

HISTORIA NATURAL

Tercera Serie | Volumen 13 (2) | 2023/5-14

SOBRE LA ANTIGUA MINA DE AZUFRE EN LA ZONA DE VALENZUELA, PARAGUAY

About the Ancient Sulfur Mine in the Valenzuela, Area, Paraguay

Moisés Gadea¹, Edher Herrera², Matías Tondo³, Milciades Vera³
y Alcides Caballero³

¹Encargado de Cátedra, Petrología Sedimentaria. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Asunción, Paraguay. moi7moses@yahoo.com

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Asunción.

³Geólogo. Investigador Independiente.

AZARA
FUNDACIÓN DE HISTORIA NATURAL

umai Universidad
Maimónides

Resumen. Durante la Guerra Grande (1865-1870) se extraía azufre para la fabricación de pólvora de una mina de sulfuro de hierro ubicada en la zona de Valenzuela. Este tipo de mineral, de carácter sedimentario, se encontraba en forma de concreciones en las limolitas de la Formación Eusebio Ayala, la cual es una unidad geológica incluida dentro del Grupo Itacurubí, que pertenece sistema del Paleozoico Inferior del Paraguay Oriental. Mediante el uso de espectrometría de rayos X, se ha determinado que el sulfuro de hierro contiene aproximadamente un 48% de azufre y 38% de hierro, acompañados por elementos accesorios y trazas. Además, se destaca que este sitio detenta un interesante potencial tanto geoturístico como arqueológico.

Palabras clave. Azufre, Sulfuro de hierro, Mina, Valenzuela, Guerra Grande.

Abstract. During the Guerra Grande (1865-1870), sulfur was extracted from an iron sulfide mine located in the Valenzuela area for the production of gunpowder. This type of mineral, of sedimentary nature, was found in the form of concretions in the siltites of the Eusebio Ayala Formation, which is a geological unit included in the Itacurubí Group, belonging to the Lower Paleozoic System of Eastern Paraguay. By using X-ray spectrometry, it has been determined that iron sulfide contains the approximately 48% sulfur and 38% iron, along with minor and trace elements. Furthermore, it is noted that this site has an interesting geotourism and archaeological potential.

Keywords. Sulfur, Iron sulfide, Ore, Valenzuela, Great War.

INTRODUCCIÓN

El elemento azufre (S) se encuentra en los minerales en forma nativa, en sulfuros y sulfatos (Ramírez y San José, 2006). Según Eckel (1959), no se ha reportado azufre nativo en Paraguay, pero sí en forma de pirita en la veta Del Puerto en las cercanías de la ciudad de Caapucu.

En el mapa metalogénico del Paraguay se reconoce las manifestaciones de azufre en la región de Encarnación, Guaira y Amambay en forma de piedras semipreciosas asociados a tierras raras en vetas y zonas de cizalla; en depósitos de placeres y yacimientos metasomáticos (Proyecto PAR, 1986). Se ha reportado pirita en vetas en las cercanías de Caacupe; en forma de sulfato en la zona del antiguo paso de Santa María no lejos del río Tebicuary; así también en la cuenca del arroyo Yhaguy que dista cinco kilómetros de Itacurubi (González, 1964).

En relación a la manifestación de azufre en la cuenca del Yhaguy en Cordillera, según los documentos del Archivo Nacional (1867) y las menciones de Bertoni (1940); Eckel (1959); Harrington (1972); Plá (1985); Cardozo (2010) y Pérez Acosta (2011) con respecto a la existencia de una mina de sulfuro en forma de sulfuro de hierro, de la cual se extraía azufre como materia prima para la fabricación de pólvora en tiempos de la Guerra contra La Triple Alianza, que tuvo su inicio en 1865 y culminó en 1870.

La mina de azufre fue localizada en el contexto de la guerra por el ingeniero mineralogista inglés Charles Twite entre los lapsos finales del año 1866 y comienzos de 1867. Este tiempo incierto del hallazgo se deduce a partir de la mención de la mina de *hierro sulfuro* en el informe anual de 1866 presentado por Twite en 1867 (Plá, 1985).

