

Formación de Cronstedtita en el Pozo Profundo del Barrio Parque Patagonia, Bahía Blanca, Argentina

Jorge A. DRISTAS¹

Abstract: *FORMATION OF THE CRONSTEDTITE IN THE DEEP WELL OF BARRIO PARQUE PATAGONIA, BAHÍA BLANCA, ARGENTINA.*
During the pumping test of the well Barrio Parque Patagonia, carried out after a large period of inactivity, a dark green mineral was found as crusts in the corroded iron casing fragments and in the water storage tank. This mineral was studied by means of XRD, chemical analyses, field emission electronic microscopy and thermal analyses. The mineral was identified as cronstedtite (hydrated trioctahedral phyllosilicate, belonging to the group of serpentine-kaolinite, Bailey, 1988) with the following structural formulae: $(\text{Si}_{1.056} \text{Al}_{0.053} \text{Fe}^{3+}_{0.891})_2 (\text{Fe}^{3+}_{1.721} \text{Fe}^{2+}_{1.029} \text{Mn}_{0.062} \text{Ca}_{0.065} \text{Mg}_{0.047} \text{Na}_{0.059} \text{K}_{0.015} \text{O}_{2.998})_5 (\text{OH})_n$

It is considered that the studied mineral was originated from two sources:

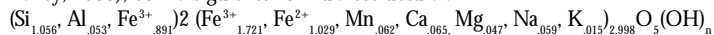
1) Elements in solution as Si, Al, Ca, Na and K provided the low temperature hydrothermal system (55° C), which forms this confined aquifer (-740 m).

2) Elements derived from the corroded casing iron as Fe, Mn y V?, resulting from interaction with aquifers of high salinity located in upper positions (-160 y -240 m).

This is the first finding of cronstedtite in Argentina, to the author's knowledge.

Bodenbender (1899), pioneer in the Mineralogy of Argentina, described by first time "siderochisolite" in Brazil, which could be assimilated to cronstedtite.

Resumen: *FORMACIÓN DE CRONSTEDTITA EN EL POZO PROFUNDO DEL BARRIO PARQUE PATAGONIA, BAHÍA BLANCA, ARGENTINA.*
Durante el bombeo de la perforación del Barrio Parque Patagonia (-740m), llevado a cabo después de un prolongado periodo de inactividad, se encontró un mineral verde oscuro como incrustación en el corroído del encamisado de hierro así como en el tanque de descarga. Este mineral fue estudiado por medio de difracción de rayos X, análisis químicos, microscopia electrónica de barrido con campo de emisión y análisis térmicos siendo identificado como cronstedtita (filosilicato hidratado trioctahédrico perteneciente al grupo serpentina-caolinita, Bailey, 1988), con la siguiente fórmula estructural:



Se considera que el mineral fue originado mediante el aporte de dos fuentes:

1) Elementos en solución (principalmente Si, Al, Ca, Na y K provenientes del sistema hidrotermal de baja temperatura (55°C) que forma este acuífero confinado.

2) Elementos derivados del corroído encamisado de hierro (principalmente Fe, Mn y V?), resultantes de la interacción de éste con acuíferos altamente salinos ubicados en posiciones superiores (-160 y -240).

Para el conocimiento del autor éste es el primer hallazgo de cronstedtita en Argentina. Bodenbender (1899), pionero de la Mineralogía de Argentina, describió por primera vez "siderochisolite" en Brasil, que podría ser asimilada como cronstedtita.

Key words: cronstedtite. hydrothermal. corrosion. well.

Palabras clave: cronstedtita. hidrotermal. corrosión. pozo.

¹Departamento de Geología, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca y CIC de la provincia de Buenos Aires, Argentina, San Juan 670, 8000 Bahía Blanca. E-mail: jdristas@criba.edu.ar

Introducción

Bonorino y Alvarez (1989) describieron dos tipos de incrustaciones minerales asociadas a los pozos de provisión de agua en el área de Bahía Blanca: 1) minerales formados por la evaporación de agua proveniente de pozos con contenido salino: halita, trona, thenardita y yeso, 2) mineral formado como producto de oxidación del caño de encamisado, en los niveles superiores del pozo: limonita (¿goethita pobremente cristalizada?). Estudios preliminares de la cronstedtita del Barrio Parque Patagonia (BPP) se encuentran en Dristas (1998 y 2001).

