

Estudio termodinámico sobre la mineralogénesis de la Galena en la Mina de Cierco (Alta Ribagorza)

por F. SANDIUMENGE y X. SOLANS

Dept. Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.

RESUMEN

Se efectúa un estudio de la mineralogénesis de la galena en la mina de Cierco (Alta Ribagorza). Se determina a partir de cálculos termodinámicos la solubilidad de la galena en una solución hidrotermal a 150°C y 3 molal de NaCl y se estudian los efectos de los diferentes posibles agentes precipitantes. A partir de las mineralizaciones que acompañan a la galena, del conocimiento que se dispone de las inclusiones presentes en las mineralizaciones se efectúan posibles hipótesis sobre la formación del yacimiento.

Palabras clave: Mineralogía, Termodinámica, Génesis de los minerales, Galena, Cierco.

ABSTRACT

A study on the galena deposition in the Cierco deposit (Alta Ribagorza) has been carried out. The galena solubility in 3 molal NaCl solution to 150°C and a quantitative evaluation of precipitation is computed by thermodynamics calculus. From the ore deposition environment, and inclusion analysis, different hypothesis on the deposition is carried out.

INTRODUCCION

La mina de Cierco se encuentra situada en la comarca de Alta Ribagorza, al este de la carretera que une los pueblos de Bono y Estet, y al sur del pico de la Maladeta (Pirineos). Las mineralizaciones de esta mina han sido repetidas veces y en diferentes aspectos, estudiadas por el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona (Travería, 1964, Travería y Font-Altaba, 1969 y Liesa, 1983). Según los trabajos precedentes, las mineralizaciones se encajan dentro de la serie devoniana del

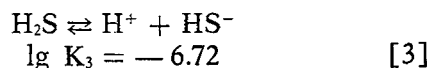
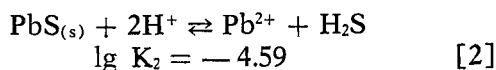
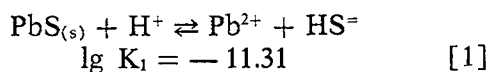
área, de facies Balierra (Mey, 1967 y 1968), y de una intrusión de pórfido diorítico a cuarzo-diorítico del herciniano tardío, lo cual se relaciona con una actividad magmática que no llegó a aflorar a la superficie. La mineralización de plomo y zinc se relaciona genéticamente con los últimos estadios hidrotermales de este magmatismo. Las fracturas en donde encajan las mineralizaciones, se pueden situar en la tercera fase de formación herciniana que posiblemente se reactivaron al final de este ciclo (Castroviejo, 1980 y 1982). Los minerales de ganga (Liesa, 1983) con calcita, cuarzo y baritina, dominando la calcita en los pisos inferiores y la baritina en los superiores. El principal mineral es la galena y en segundo lugar la esfalerita, la riqueza inicial de la galena se cifra en unas $6 \cdot 10^5$ toneladas (Liesa, 1983).

Los resultados más importantes utilizados en este trabajo, de aquellos deducidos por Liesa (1983) son: a) Del estudio de las inclusiones se deduce que la solución hidrotermal contenía cloruros, principalmente NaCl y Ca₂Cl. La temperatura de solución debería de ser 150 °C (Temperatura de homogenización entre 140-190 °C, inferior en los pisos superiores). b) Del estudio estadístico de la composición se deduce que la localización de la muestra es homogénea (Coeficientes de correlación plomo-abcisa = -0.21, plomo ordenada = 0,12, plomo-profundidad = 0.26, cantidad de plomo media $863(6) \cdot 10^3$ ppm). Todo ello sugiere un solo proceso a una temperatura de 150 °C del tipo hidrotermal. Aquí se efectúa un estudio termodinámico de cómo debería de ser esta solución hidrotermal

para producir esta mineralización.

