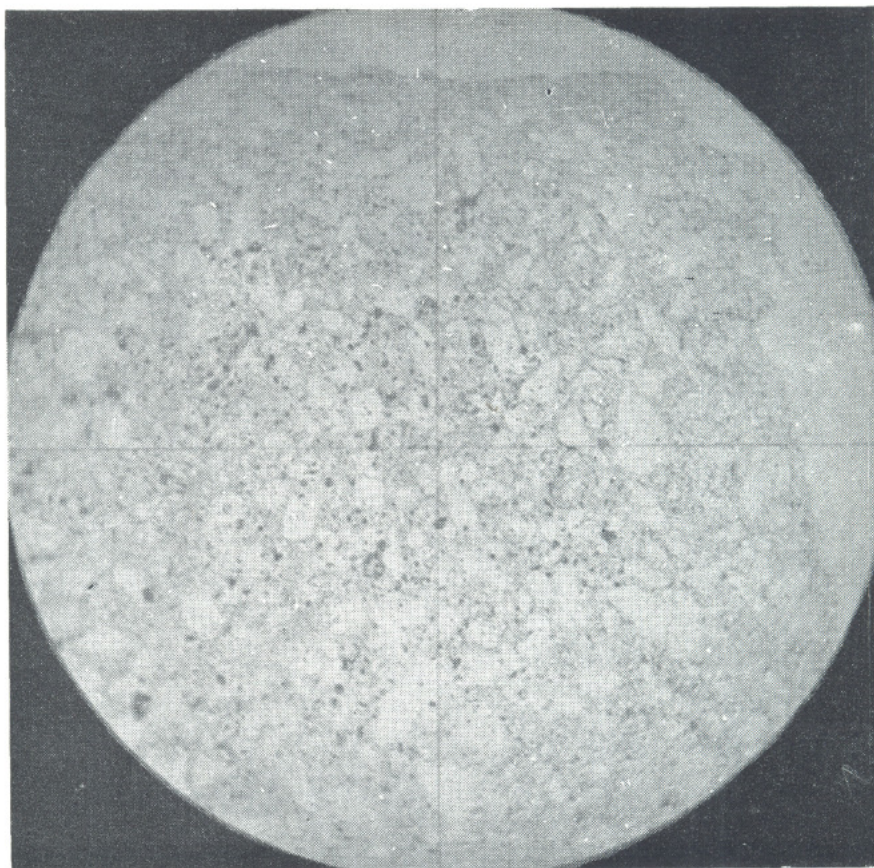
Microfotografía N° 1 ($\parallel 100 \times$).— Cristales de anhidrita como relleno de poros.



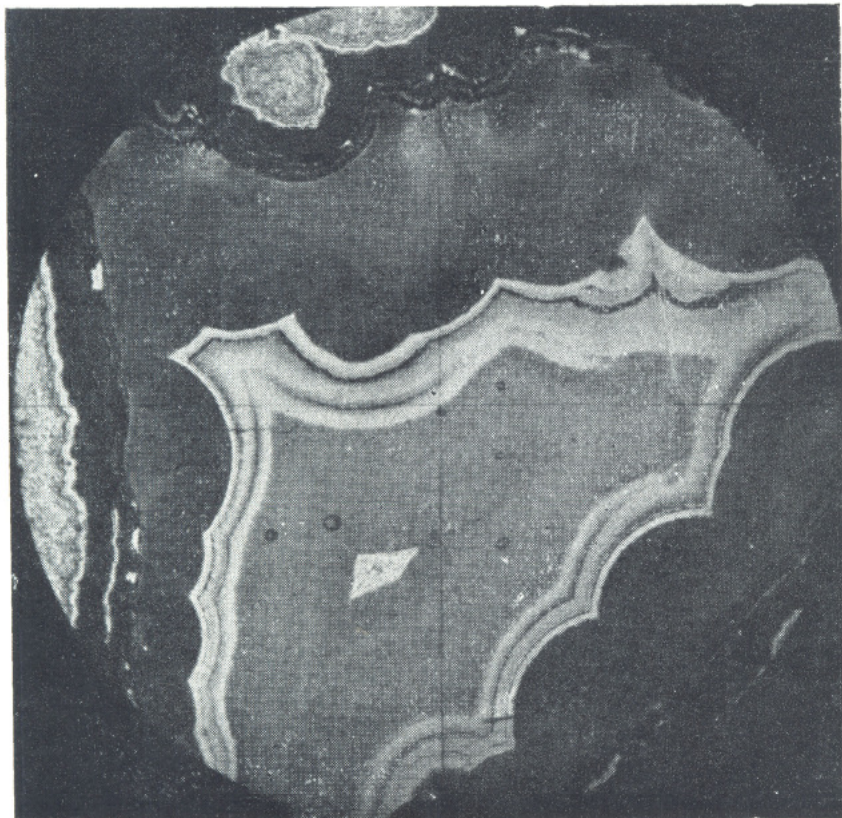
Microfotografía N° 2 (+ 100 ×).— Aparición de maclado según (101) en microcristales de anhidrita.