Este hallazgo permite conocer acerca de las condiciones terrestres de formación de este mineral, que normalmente es citado como parte de la matriz de condritas carbonáceas y solo excepcionalmente se lo encuentra en ambientes hidrotermales de baja temperatura.

La presencia de este mineral relativamente raro en un ambiente controlado, salino, de baja temperatura y presión relacionado a un pozo geotermal, el conocimiento de los "elementos iniciales" (caño de encamisado de hierro) y de la composición química del agua, proveen importantes parámetros para conocer las condiciones de formación de este mineral en ambientes terrestres.

Técnicas Analíticas

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se ejecutaron mediante un equipo Rigaku Geigerflex D max, con condiciones de operación de 35 kV y 15 mA. Los análisis químicos del mineral fueron realizados por Activation Laboratories Ltd. (Canadá) en máxima calidad (research), empleando ICP para los elementos mayores y titulación para el FeO. Análisis termogravimétricos y termodiferenciales simultáneos fueron obtenidos con un equipo Rigaku PCT-10. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de cronstedtita se obtuvieron sobre muestras de polvo sin cobertura de carbono con un equipo LEO Gemini 1530 con campo de emisión, con las siguientes condiciones: corriente sobre la muestra: 50 picoAmpere, voltaje entre 1 y 2 KeV, distancia de trabajo: aproximadamente 6 mm.

Química del Agua

Durante el ensayo de bombeo del viejo pozo de provisión de agua del BPP, después de un prolongado período de inactividad (3 años), se observaron los siguientes hechos:

1) *Salinidad*: el agua extraída alcanzó una salinidad máxima de 3731 mg/l al cabo de 15 minutos de bombeo, usando una bomba con una capacidad de 75 m³/h. Después de ese máximo, la salinidad decreció progresivamente hasta estabilizarse alrededor de 310-317 mg/l hasta el fin del ensayo, al cabo de 120 minutos de bombeo (Tabla I).

2) *Temperatura*: después de un bombeo de 15 minutos la temperatura del agua se estabilizó en 55° y se mantuvo constante hasta el final del ensayo.

3) *Residuos sólidos*: los filtros ubicados al final del caño de descarga retuvieron fragmentos de caño muy corroídos que contenían incrustaciones verde oscuras. El mismo material verde oscuro fue también recolectado del fondo del tanque de almacenamiento. Este material purificado fue analizado en el presente estudio.

4) *Emisión de gas*: El típico olor del H₂S fue detectado durante el bombeo. Un test de acetato de plomo sobre el vapor del agua en el caño de descarga, dio resultados positivos.

El incremento de la salinidad registrado hasta los 10-15 minutos desde el inicio del bombeo indican una estratificación del agua hasta el fondo del pozo (-740 m). La estabilización de la salinidad

y la temperatura del agua se debe al aporte de agua a partir del acuífero confinado del área de Bahía Blanca. Esto también indicaría una clara contaminación del agua del pozo a partir de los acuíferos salinos superiores (-160, -240 m). Los parámetros químicos de los diferentes acuíferos se muestran en la Tabla II. Los análisis 2, 3 y 4 de la Tabla II representan el acuífero confinado profundo de Bahía Blanca no contaminado. La comparación entre los análisis 1-tabla II, (-240 m acuífero salino) y 5-tabla I muestran una clara correlación, indicando una contaminación salina del contenido de agua estática en el pozo del BPP. Al cabo de 20 minutos de bombeo, el agua del pozo BPP adquiere la composición del acuífero confinado profundo no contaminado (-740 m). Este acuífero cuyo pH varía entre 7,7-7,2, muestra relativamente altos contenidos de sílice y azufre (23-25 mg/l y 50-71 mg/l de sulfato respectivamente) en solución.