LA SOLUBILIDAD DEL PLOMO

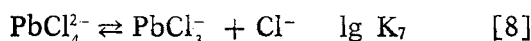
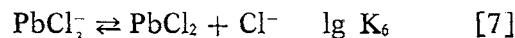
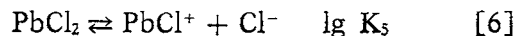
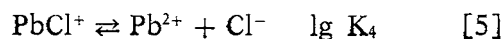
La primera hipótesis de trabajo que vamos a efectuar, es suponer que el ion de plomo se encuentra aislado en la solución, sin formar iones complejos de coordinación. Las ecuaciones de equilibrio que se han de establecer son:



En donde los valores de las constantes de equilibrio se han tomado para la temperatura de 150°C, K_3 de Ellis y Giggenbach (1971), mientras que K_1 y K_2 se han tomado de Helgeson (1969). De la ecuación [3] se deduce que $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HS}^-} / a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-6.72}$; luego en pH ácidos $a_{\text{HS}^-} / a_{\text{H}_2\text{S}}$ (la justificación por la que trabajamos en pH ácidos será efectuada más tarde). Por lo tanto, vamos a considerar que la ecuación que nos indica la solubilidad del plomo es la ecuación [2]. A fin de determinar la solubilidad del ion plomo en una disolución hidrotermal a 150°C, es preciso conocer los coeficientes de actividad de los diferentes iones. Hemos considerado que la solución era 3 molal de NaCl, siguiendo las medidas efectuadas por Liesa (1983) sobre las inclusiones de la galena (23 % de cloruros, 3-4 molal si sólo fuera de NaCl), así como, que los coeficientes para diferentes iones con la misma carga es la misma. El coeficiente del Pb^{2+} se ha deducido con la ecuación extendida de Debye-Hückel, considerando \bar{a} independiente de la temperatura e igual a $4.5 \cdot 10^{-8}$, mientras que A , B e I han sido tomados de Helgeson (1969) y \bar{B} a partir de la ecuación de Anderson (1973). El coeficiente de actividad para las moléculas neutras se ha tomado del valor correspondiente al CO_2 en una solución 3 molal de NaCl (Helgeson, 1969). Con todo ello se obtiene

$$\lg m_{\text{Pb}^{2+}} + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = -3.63 - 2 \text{ pH} \quad [4]$$

La segunda hipótesis, se basa en la presencia de cloruros en las inclusiones, y consiste en suponer que, dentro de la disolución el ion plomo, también se encontraban en forma de iones complejos de cloro. En este caso, además de la ecuación [2] hay que tener en cuenta las siguientes:



De donde la solubilidad del plomo será igual a

$$s = m_{\text{Pb}^{2+}} + m_{\text{PbCl}^+} + m_{\text{PbCl}_2} + m_{\text{PbCl}_3^-} + m_{\text{PbCl}_4^{2-}} = m_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \theta \quad [9]$$

en donde

$$\theta = \sum_{n=0}^4 \beta_n (m_{\text{Cl}^-})^n \quad [10]$$

La ecuación [10] fue definida por Nriagu y Anderson (1971), y en donde, por ejemplo, β_3 es igual a

$$\beta_3 = K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \quad [11]$$

Los valores de los coeficientes de actividad han sido asignados como en el caso anterior, mientras que los valores de K han sido tomados de Helgeson (1969), de donde se obtiene que la solubilidad del plomo a 150°C es igual a

$$\lg s = \lg \theta + \lg m_{\text{Pb}^{2+}} = 0.089 - 2 \text{ pH} - \lg m_{\text{H}_2\text{S}} \quad [12]$$

Una gráfica de la solubilidad del plomo para diferentes valores de pH y de $m_{\text{H}_2\text{S}}$ están representados en la figura 1. Una de las conclusiones que se deduce de esta gráfica es que la solubilidad del plomo aumenta a pH más ácidos, lo cual justifica la hipótesis efectuada anteriormente.