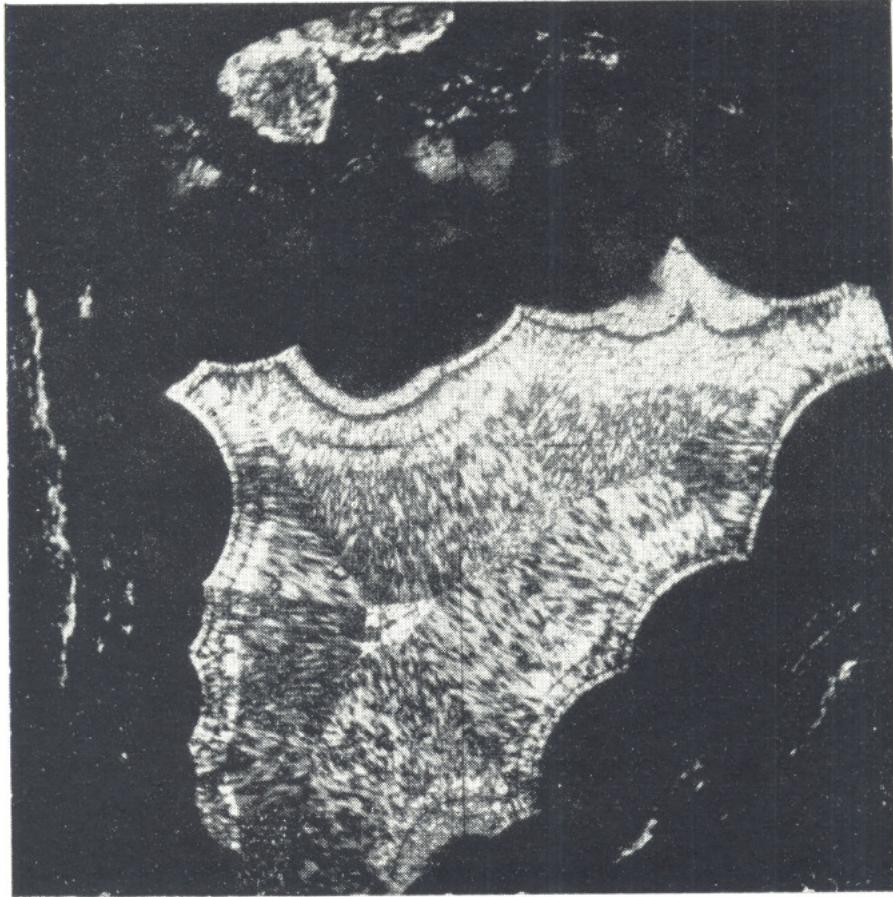
Microfotografía N° 3 ($\parallel 50\times$).—Acentuación del clivaje según (010) en anhidrita calentada a 1000°C .



Microfotografía N° 4 (\parallel 100 \times).— Estructura “brechoide”
en laumontita enfriada lentamente.



Microfotografía N° 5 (\parallel 50 \times).— Calcedonia (ágata)
bordeada por ópalo.



Microfotografía N° 6 (+ 50 \times).— Formas criptoeristalinas de sílice en luz polarizada.

Bibliografía consultada

- Cole, S.** (1930); The conversion of quartz into cristobalite below 1000° C and some properties of the cristobalite formed. "Jour. Am. Ceram. Soc.", **18**, 149-154.
- Hill, A.** (1937); The transition temperature of gypsum to anhydrite. "Jour. Am. Chem. Soc.", **59**, 2242-44.
- Hintze, C.** (1897); Handbuch der Mineralogie. Verlag Von Vest, Leipzig.
- Johannsen, A.** (1950); A descriptive petrography of the igneous rocks. **I**, 34-50, 2ª ed. Univ. of Chicago Press.
- Lacroix, A.** (1910); Minéralogie de la France et de ses Colonies. **IV** (1ª parte), Ch. Béranger, Paris.
- Lacroix, A.** (1898); Sur le sulfate anhydre de Calcium produit par la deshydratation complète du gypse. "C. R. Ac. Sc.", **126**, 360-362.
- Lacroix, A.** (1898); Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température. "C. R. Ac. Sc.", **126**, 553-554.
- Ladoo, R. and Myers, W.** (1951); Nonmetallic minerals. Mc Graw Hill, N. Y.
- Letort, Y.** (1950); Les minéralisateurs des transformations de la silice. "Memorias Soc. Franç. de Ceram.", N° 9.
- Lindgren, W.** (1933); Mineral deposits. Mc Graw Hill, N. Y.
- Palache, Ch.; Berman, H.; Frondel, Cl.** (1951); The Dana's System of Mineralogy. J. W. and Sons, N. Y.
- Ribeiro Franco, R.** (1952); Zcolitas dos Basaltos do Brasil Meridional. Bol. N° 15. Min. N° 10, Fac. Filos. Ciencias y Letras, San Pablo.
- Sosman, R.** (1927); The properties of silica. "A. C. S. Mon." Series N° 37, N. Y.
- Walther, K.** (1927); Contribución al conocimiento de las rocas "basálticas" de la formación de Gondwana en la América del Sud "Inst. Geol. y Perfor.", Bol. N° 9.
- Weiser, H.; Milligan, W.; Ekholm, W.** (1936); The mechanism of the deshydration of calcium sulfate hemihydrate. "Jour. Am. Chem. Soc.", **58**, 1261-65.
- West, R.; Sulton, W.** (1954); Thermography of Gypsum. "Jour. Am. Cer. Soc.", **37**, 221-24.