

Los complejos de Azufre en las soluciones hidrotermales

X. SOLANS

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.
Gran Vía de les Corts Catalanes, 585, 08007 Barcelona. España.

RESUMEN

Un estudio de los diferentes complejos de azufre en las soluciones hidrotermales ($S^{=}$, HS^{-} , H_2S , HSO_4^{-} y $SO_4^{=}$) ha sido efectuado, considerando como variables $\lg f_{O_2}$, pH, T y molalidad de la solución de NaCl. Se observa que la zona de mayor concentración dentro de la solución de los complejos H_2S y HSO_4^{-} aumenta con la temperatura, a base de disminuir la zona de existencia del ión $SO_4^{=}$. Los resultados obtenidos se comparan con algún ejemplo de yacimiento hidrotermal.

Palabras Clave: Mineralogía, Termodinámica, Yacimientos, Hidrotermales, Complejos de azufre, Solubilidades.

ABSTRACT

A study on the different sulphur complexes in hydrothermal solutions ($S^{=}$, HS^{-} , H_2S , HSO_4^{-} , and $SO_4^{=}$) has been carried out, $\lg f_{O_2}$, pH, T and molality of NaCl solution has been assumed as variables. The range of values with higher concentration of H_2S and HSO_4^{-} complex increase with the temperature. The obtained results are discussed with hydrothermal ores.

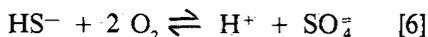
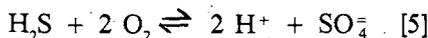
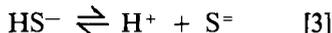
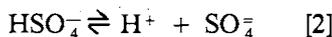
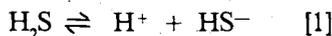
INTRODUCCION

La mineralogénesis de sulfuros metálicos en yacimientos hidrotermales suele ir acompañada de la formación de otros minerales. Estos minerales complementarios al proceso dependen de las condiciones en que se realiza las mineralizaciones. Hay una serie de parámetros básicos que permiten definir las condiciones de la solución hidrotermal, estos son $\lg f_{O_2}$, pH y T. De éstos tres parámetros sólo uno puede ser conocido al estudiar el yacimiento, y es la temperatura, la cual se determina a partir de la temperatura de homogeneización de las inclusiones observadas en los minerales formados. Los otros dos parámetros sólo pueden determinarse a partir de los minerales complementarios que se han formado (Sandiumenge y Solans, 1985).

El presente estudio sólo depende determinar los complejos de azufre dominantes dentro de una solución acuosa en función de los anteriores parámetros.

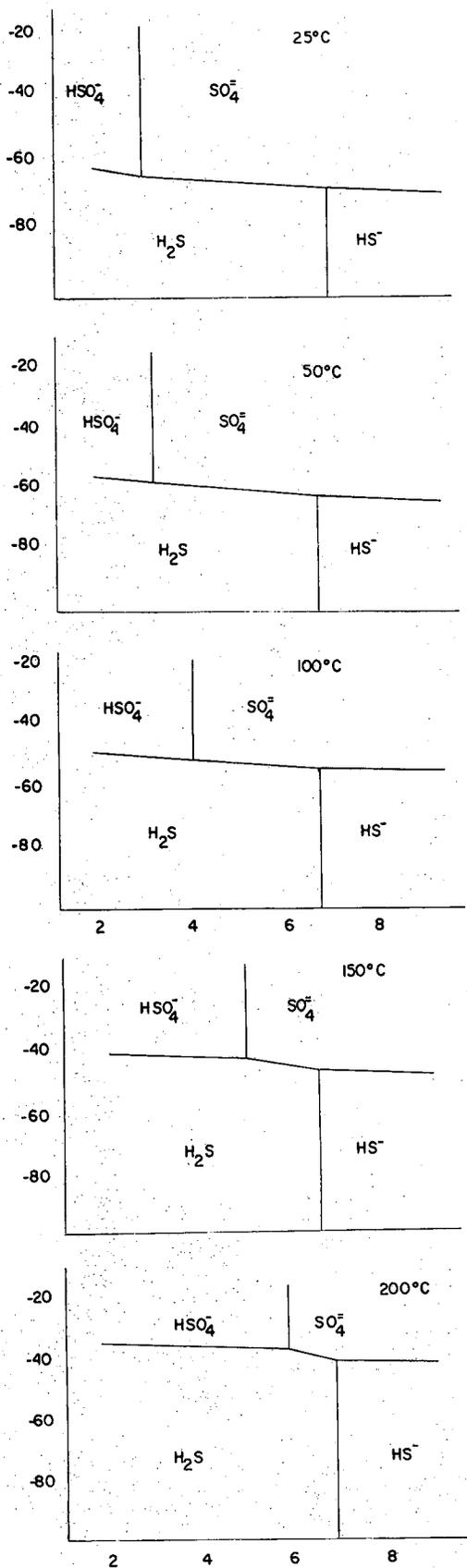
DETERMINACION DE LOS DIAGRAMAS

Los complejos de azufre que se han considerado son $SO_4^{=}$, HSO_4^{-} , H_2S , HS^{-} y $S^{=}$, por lo tanto las reacciones que se han tenido en cuenta son:



Los valores de las diferentes constantes de equilibrio para las diferentes temperaturas se han tomado de Helgeson (1969) y el método de trabajo seguido para efectuar los cálculos así como la determinación de los coeficientes de actividad ha sido el mismo descrito en el trabajo precedente (Sandiumenge y Solans, 1985).