En el predio de la mina existía una fábrica donde se procesaba el mineral, la cual proporcionó la mayor parte, o casi la totalidad

del azufre necesario para la obtención de pólvora (Eckel, 1959).

El Paraguay importaba normalmente diversos tipos de enseres, armamentos, pólvora y azufre; pero ya en plena vigencia de la guerra, luego de la batalla de Riachuelo en junio de 1865, el Paraguay se vio cercenado territorialmente, y así perdió comunicación con el extranjero y sin posibilidades de importar productos según lo necesario como en otros tiempos (Von Horoch y Angulo, 2020), por lo cual tuvo que fabricar su propio pertrecho militar para continuar la defensa (Mendoza, 2010), entre ellos la pólvora, y para ello se requería el azufre.

El lugar referido operaba en Minas Cue, en el paraje anteriormente conocido como Yaguarete Cua, situado entre Itacurubi de la Cordillera y Valenzuela (Fig. 1). La fábrica funcionó desde el año 1867 (Plá, 1985) y en su último tiempo de actividad, las labores operativas se realizaban bajo la dirección del que también fuera el que descubrió la mina: el ingeniero en minas Charles Twite (Archivo Nacional, 1867; Plá, 1985).

El azufre se obtenía de unas exposiciones de limolitas en las laderas, a lo largo de uno de los afluentes del arroyo Yhaguy, de profundidad de unos 2 a 3 metros, un ancho de 10 a 15 metros y una longitud de 150 metros. Se explotaba en los estratos superficiales sin conocerse cabalmente el yacimiento en cuanto a su extensión y riqueza mineral (Bertoni, 1940).

Se requería retirar enormes cantidades de lutitas estériles para obtener escasas cantidades de azufre. Este yacimiento normalmente no se podría considerar como recurso sino en condiciones de extrema emergencia económica o militar (Eckel, 1959). El producto era transportado a la Fundación de Ybycui en donde contaban con morteros especiales para desmenuzar el sulfuro (Pérez Acosta, 2011).

El 7 de agosto de 1869 los aliados ocuparon Valenzuela sin ninguna resistencia y de

paso destruyeron la fábrica de azufre; por lo cual, el suministro del insumo básico para la fabricación de pólvora se detuvo a partir de esa fecha (Rubiani, 2014).

Desde el descubrimiento de la mina en los años 1866/7, el funcionamiento de la fábrica en el año 1867 (Plá, 1985) y su fin en 1869 (Rubiani, 2014), se dice que tuvo una corta pero intensa vigencia operativa de dos años.

MATERIALES Y METODOLOGIA

Se realizó una revisión bibliográfica que abarcó desde un breve resumen de las manifestaciones de azufre en Paraguay hasta la recopilación de información del Archivo Nacional. En este último se obtuvieron datos geográficos sobre la mina en Cordillera, así como otros textos históricos que mencionan su explotación durante la Guerra Grande. Además, se consultó literatura especializada que proporcionó datos sobre el contexto geológico de la mina, en donde se describe las características del mineral, el material encajante y su tipo de yacimiento.

Se realizaron tres visitas al lugar, y en la primera ocasión se llevó a cabo un muestreo del mineral seguido de un reconocimiento de la roca de caja y de sus elementos estructurales. Para georreferenciar el lugar, se utilizó un dispositivo Garmin GPSmap 76CSxc, y posteriormente se creó un mapa mediante el software de Sistema de Información Geográfica QGIS 2.18 Las Palmas.

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra de sulfuro de hierro se recurrió a la técnica de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva modelo EDX-7000 fabricado por Shimadzu. Esta técnica permitió la identificación y la realización de una semi-cuantificación en porcentaje de peso de los elementos presentes en un rango que abarca desde el sodio (Na) hasta el uranio (U) en la tabla periódica.