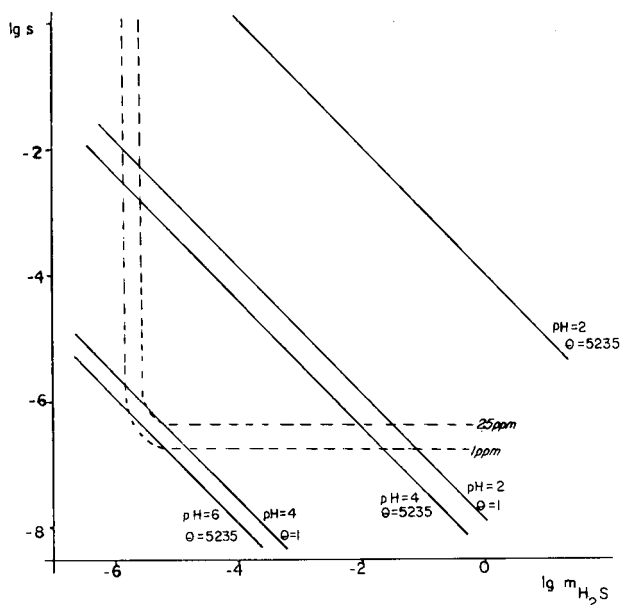


Figura 1. — Solubilidad de la galena en función de pH. En línea discontinua cantidades de galena y H₂S necesarias para precipitar 1 ó 2.5 ppm de galena para una variación de pH de 4 a 4.3.

Figure 1. — Galena solubility-pH. Dotted lines, Pb⁺⁺ and H₂S values to deposit 1 or 2.5 ppm of galena in an increase of pH values from 4 to 4.3.

LOS AGENTES PRECIPITANTES

Para las condiciones consideradas en este papel, varios factores pueden disminuir la solubilidad de la galena y, eventualmente, producir su precipitación en forma de galena.

a) Cambio de pH hacia valores más neutros

A partir de la figura 1 se observa que un aumento de pH produce una disminución de la solubilidad de la galena, por ello puede producir su precipitación.

Para efectuar un cálculo de este efecto, hemos considerado el caso de que la disolución a pH = 4 aumentara a pH = 4.3 y determinar las cantidades de H₂S y Pb²⁺ (libre y complejado) que serían necesarias para depositar 1 o 2.5 ppm de galena. Los resultados se muestran en la misma figura 1. De esta gráfica se deduce que cantidades de H₂S inferiores a 10⁻⁶ o de plomo (libre y complejado) inferiores a 10^{-6.6} son incapaces de precipitar 1 ppm de galena para un pH de 4, por otra parte, el pH debería de ser inferior a 4 si el plomo no se compleja-

ra, mientras que el pH puede ser inferior a 6 en el caso que forme complejos clorados.

b) Enfriamiento

Para estudiar el efecto del enfriamiento de las soluciones, hemos determinado la solubilidad del plomo para las temperaturas de 100, 140, 150, 160, 190 y 200 °C. El método seguido ha sido el mismo desarrollado en el primer apartado. Los valores para los cálculos de 100, 150 y 200 °C han sido tomados de Helgeson (1969), para las temperaturas de 140, 160 y 190 °C se han utilizado las siguientes expresiones definidas en el mismo trabajo.

b.1) Constantes de equilibrio de la disociación de los cloruros

$$\lg \beta = \frac{\Delta S(\text{Tr})}{2.303 R T} [\text{Tr} - (\theta/w)]$$

$$(1 - \exp(b + aT) - c + ((T - \text{Tr})/\theta) -$$

$$- \frac{\Delta H(\text{Tr})}{2.303 R T} \quad [13]$$

en donde las constantes son definidas en el trabajo.

b.2) Constantes de equilibrio de la disociación de la galena, H₂S y HS⁻

$$\lg K(T) = \lg K(\text{Tr}) -$$

$$- \frac{\Delta H(\text{Tr})}{2.303 R} (1/T - 1/\text{Tr}) -$$

$$- \frac{\Delta \bar{C}_p(T - \text{Tr})}{2.303 R T} + \frac{\Delta \bar{C}_p \ln(T/\text{Tr})}{2.303 R} \quad [14]$$

b.3) Los coeficientes de actividad de los iones en solución han sido calculados por medio de la expresión extendida de Debye-Hückel, en donde los valores de A, B e I se han determinado a partir de las expresiones de Helgeson (1969), mientras que \bar{B} , ϵ_{H_2O} y ρ_{H_2O} se han tomado de las expresiones de Anderson (1973).