Muestra	Conductividad μ ohm/AM	Temperatura durante la medición de la conductividad (°C)	Tiempo a partir del inicio del bombeo (minutos)	Temperatura del agua en el caño de descarga (°C)	Salinidad (mg/l)
1	629	15.0	0.5	39.5	402.56
2	711	15.0	3	36.7	455.04
3	1347	13.0	5	39	862.08
4	5400	12.7	10	42	3456.00
5	5830	12.5	15	54	3731.20
6	549	13.1	20	55	351.36
7	494	12.8	30	55	316.16
8	490	12.8	40	55	313.60
9	483	12.5	50	55	309.12
10	491	13.1	60	55	314.24
11	490	12.7	75	55	313.60
12	490	13.7	90	55	313.60
13	494	14.1	105	55	316.16
14	490	14.1	120	55	313.60

Tabla I. Ensayo de bombeo y mediciones de conductividad del agua

Mineralogía

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los datos de DRX indican un mineral bien cristalizado, que muestra una buena correlación con los datos de cronstedtita 1M (ICDD 14-470), tabla III. De acuerdo con Steadman y Nutfall (1964), existen al menos ocho polimorfos de cronstedtita, que usualmente se encuentran juntos. Debido al pequeño tamaño de los cristales ($< 1\mu$), no fue posible realizar ningún estudio cristalográfico detallado, ni mediciones ópticas. Este mineral tiene una reflexión basal característica a aproximadamente 7 \AA ($2\theta: 15.6^\circ$). Los picos no muestran ningún cambio al ser tratado el mineral con etylen glycol ó glycerol.

Muestra N°	(1) mg/l	(2) mg/l	(3) mg/l	(4) mg/l
Alcalin.	136	165	n.d	152
Amoniaco	166	n.d.	n.d.	n.d.
As ³⁺	0	0	n.d.	n.d.
B	n.d.	n.d.	n.d.	Vest.
Br	n.d.	n.d.	n.d.	0.2
Ca	256	13.6	9.5	n.d.
Cl ⁺	1.900	74	71	65
CO ₂ libre	n.d.	n.d.	n.d.	16
CO ₃ Ca	760	42	38.8	32
F	0.8	1.2	n.d	0.9
PO ₄ ⁺⁺	0	n.d.	n.d.	n.d.
HCO ₃ ⁻	n.d.	205	186	n.d
Fe ³⁺	29.1	1.9	0.1	n.d.
Mg ²⁺	29.1	1.9	3.6	4
NO ₃ ⁻	2.0	1.5	n.d.	n.d.
O	n.d.	n.d.	n.d.	8.2
K ⁺	22	3.5	n.d.	n.d.
SiO ₂	11.2	23	n.d.	25
Na ⁺	1300	135	140	124
SO ₄ ²⁻	900	57	50	71
Residuo	n.d.	n.d.	n.d.	318
Conduc.	3731	613	710	640
pH	7.7	7.7	7.5	7.2
H ₂ O °C	54	55.7	56	55.5

Tabla II. Análisis químico del agua del acuífero profundo del B.P. Patagonia: (1) contaminado con los acuíferos salinos (-180 y -240 m). Acuíferos profundos no contaminados del BPP (2), (3) y (4). (n.d.: no determinado)

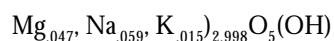
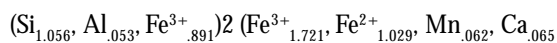
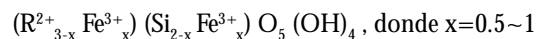
ANÁLISIS QUÍMICOS

Un análisis químico de la cronstedtita del BPP se muestra en la Tabla IV. Este análisis químico total es similar al de otra cronstedtita terrestre de la localidad de Kisbanya, Hungría (Deer *et al.*, 1965). En este tipo de análisis la relación real FeO:Fe₂O₃ se puede obtener directamente, pero debe ser considerada como un promedio de los politipos presentes en la muestra, y no hay posibilidades de estimar la sustitución de elementos entre las diferentes secuencias de empaquetamiento de capas (layer stacking sequences) de la estructura mineral (Gole, 1982). Este autor indica que la cantidad de Fe³⁺ calculado para las posiciones octahédricas iguala aproximadamente la suma de Al + Fe³⁺ tetrahédricos, como lo requiere el balance de cargas. Debe tenerse en cuenta que esta ecuación no necesariamente debe mantenerse, porque el Fe³⁺ adicional puede compensarse por el reemplazo de grupos (OH)- con O²⁻, como lo señalara Müller *et al.* (1979).