RESULTADOS

La antigua mina se localiza en los bordes distritales de Valenzuela e Itacurubi de la Cordillera, en un pequeño tributario del arroyo Yhaguy que deviene paralelo y a escasos metros del camino vecinal que conecta aquellos poblados en el departamento de Cordillera (Figura 1). Su coordenada geográfica se define como sigue: 25.507° S, 56.879° O.

Los sedimentos que contienen los minerales de sulfuro de hierro se encuentran en el marco temporal del Paleozoico Inferior del Paraguay Oriental. Según Orué (1996), esta unidad geológica se constituye por una secuencia interestratificada de areniscas, limolitas, arcillitas fosilíferas y areniscas limolíticas. La alternancia de lutitas con fósiles marinos y depósitos fluviales sugiere ambientes litorales, de golfos o bahías (Proyecto PAR, 1986).

La Formación Eusebio Ayala superpone a las unidades ordovícicas del Grupo Caacupe, y se sitúa por debajo de los depósitos fosilíferos marinos de la Formación Vargas Peña en contacto transicional (Uriz et al., 2008); es decir, se constituyen en los estratos basales del Grupo Itacurubi (Harrington, 1972). Orué (1996) incluyó a la Formación Boquerón anterior a la Formación Eusebio Ayala (Tabla 1).

En el lugar de extracción del sulfuro de hierro, se ha reconocido el emplazamiento de limolitas que presentan una costra de meteorización de color castaño claro, y en su interior, el material fresco se lo describe como de color marrón oscuro. En conjunto, estas limolitas son masivas, físciles, expuestas en los flancos de un curso hídrico de orden inferior al del arroyo Yhaguy y que desemboca en éste (Figura 2).

El estrato se encuentra muy tectonizado, y se inclina levemente (~7°) hacia el suroeste. Su línea estructural prominente señala orientación según NNO-SSE (N18°O)

SOBRE LA ANTIGUA MINA DE AZUFRE DE VALENZUELA

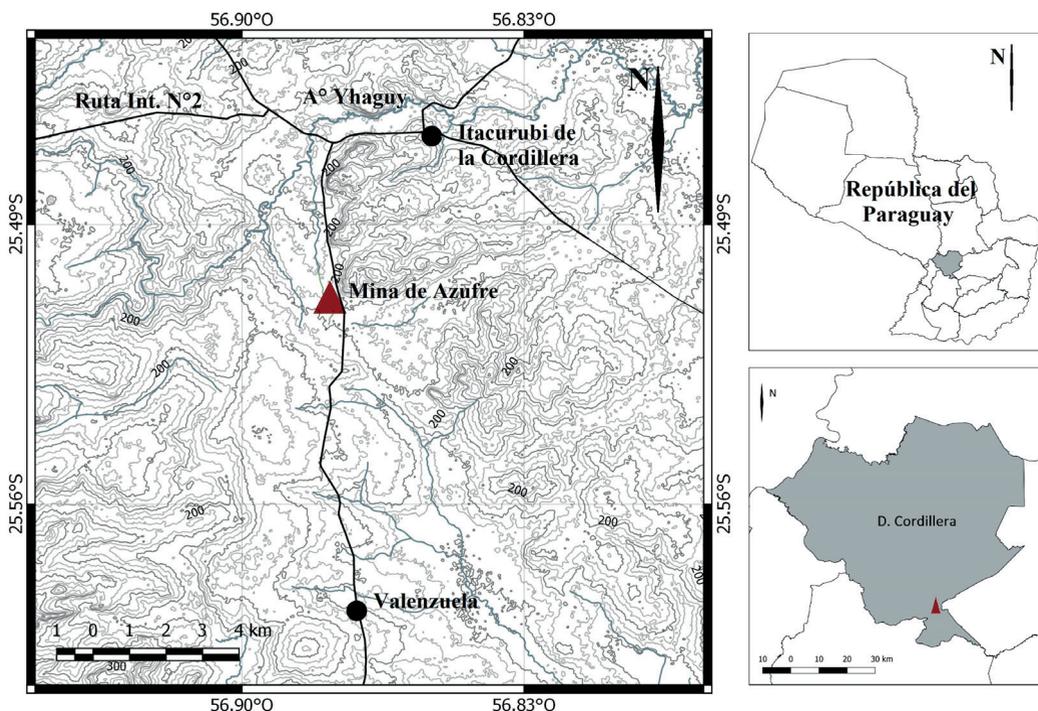


Figura 1 - Ubicación de la antigua mina de azufre en la cuenca del arroyo Yhaguy.