Los resultados que se han obtenido son:

$$\lg s + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = -1.38 - 2 \text{ pH} \quad [15]$$

(100 °C)

$$\lg s + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = -0.39 - 2 \text{ pH} \quad [16]$$

(140 °C)

$$\lg s + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = 0.23 - 2 \text{ pH} \quad [17]$$

(160 °C)

$$\lg s + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = 1.04 - 2 \text{ pH} \quad [18]$$

(190 °C)

$$\lg s + \lg m_{\text{H}_2\text{S}} = 1.36 - 2 \text{ pH} \quad [19]$$

(200 °C)

mientras que los coeficientes de actividad y constantes de equilibrio obtenidos están listados en la tabla 1.

En la figura 2 hemos representado las solubilidades para diferentes temperaturas, y las curvas que determinan las cantidades necesarias de H₂S y Pb²⁺ (libre y complejo) para precipitar 1 ó 2.5 ppm de galena, para dos casos diferentes, uno el enfriamiento de una solución pH = 4 de 150 °C a 100 °C, y el otro de 150 a 140 °C.

Del resultado de esta gráfica se deduce que son necesarias cantidades superiores a 10^{-5.2} para un enfriamiento de 50 °C, o 10^{-5.7} para un enfriamiento de 10 °C de H₂S y Pb²⁺. Otra conclusión que se deduce a partir de las anteriores ecuaciones o del gráfico es que el descenso de temperatura es un agente precipitante con menor producción de precipitado que el aumento de pH.

c) *Descenso de la actividad de los cloruros*

c) *Descenso de la actividad de los cloruros*

Cualquier causa que produzca un descenso de la actividad del ion cloro produce un aumento de la concentración del ion plomo, según las ecuaciones [5], [6], [7] y [8]. El aumento del ion plomo libre produce su precipitación según la ecuación [2]. Un estudio cuantitativo de este efecto es similar al producido por la neutralización del pH, luego el resultado será similar al observado en la figura 1.

TABLA 1. — Valores obtenidos para las constantes de disociación y de los coeficientes de actividad para diferentes temperaturas.

TABLE 1. — Obtained values for ionization constants and activity coefficients at different temperatures.

lg β	100	140	150	160	190	200
Pb ²⁺ + Cl ⁻ ⇌ PbCl ⁻	1.73	1.85	1.88	1.92	2.06	2.00
Pb ²⁺ + 2 Cl ⁻ ⇌ PbCl ₂	2.04	2.24	2.29	2.36	2.56	2.00
Pb ²⁺ + 3 Cl ⁻ ⇌ PbCl ₃ ⁻	2.13	2.43	2.50	2.60	2.88	3.00
Pb ²⁺ + 4 Cl ⁻ ⇌ PbCl ₄ ²⁻	2.05	2.47	2.57	2.70	3.07	3.00

lg K	100	140	150	160	190	200
H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻	-6.63	-6.68	-6.72	-6.76	-6.89	-6.96
HS ⁻ ⇌ H ⁺ + S ²⁻	-11.78	-10.83	-10.62	-10.41	-9.77	-9.57
PbS ⇌ Pb ²⁺ + S ²⁻	-23.96	-22.48	-21.93	-21.79	-20.73	-20.36

	100	140	150	160	190	200
γ ²⁺	0.072	0.056	0.052	0.048	0.035	0.031
γ ¹⁺	0.660	0.617	0.612	0.589	0.537	0.536
γ ⁰	1.72	1.70	1.70	1.71	1.76	1.74
lg θ	3.27	3.56	3.72	3.71	3.91	4.11