Brindley y Brown (1980) sugieren la siguiente fórmula estructural para cronstedtita:

hkl	d (Å)	Int.	d (Å)	Int.
001	7.076	100	7.09	100
020	4.751	23	4.75	10
111	-	-	4.34	6
-	4.180	17	-	-
021	3.931	13	3.95	6
111	3.542	71	3.54	85
112	3.186	16	3.17	<1
-	3.028	28	-	-
022	-	-	2.83	<1
201	2.722	41	2.722	50
112	2.559	70	2.558	10
131	2.443	50	2.439	40
003	-	-	2.38	6
201	2.304	15	2.305	16
222	2.174	22	2.172	2
132	2.035	17	2.036	16
042	-	-	1.972	6
202	1.907	7	1.908	6
150	1.792	20	1.793	6
222	-	-	1.770	6
133	1.679	13	1.680	16
-	-	-	1.632	6
224	1.586	33	1.586	40
243	1.550	13	1.549	10
153	-	-	1.492	16
-	1.479	15	-	-
333	1.447	15	1.449	16

Tabla III. (1) Cronstedtita. ICDD 14-470, (2) Cronstedtita BPP.



Cronstedtita del BPP, Argentina. (Este trabajo)



Cronstedtita, Kisbanya, Hungary. (Deer et al. 1965)

Oxides	Wt. %
SiO ₂	15.26
Al ₂ O ₃	0.65
Fe ₂ O ₃	50.18
FeO	17.80
MnO	1.07
MgO	0.46
CaO	0.88
Na ₂ O	0.44
K ₂ O	0.17
I.L.	12.5
Total	99.41

Tabla IV. Análisis químico de cronstedtita del BPP

ANÁLISIS TÉRMICOS

Los diagramas termogravimétricos (ATG) y termodiferenciales (ATD) obtenidos simultáneamente se muestran en la Fig. 2. El diagrama de ATD de la muestra en aire estático indica un pico exotérmico cercano a 275°C, que se asigna a la reacción de oxidación del hierro (FeO= 18,58 % en peso, tabla IV). Como lo señalaran Stedman y Youell (1957) la descomposición térmica del mineral se produce a temperaturas sustancialmente menores que en otros silicatos. La cronstedtita de BPP tiene altos contenidos de hierro y probablemente los mecanismos de oxidación y descomposición se interfieren mutuamente. Cercana a la reacción previa y parcialmente enmascarada por ella, se puede indentificar un pico endotérmico a aproximadamente 290°C que es asignado a la deshidratación de la muestra, como lo indica el diagrama de ATG mediante una pérdida de peso. El colapso de la estructura mineral se completa con el pequeño pico endotérmico cercano a 700° C. Steadman y Youell (1957) indican que una forma inusual de espinelo se forma alrededor de esa temperatura, y que por encima de 750° C se verifica una transformación a hematita. El pico endotérmico a 920° C podría deberse a la formación de cristobalita.