Tabla 1.

Esquema Litoestratigráfico del Paleozoico Inferior del Paraguay Oriental (Harrington 1972 y *Orué 1996)			
Fm. Cari´y	Areniscas y lutitas fosilíferas	Grupo Itacurubí	Silúrico
Fm. Vargas Peña	Lutitas fosilíferas		
Fm. Eusebio Ayala	Areniscas, siltitas, arcillitas fosilíferas*		
Fm. Boquerón*	Tillitas, diamictitas		
Fm. Tobatí	Areniscas	Grupo Caacupé	Ordovícico
Fm. Cerro Jhú	Areniscas arcóscicas		
Fm. Paraguari	Conglomerados		

y subordinadamente su conjugada hacia el ENE-OSO (N-70°E). Se propone aquí que el afluente del arroyo Yhaguy se despliega en conformidad al control estructural en la zona y que la exposición de las li-

molitas en los flancos del arroyo fue posible debido a la erosión regulada en función al sentido principal de las fracturas.

El descubridor de la mina, Charles Twite, dijo que el mineral de sulfuro de hierro



Figura 2 - Despliegue de limolitas de la Formación Eusebio Ayala.

es una marcasita (Archivo Nacional, 1867). Así también, Bertoni (1940) coincidía que el mineral explotado en la mina era marcasita. Eckel (1959) y Harrington (1972) mencionaron la presencia de concreciones de marcasita en las lutitas de la Formación Eusebio Ayala. Se estima aquí, que los primeros exploradores que reportaron al sulfuro de hierro en la mina realizaron reconocimientos macroscópicos del mineral y que debido a su estructura radial muy evidente (Figura 3) reconocieron al sulfuro de hierro como marcasita.

El mineral muestreado en Minas Cue es de color gris oscuro del tipo latón; de brillo metálico y de estructura radial, con hebras de color gris y amarillo alternantes que parten de un núcleo. Las concreciones se expresan de forma oblada o esférica, con sus ejes máximos que sobrepasan al centímetro (Figuras 3 y 5). Despide el olor característico del azufre.

La marcasita es el polimorfo de la pirita (Kitchaev y Ceder, 2016). Polimorfismo en



Figura 3 - Muestra del mineral de sulfuro de hierro obtenido de la antigua mina en Valenzuela. Su hábito fibroso radial a partir de un núcleo es patente en la imagen.

los minerales de dos o más tipos equivale a significar una misma composición química pero con diferentes hábitos cristalinos. La pirita precipita en ambientes básicos y se despliega según un ordenamiento molecular cúbico. Por otra parte, la marcasita se desarrolla en entornos ácidos, con hábito cristalino ortorrómbico, y presenta menor estabilidad en relación a la pirita (Vallentyne, 1963).

Existen piritas radiadas y con hábito acicular, y a razón de ello, estos cristales son frecuentemente confundidos con la marcasita (Rickard, 2012). La pirita presenta una gran variedad de formas y hábitos, y sólo son discriminables con seguridad de la marcasita por medio de análisis por difracción de rayos X (XRD). Durante el desarrollo del presente trabajo no se ha accedido a dicha tecnología, por lo cual nos referimos aquí con respecto al mineral, en término genérico, como *sulfuro de hierro indiferenciado*.

Análisis Cualitativo y Cuantitativo

Como antecedentes de mediciones cuantitativas del mineral en cuestión de Minas Cue, se menciona que el Dr. Francisco Ocariz remitió un informe al Ministe-

Tabla 2.