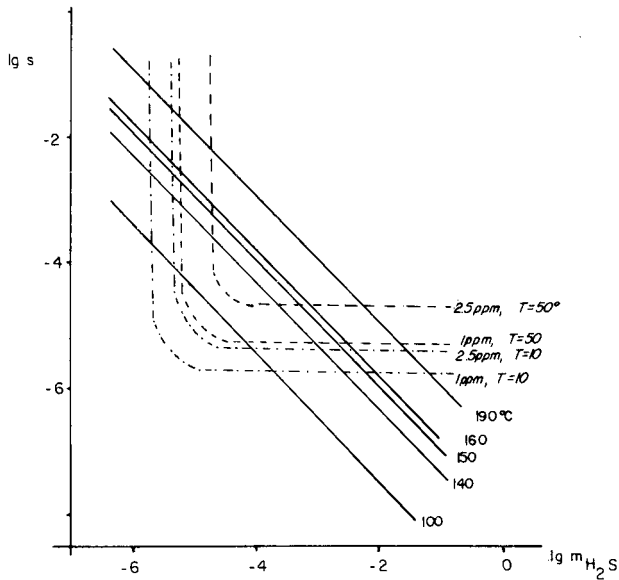
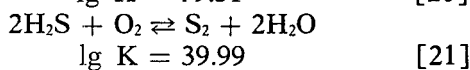
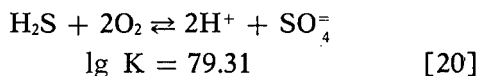


Figura 2. — Solubilidad de la galena en función de T. En líneas discontinuas de galena y H₂S necesarias para precipitar 1 o 2.5 ppm por un descenso de 150 a 100°C. Sn línea raya-punto de 150 a 140°C.

Figure 2. — Galena solubility — T. Dotted lines, Pb⁺⁺ and H₂S values to deposit 1 or 2.5 ppm of galena in a decrease of T, from 150 to 100°C, and 150 to 140°C.

d) Aumento del azufre reducido

Dos causas pueden producir el aumento de la cantidad de H₂S, una de ellas es la reducción de los iones sulfatos o S₂, y el segundo sería una mezcla de dos soluciones hidrotermales. Las ecuaciones que rigen la reducción de los anteriores iones son:



EL ENTORNO DE LA MINERALIZACION

Otro factor a tener en cuenta, a fin de determinar las condiciones en que se efectuó la mineralización, es estudiar el diagrama de estabilidad de los posibles minerales que acompañan a la mineralización. El diagrama de la figura 3 se ha realizado con los valores de Helgeson (1969) para la temperatura de 150°C. Las reacciones que se han tenido en cuenta están listadas en la tabla 2.

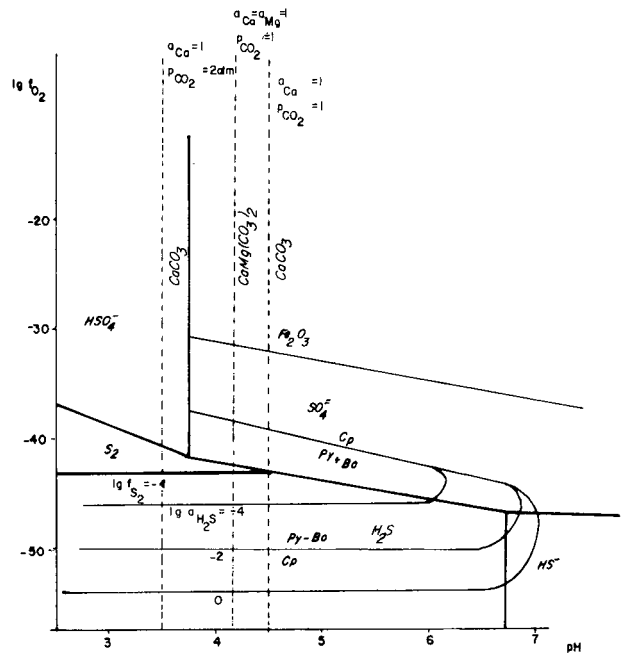


Figura 3. — Diagrama de estabilidad lg fo₂ — pH de los posibles minerales acompañantes a la mineralización de la galena (T = 150°C).