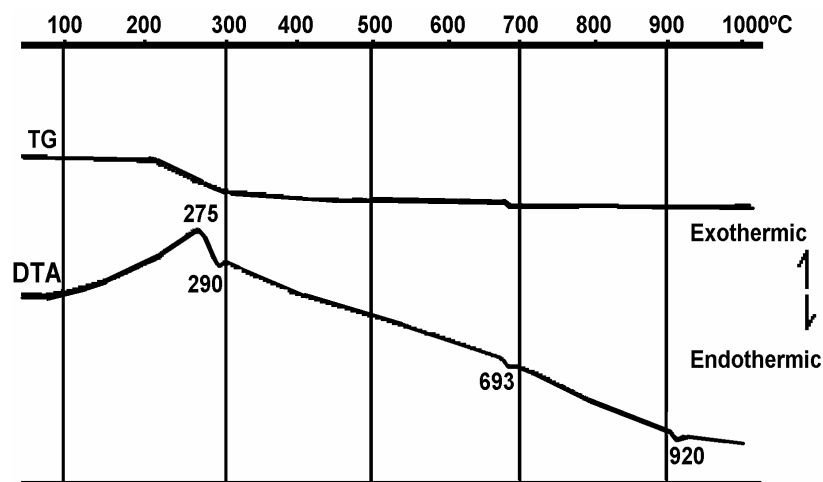


Fig. 2. Diagramas de ATG y ATD en aire estático, de la cronstedtita de BPP. Velocidad de calentamiento 10°C/min.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON CAMPO DE EMISIÓN.

El análisis de la forma de las muestras de cronstedtita sin cobertura (C, Au) con este nuevo concepto de MEB, elimina la posibilidad de producir artefactos debidos a los procedimientos de cobertura. Las microfotografías con MEB de campo de emisión muestran dos tipos de agregados de cristales de cronstedtita (Fig. 4):

- 1) Acicular, A en figura 4.
- 2) Laminar, L en figura 4.

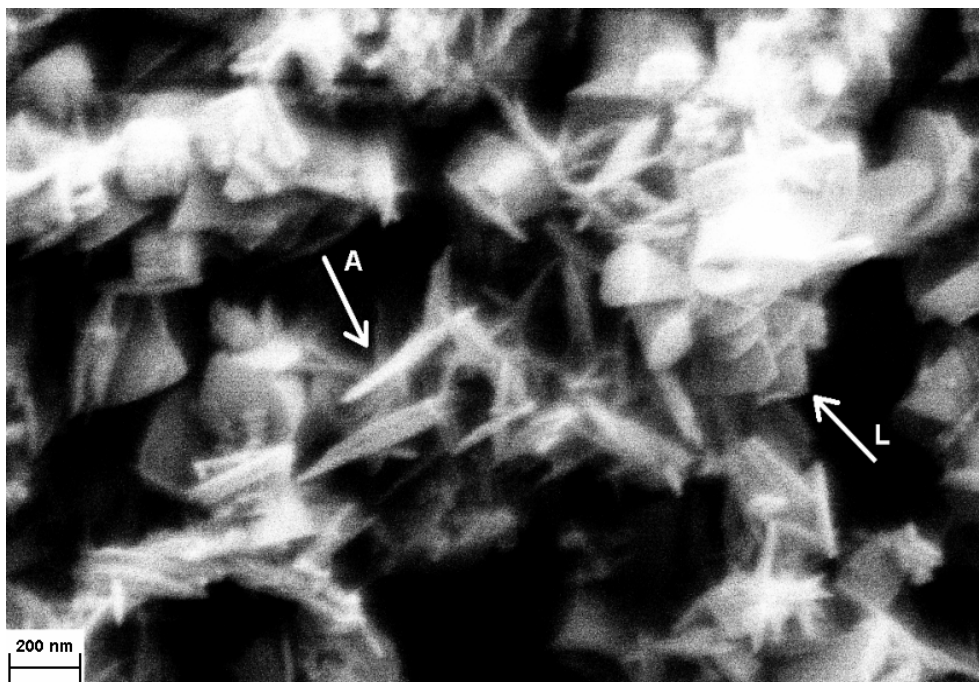


Fig. 4. Microscopía electrónica de barrido con campo de emisión de cronstedtita.

El tamaño promedio de los cristales es de 300-400 nm. El análisis de varias microfotografías con distintas magnificaciones, indican que las formas aciculares identificadas no corresponden a tubos ni a imágenes perpendiculares a los planos basales.