Las líneas representadas en los diagramas corresponden al caso en que la concentración de los dos iones es la misma, así por ejemplo, para la reacción [5] se ha representado la recta en que $X_{H_2S} = X_{SO_4^{=}}$. Por lo tanto las diferentes zonas corresponden a aquellas en que cada ión es mayoritario, mientras que en inferiores proporciones subsisten los otros. Dos hechos se desean remarcar, el primero de ellos, es que generalmente las solubilidades de los sulfuros metálicos sólo son importantes a pH inferiores de 7, lo cual produce la no aparición del ion $S^{=}$ en cantidad importante dentro de las soluciones hidrotermales de interés geológico (Los resultados obtenidos son: El ión $S^{=}$ sólo es



mayoritario para pH superiores a 14 (a 9) según sea la temperatura de la solución de 25°C (a 200°C). El segundo es que la oxidación de los complejos H_2S y HS^- pueden producir S_2 (gas), el cual, a su vez, por oxidación dar los iones SO_4^{2-} y HSO_4^- , la presencia de este gas depende de la fugacidad de S_2 en la solución, como este gas suele ser poco importante en el proceso de las mineralizaciones a partir de las soluciones hidrotermales, tampoco se ha tenido en cuenta en el momento de elaborar los diagramas. Los diagramas obtenidos para diferentes temperaturas se han representado en la figura 1.

Las variaciones para diferentes molalidades de la solución del NaCl (se ha trabajado para molalidades 1, 2 y 3) son muy pequeñas ($\Delta pH < 0.2$ y $\Delta \lg f_{O_2} < 0.3$) para ser representadas en el diagrama, los resultados son, un aumento de la molalidad de NaCl a una temperatura determinada produce un aumento de la zona H_2S y HSO_4^- en detrimento de las zonas de HS^- y SO_4^{2-} .

DISCUSIÓN

De la comparación de los cinco diagramas se deduce que para medios ácidos y poco oxigenados el complejo de azufre dominante es el H_2S , mientras que para medios más oxigenados es el ión sulfato para aquellos valores del pH de interés geológico, sólo a altas temperaturas empieza a tenerse importancia el ión HSO_4^- . A fin de ver la influencia de la temperatura, en la figura 2 se ha representado un diagrama T-pH para $\lg f_{O_2} = -60$ (fugacidad del oxígeno en el aire).

Observese que soluciones hidrotermales de baja temperatura (50-100°C) favorecen la creación de sulfatos como minerales complementarios, el mismo efecto lo produce precipitaciones del mineral principal por descenso de temperatura o por aumento de la concentración de H_2S producida por la mezcla de dos soluciones (un aumento de la concentración de H_2S no sólo puede producir la precipitación del mineral principal, sino también un aumento del ión SO_4^{2-} según el equilibrio [5].



Figura 1.- Diagramas $\lg f_{O_2}$ - pH para diferentes temperaturas, indicando las condiciones de presencia mayoritaria dentro de la solución hidrotermal de cada uno de los diferentes complejos de azufre.

Figure 1.- $\lg f_{O_2}$ - pH diagrams for different temperatures, showing the most important S complex for each condition.

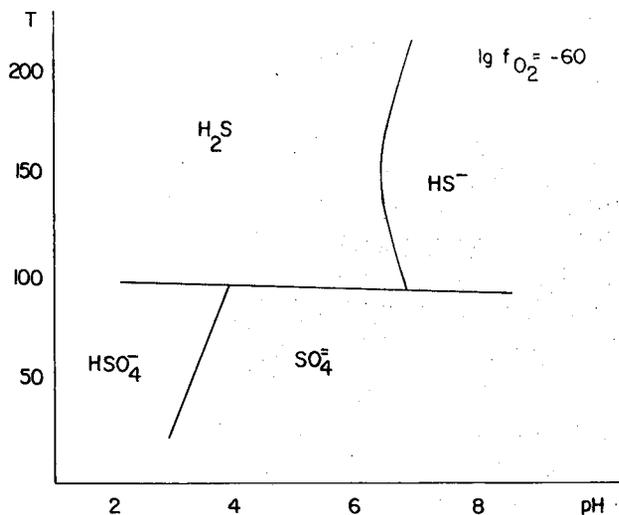


Figura 2.- Diagrama T - pH para $\lg f_{O_2} = -60$, indicando las condiciones de presencia mayoritaria de cada uno de los complejos de azufre.

Figure 2.- T - pH diagram, showing the condition of S complexes.

Mientras que soluciones hidrotermales de alta temperatura (100°C-200°C) no inducen a la generación de sulfatos, así como las precipitaciones del mineral principal por aumento del pH o precipitaciones del mineral principal por aumento del pH o por disolución de iones cloros, ya que estos dos métodos de precipitación son por aumento de la concentración de iones plomo,

que arrastran en su precipitación iones H_2S , que según la ecuación [5] fomentan el paso de iones sulfato a H_2S .

Un ejemplo de estos resultados son los yacimientos de galena y esfalerita del valle de Missisipi (Anderson 1973) y el de Cierco (Santdiuenge y Solans, 1985). En el primero de ellos la temperatura de la solución se ha determinado en 80°C, y en este yacimiento han sido observados iones sulfatos en las inclusiones así como en los minerales complementarios, mientras que en el de Cierco (Liesa, 1983) la temperatura es de 150°C, y sólo se han observado pequeñas cantidades de yeso (Travería, 1964) y barita coetáneas al proceso hidrotermal.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, G.M., 1973: *Econ. Geol.*, 68, 480-492.
- HELGENSON, 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. Univ. de Barcelona.
- SANDIUMENGE, F., y SOLANS, X., 1985: *Acta Geol. Hisp.* (en prensa).
- TRAVERÍA, A., 1964: *Mineralogía y génesis del yacimiento de galena y blenda de Cierco (Pont de Suert - Lérida)*. Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona.

Recibido, octubre 1985