Figure 3. — Stability diagram (lg fo₂ — pH) for joint galena deposition.

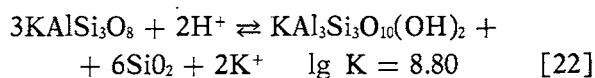
LA MINERALIZACION EN LA MINA DE CIERCO

Los estudios que hemos efectuado se han basado en la precipitación de 1 a 2.5 ppm de galena. Esta hipótesis se basa en el trabajo de Roedder (1960) en donde se relaciona la cantidad global de mineral depositado, en función del tiempo posible que ha durado el período de la mineralización si el flujo de solución fuera constante. Si tenemos en cuenta la complejación del plomo en cloruros dentro de la solución, implica que el pH de la solución es inferior a 6 (Figura 1). Considerar que la precipitación ha durado menos tiempo, obligaría a aumentar el flujo de precipitado de galena a valores superiores a 2.5 ppm, lo cual implica considerar una mayor acidez a la solución (Figura 1).

Otra limitación del pH, la produce la presencia como mineral de ganga de la calcita, pH excesivamente ácidos producirían su solución. La estabilidad de la calcita depende de tres fac-

tores (Figura 3): la actividad del ion calcio, la presión parcial de CO₂ y el pH. Por ello, concentraciones bajas del ion calcio en la solución, o de la presión de CO₂, implica que la calcita sólo sea estable a pH más neutros. Por otra parte, la calcita puede actuar como agente «primario» de precipitación, es decir, inicial, ya que una mayor acidez de la solución produce su solución lo que comporta un aumento de la neutralidad de la solución, de la actividad del ion calcio y de la presión del CO₂, que dificulta una mayor disolución de este mineral y, en cambio, favorece la precipitación de carbonatos de plomo y cinc, minerales que se observan en Cierco. Los otros dos minerales de ganga son el cuarzo y la baritina, los cuales son inertes en medios ácidos.

El tercer indicador de pH es la posible presencia de azufre cristalino junto a la galena. Este no ha sido observado en la mina de Cierco, por lo tanto, o la fugacidad de oxígeno era muy baja ($\lg f_{O_2} \leq -45$) o el pH era más neutro (pH 4.5) o la cantidad de azufre en la solución era muy elevada. El cuarto indicador del pH es la alteración de cuarzo a sericita que apunta Castroviejo (1980). Esta viene definida por la reacción



en donde la constante de equilibrio ha sido determinada para 150 °C a partir de los datos de Helgeson (1969). Para que esta reacción tenga lugar por medio de un tamponamiento externo, ya que no aparece faldespato alcalino, el pH ha de ser inferior a 4.4. Lo que podría ser un indicador del estado inicial de la solución hidrotermal, si esta alteración fuera «primaria».

Respecto al acotamiento de la fugacidad del oxígeno, viene determinada por la coexistencia en la mina de Cierco de calcopirita y piritita, ello nos implicaría un $\lg f_{O_2} \leq -35$ (Figura 3), dependiendo este límite del pH de la solución. La presencia de sulfatos en las inclusiones no ha sido mencionado por Liesa (1983), ello implicaría unos $\lg f_{O_2} \leq -45$. Este hecho estaría de acuerdo con la no observancia de sulfatos como mineralizaciones minoritarias, solamente Travería (1964) observó la presencia de yeso junto a la galena, precipitación que se produce a $pH \geq 5$, lo cual sugiere como un producto final del proceso hidrotermal. Otra limitación de la fugacidad del oxígeno es la cantidad de azufre total en la solución, que condiciona el equilibrio calcopirita-piritita, si esta cantidad es muy elevada implica que la fugacidad del oxígeno descienda mucho más, pero según los resultados de Barton y Toulmin (1966), un aumento de la cantidad de azufre en la solución produce una mayor cantidad de hierro en la galena y en la esfalerita.

TABLA 2. — Equilibrios utilizados para la elaboración de la figura 3.

TABLE 2. — Log K used in the computation of figure 3.