Elemento	Peso%	[Desvío]	Intensidad (cps/μA)
S	48,587	0,105	82,8970
Fe	38,184	0,034	3327,5598
Si	8,126	0,087	2,1518
Al	3,281	0,346	0,1341
K	1,274	0,012	3,6529
As	0,257	0,006	8,8841
Ca	0,236	0,003	1,0970
Cu	0,039	0,002	3,1921
Ni	0,011	0,002	0,7537
Sr	0,004	0,000	1,1335

rio de Economía en el que se reportó un 53.33% de azufre y 46.67% de hierro (Bertoni, 1940). En otro resultado de análisis, el sulfuro de hierro contiene 50% de azufre y 40% de hierro, con algo de arsénico y cobalto (González, 1964).

En la tabla 2 se detalla el resultado del análisis cualitativo y cuantitativo por medio de espectrometría Raman de la muestra del sulfuro de hierro de Minas Cue

Por lo comprobado en los resultados, los elementos predominantes en el mineral son el azufre y hierro. El silicio, aluminio, potasio, arsénico, calcio se encuentran como accesorios; el cobre, níquel y estroncio como trazas.

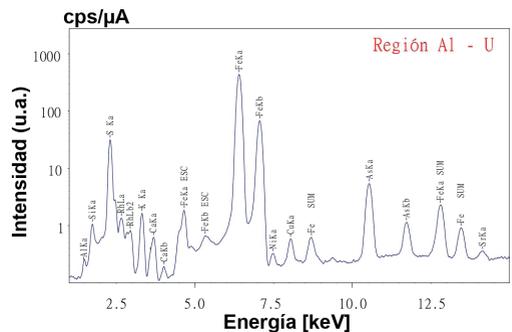
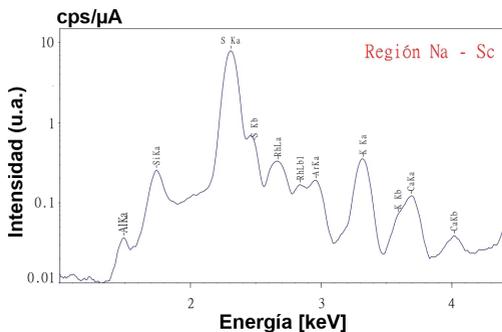


Figura 4 - Espectro de fluorescencia de rayos X del sulfuro de hierro.

Yacimiento

El origen del sulfuro de hierro se relaciona como producto de etapas tardías de procesos hidrogeológicos en rocas sedimentarias o en sistemas hidrotermales (Rickard, 2012). Puede ser posvolcánica, hipergénica, en venas con metales asociados con plomo y zinc (Susaeta, 1989); en depósitos supergénicos y comunmente como menas metamórficas en calizas o en concreciones en arcilla, marga y pizarra (Hurbut y Klein, 1984).

Los depósitos de pirita y marcasita son sulfuros comunes en menas sedimentarias como constituyentes químicamente estables (Maynard, 1983) en forma de cristales únicos, en enjambre, como concreciones concéntricas y en forma de septarios, como

fresas y en pseudomorfos en caparazones fósiles u otras estructuras orgánicas o en oolitos hematíticos (Kalliokoski, 1966).

Para la formación de piritas de hasta 10 cm, la condición del entorno requiere sedimentos no consolidados (> 90% de agua) y abundancia de lodo enriquecido con materia orgánica (Rickard, 2012). El sulfuro de hidrógeno como producto de la acción reductora de bacterias reacciona con el hierro en soluciones mineralizadas formando el sulfuro ferroso, que posteriormente se transforma en pirita o marcasita (Newhouse, 1927; Rickard, 2017).

Los minerales de sulfuro de hierro se encuentran en las limolitas de la Formación Eusebio Ayala en forma de concreciones, de carácter oblado o elongado (Fig. 5). Este tipo de yacencia de sulfuros en sedimentos



Figura 5 - Forma de yacencia de concreciones de sulfuros en las siltitas de la Formación Eusebio Ayala.

es muy frecuente, y se origina durante los procesos diagenéticos (Raiswell, 1982. En Rickard, 2012).