Discusión

Los datos de salinidad registrados después del ensayo de bombeo sugieren que bajo condiciones estáticas el pozo de provisión de agua del BPP es contaminado por los acuíferos salinos suprayacentes. Es razonable asumir que la cronstedtita se forma en este ambiente. Es además evidente a partir de la yacencia del mineral, que la fuente de hierro para la formación del silicato de hierro estudiado ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 70,96\%$ en peso) fue la corrosión del hierro del caño de encamisado, que fue probablemente favorecida por la contaminación salina del pozo. La presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el mineral sugiere que su formación tuvo lugar en un ambiente donde ambos estados de oxidación coexistían. La presencia de H_2S puede considerarse un moderador del progreso de la oxidación del hierro, favoreciendo la permanencia del Fe^{2+} en solución. Garrels & Christ (1965) demostraron que la magnetita se forma a Eh bajos y pH alcalinos a 25°C y 1 atmósfera. Si la sílice se introduce en el sistema la magnetita se vuelve inestable en relación al metasilicato de hierro (el agua en contacto con

la cañería de encamisado de hierro dio un contenido de sílice entre 25-27 mg/l). Aun admitiendo las limitaciones de sustituir el metasilicato ferroso por un silicato de hierro real (cronstedtita), las pequeñas variaciones de temperatura (30-35° C) y el intervalo de presión (1-70 atmósferas) con relación a las condiciones estándar (25° C y 1 atmósfera) de las experiencias de de Garrels y Christ (1965), es razonable aceptar que las condiciones de formación de cronstedtita podrían ser bastante similares a las del metasilicato de hierro. Deer et al. (1992) indican para cronstedtita las condiciones de formación de venas de sulfuros de baja temperatura, condiciones que no son esencialmente diferentes de las descriptas más arriba.

Conclusiones

- 1) El mineral estudiado es una cronstedtita, filosilicato trioctahédrico 1:1 que se incluye en el grupo de la serpentina-caolinita. Esta es la primera mención de cronstedtita en Argentina.
- 2) El mineral se formó por la reacción de aguas salinas con el caño de encamisado de hierro del pozo BPP, bajo condiciones de hidrotermales de baja temperatura. Las condiciones de formación tuvieron los siguientes parámetros: temperatura: 39-55° C, presión: 1-70 atmósferas, pH: 7,2-7,6, salinidad total : 400-3700 mg/ y presencia de H₂S.

Agradecimientos: El autor agradece a la Fundación Alexander von Humboldt por financiar una estadía en Alemania (Universidad de Göttingen), donde parte de la tarea analítica de este trabajo fue realizada. También agradezco a la Dra. Margarita Do Campo y un corrector anónimo por la revisión crítica del manuscrito, lo que permitió un mejoramiento de una primera versión del manuscrito.

Referencias

- Bonorino, A.G. & Álvarez, G., 1989. Sustancias minerales depositadas por descarga de agua subterránea de algunos pozos profundos del sistema hidrotermal de Bahía Blanca. *Primeras Jornadas Geológicas Bonaerenses* (Tandil, 1985). Actas: 525-528. Bahía Blanca.
- Bailey, S.W., (1988). Hydrous phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy, MSA.*, vol. 19. Washington, D.C.
- Brindley, G.W. y Brown, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their identification. *Mineralogical Society*, pp. 481. London.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, M.A. 1965. *Rock-Forming Minerals, sheet silicates*. Longmans, pp. 270. London.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, M.A. 1992. *An introduction to rock-forming minerals*. Longmans, pp.696. London.
- Dristas, J.A. 1998. Estudio preliminar de cronstedtita en la perforación profunda del Barrio Parque Patagonia, Bahía Blanca, Buenos Aires. *IV Reunión de Mineralogía y Matalogenia*, 331-332. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca.
- Dristas, J.A. 2001. Presence of cronstedtite in the old water supply hole of Barrio Parque Patagonia, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. *12th International Clay Conference*. Abstracts, pp. 233.
- Garrels, R.M. y Christ, Ch.L. 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper & Row, pp. 450, New York.
- Gole, M.J. 1982. A banded iron-formation assemblage containing clinopyroxene, andradite, babingtonite and cronstedtite. *Mineralogical Magazine* (46): 127-130.
- Müller, W.F., Kurat, G. y Kracher, A. 1979. Chemical and crystallographic study of cronstedtite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, (26): 293-304.

Recibido: 9 de agosto de 2004
Aceptado: 15 de setiembre de 2004