Reacción	log K
$SH_2 \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	-6.72
$2 H_2S + O_2 \rightleftharpoons S_2 + 2 H_2O$	39.99
$H_2S + 2 O_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + SO_4^{2-}$	79.31
$HS^- + 2 O_2 \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	86.03
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	-3.74
$5 CuFeS_2 + S_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 4 FeS_2$	14.2
$5 CuFeS_2 + 2 H_2S + O_2 \rightleftharpoons 4 FeS_2 + Cu_5FeS_4 + 2 H_2O$	54.19
$3/2 O_2 + 1/2 S_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2 H^+$	43.20
$FeS_2 + 3/2 O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2 S_2$	34.66
$CaCO_3 + 2 H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2O + CO_2$	9.04
$CaMg(CO_3)_2 + 4 H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2 H_2O + 2 CO_2$	17.16

En algunas inclusiones de capas superiores se ha observado una temperatura de homogeneización inferior (Liesa, 1983). Ello puede implicar dos hechos: un descenso de la temperatura al subir a capas superiores la solución hidrotermal, lo cual produce la precipitación de la galena, o una menor solubilidad de cloruros dentro de la solución hidrotermal, como no se encuentran cloruros entre los minerales minoritarios, esta disminución de actividad de los cloruros tendría que producirse por su disolución en aguas «dulces».

De los resultados publicados hasta ahora sobre la mineralización de Cierco y de los resultados termodinámicos, parece deducirse que la solución hidrotermal era ácida ($\text{pH} = 4 - 5$) en un ambiente de fugacidad de oxígeno del orden $-50 \leq \lg f_{\text{O}_2} \leq -45$. El inicial agente precipitante fue la neutralización del pH, aunque también pudo influir conjuntamente un descenso de temperaturas y de la actividad de cloruros, lo cual llevó a la solución a pH más neutros y a zonas en que el ion SO_4^{2-} pudiera ser estable. Otros agentes precipitantes que aquí se han estudiado o que algunos autores han citado como los orgánicos, reducción de sulfatos o efectos de otra solución hidrotermal, no son fáciles de suponer su actividad por la ausencia de biomineralizaciones, cristalización dominante de sulfuros o por homogeneidad y falta de zonación de la galena.

Los autores desean expresar sus agradecimiento al Dr. Carlos Ayora (Depto. Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona) y a Montse Liesa (Depto. Petrología, Universidad de Barcelona) por las discusiones mantenidas.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, G. M. (1973): *Econ. Geol.*, 68, 480-492.
BARTON, P. B., Jr. y TOULMIN, P. (1966): *Econ. Geol.*, 61, 815-849.
CASTROVIEJO, J. R. (1980): *Informes internos de la Empresa de Investigaciones mineras*. ADARO, dic. 1980, 1-46.
CASTROVIEJO, J. R. (1982): *Informes internos de la Empresa de Investigaciones mineras*. ADARO, marzo 1982, 1-186.
ELLIS, A. y GIGGENBACH, W. (1971): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 247-260.
HELGESON, H. C. (1969): *Am. J. Science*, 267, 729-804.
LIESA, M. (1983): *Estudi dels elements traça en esfalerites i galenes. Aplicació a la mineralització del Cierco* (Alt Ribagorça). Trabajos de Tesina, Universidad de Barcelona.
MEY, P. H. W. (1967): *Leidse Geologische*, 41, 153-220.
MEY, P. H. W. (1968): *Leidse Geologische*, 41, 229-292.
NRIAGU, J. O. y ANDERSON, G. M. (1971): *Chem. Geol.* 7, 171-183.
ROEDDER, E. (1960): *Int. Geol. Cong. Copenhagen*, XVI, 218-229.
TRAVERIA, A. (1964): *Mineralogía y génesi del yacimiento de galena y blenda de Cierco* (Pont de Surt-Lérida). Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona.
TRAVERIA, A. y FONT-ALTABA, M. (1969): *Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat.*, 67, 373-402.

Recibido, julio 1985.