Las rocas sedimentarias de la Formación Eusebio Ayala son de origen playo marino (Geoconsultores, 1998); ambiente marino raso, litoral, asociado a transgresiones marinas mayores (Ciguel, 1988. En Orué, 1996), por lo cual se propone que esta mineralización de sulfuro de hierro en Minas Cue es de carácter sedimentario.

Geoturismo y Turismo de Guerra

En el tiempo de actividad de la fábrica la cantidad de obreros era como 1.000, y en su mayoría mujeres. Aparentemente, excavaron grandes cantidades de lutita, separando a mano las escasas concreciones de marcasita. El material se tostaba en el lugar de la mina en un pequeño horno de ladrillos (Eckel, 1959).

Según Furrier et al. (2023), proponen el desarrollo del geoturismo y turismo de guerra en lugares donde ocurrieron conflictos y batallas y que perduran evidencias de estos episodios, en una manera de mantener viva parte de su historia, a través de museos, monumentos, cementerios, sitios arqueológicos y otros elementos relacionados con la guerra.

Así también Furrier et al. (2023) agregan, que debido al gran interés que generó la Guerra de la Triple Alianza en investigadores, historiadores, aficionados no sólo de los cuatro países involucrados sino en todo el mundo, y en la aparición de nuevas áreas de turismo y que han impulsado la economía en varios lugares que antes eran poco visitados, se propuso la integración de sitios de guerra en el circuito turístico de Paraguay.

Durante la visita del lugar en el año 2016 se pudo comprobar la presencia de una efígie muy corroída del Mariscal López montada sobre un pedestal en el margen oeste

del arroyo, y que ya no se encontraba en la siguiente visita al lugar en el año 2022. Otros indicios de este tipo o remanentes del antiguo establecimiento no fueron hallados.

En el cauce del arroyo se reconoció bloques prismáticos rectangulares quebrados y esparcidos que alcanzaban el metro de longitud. Estos fragmentos prismáticos de roca se constituyen por las limolitas encajantes que contienen el mineral de sulfuro de hierro. Se interpreta a estos bloques como desprendidos de su contexto original por acción del laboreo de la mina en la búsqueda del mineral de interés.

CONCLUSIONES

El lugar estudiado presenta un interés de carácter histórico, científico y turístico, por lo cual se ha considerado relevante reunir información dispersa, visitar el sitio, aportar figuras del mineral y de su emplazamiento dentro del material encajante; describir el tipo de yacimiento, muestrear y analizar el sulfuro de hierro. El resultado del trabajo refleja estas actividades.

Se ha determinado el predominio del azufre y del hierro por medio de tecnología actualizada, y se ha visto que el contenido de aquellos elementos resulta ligeramente inferior a las dos mediciones realizadas en otras épocas, según el alcance de información accedido en esta investigación. Así también se ha conocido con precisión la existencia de otros elementos que acompañan el sulfuro de hierro en forma de accesorios y trazas.

Realizando consideraciones históricas, se puede afirmar que esta mina de azufre fue muy importante en Paraguay por la incidencia que tuvo en los giros históricos en la Guerra Grande en su contribución para la defensa nacional hasta su destrucción en 1869.

Este sitio de la antigua mina presenta potencial geoturístico, para actividades de

turismo de guerra y prospecciones arqueológicas, por lo cual se propone que el sitio sea considerado patrimonio nacional.

AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Lic. Christian Javier Sánchez González de la Comisión Nacional de Energía Atómica - Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica - Universidad Nacional de Asunción por la ayuda y asistencia con el sistema de Fluorescencia de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

- Archivo Nacional. (1867). *Disposiciones sobre la explotación de azufre en el paraje de Yaguareté Cua (Valenzuela)*. Sección Historia, 353 (5), Foja 2.
- Bertoni, G. (1940). *Geografía Económica Nacional del Paraguay*. Biblioteca de la Sociedad Científica del Paraguay, 7. Asunción, PY, Editorial Guaraní.
- Eckel, E. (1959). *Geology and Mineral Resources of Paraguay: Reconnaissance*. Washington DC., EEUU. Geological Survey Paper 327.
- Furrier, M. y Gadea, M. (2023). The Paraguayan War: Geotourism and War Tourism Proposal. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 15(1), 4314-4336.
- Geoconsultores. (1998). *Potencial de Hidrocarburos del Paraguay (áreas de interés prioritario para exploración)*. Asunción, PY. Tomo I. Servicio de Consultoría en Apoyo al Sector de Hidrocarburos del Paraguay.
- González, N. (1964). *Geografía del Paraguay*. Ciudad de México, MX. Editorial Guaranía.
- Harrington, H.J. (1972). *Silurian of Paraguay*. Correlation of the South American Silurian Rocks in W.B.N. Berry y A. J. Boucot (eds.), p. 41-50.
- Kalliokoski, J. (1966). Diagenetic Pyritization in Three Sedimentary Rocks. *Economic Geology*, 61, 872-885.
- Kitchaev, D. y Ceder, G. (2016). Evaluating structure selection in the hydrothermal growth of FeS₂ pyrite and marcasite. *Nature Communication*, 7, 13799.
- Maynard, B. (1983). *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*. Springer-Verlag New York. Inc.
- Mendoza, H. (2010). *La Guerra contra la Triple Alianza 1864-1870*. Asunción, Paraguay. Editorial El Lector. 2ª Parte. Colección Historia General del Paraguay. ABC Color.
- Newhouse, W. (1927). Some forms of Iron Sulfhide Occurring in Coal and Other Sedimentary Rocks. *Journal of Geology*, 35 (1), 73-83.
- Oruê, D. (1996). *Síntese da geologia do Paraguai Oriental, com ênfase para o magmatismo alcalino associado*. Dissertação de Mestrado. São Paulo, BR. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Pérez Acosta, J. (2011). *Carlos Antonio López. Obrero Máximo*. Asunción, PY. Editorial Servilibro. 1ª Edición.
- Plá, J. (1985). La Aventura Mineralógica en Paraguay. *Revista de la Universidad Católica "Nuestra Señora de la Asunción"* 8(1-2), 331-413.
- Proyecto PAR 83/005. (1986). *Mapa Geológico del Paraguay: Texto Explicativo*. Asunción, PY. Dirección del Servicio Geográfico Militar.
- Proyecto PAR 83/005. (1986). *Mapa Metalogénico del Paraguay*. Asunción, PY. 1ª Edición.
- Ramírez, A. y San José, C. (2006). El Azufre en la Naturaleza. *Anales de la Real Academia de Doctores de España*, 10, 33-46.
- Rickard, D. (2012). *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*. Elsevier. Developments in Sedimentology.
- Rubiani, J. (2014). *Repiques y Redobles*. Asunción, PY. Editorial Azeta S.A. Efemérides Históricas del Paraguay.
- Susaeta. (1989). *La Gran Enciclopedia de Minerales*. Checoslovaquia. Editorial Susaeta. 3ª Edición.
- Uriz, N., Alfaro, M., y Galeano, J. (2008). Silurian (Llandovery) Monograptids from Vargas Peña Formation (Paraná Basin, Eastern Paraguay). *Geologica Acta*, 6 (2), 181-190.
- Vallentyne, J. (1963). Isolation of Pyrite Spherules from Recent Sediments. *Limnology and Oceanography*, 8 (1), 1-134.
- Von Horoch, C. y Angulo, R. (2020). *Las Campañas de la Guerra I*. Fernando de la Mora, PY. Editorial Goya. Colección Guerra de la Triple Alianza.

Recibido: 07/07/2023 – Aceptado: 17/07/2023 – Publicado: 17/08/2023