

Distribución del azufre en los carbones albienses de la cuenca del Maestrazgo

X. QUEROL, J.S. CHINCHÓN y A. LÓPEZ

Institut de Geologia Jaume Almera, C.S.I.C., c. Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.

RESUMEN

En la cuenca del Maestrazgo, durante el Albiense medio, tiene lugar el depósito de facies carbonosas en las áreas proximales de un delta-estuario. Dicho depósito está controlado por un conjunto de accidentes distensivos que compartimentan el espacio sedimentario de la citada cuenca en cuatro cubetas. Únicamente las situadas en el sector norte —cubetas de Castellote y Calanda—, presentan niveles de carbón explotable. Los carbones explotados son predominantemente carbones subbituminosos con alto contenido en azufre. En el presente trabajo se caracterizan las fases inorgánicas que contienen azufre: a) Diferentes sulfatos de calcio, hierro y magnesio. b) Sulfuros de hierro (pirita framboidal, euhédrica, masiva y fibrosa y marcasita radial, anhedral y fibrosa). Se describen los diferentes tipos de distribución vertical a nivel de capa y se relacionan las distribuciones verticales del contenido en azufre con algunos rasgos sedimentológicos, observándose un claro aumento del contenido en sulfuros a techo de capas cubiertas por sedimentos que reflejan una clara influencia marina.

Palabras clave: Azufre. Carbones subbituminosos. Cuenca del Maestrazgo. Albiense medio.

ABSTRACT

Important accumulation of coal took place in the proximal areas of a Delta-Estuary, of the Maestrazgo Basin during Middle Albian (Late Lower Cretaceous). Tectosedimentary control of this depositional system was carried out by distensive faults, that created a sedimentary space divided in four principal subbasins. Only two subbasins (Calanda and Castellote), located in the northern sector of Maestrazgo Basin, contain workable coal deposits. These are dominantly subbituminous coals and present high sulfur contents. In the present study inorganic sulfur bearing phases: a) Calcium, iron and magnesium sulfates. b) Iron sulfides (Framboidal, euhedral fibrous and massive Pyrite, and radial, anhedral and fibrous Marcasite) and vertical distribution of sulfur in coal seams from Maestrazgo Basin coal are characterized. Some relations with iron sulfide contents and sedimentological features of interlayered sediments are showed, so

there is a clear tendency to increase iron sulfide content in the roofs of coal seams which are covered by marine influenced sediments.

Key Words: Sulfur. Subbituminous coal. Maestrazgo Basin. Middle Albian.

INTRODUCCIÓN

El azufre contenido en los carbones puede presentarse tanto en la fase mineral como en la fase orgánica. La caracterización de este azufre constituye un paso imprescindible si se pretende disminuir sus contenidos mediante procesos de lavado, los cuales permiten ampliar sus aplicaciones industriales y reducir los vertidos a la atmósfera de los óxidos de azufre que se producen en la combustión de los carbones. Por este motivo y desde los años 60, han sido numerosos los autores que han descrito las diferentes fases en las que se presenta el azufre en gran cantidad de cuencas mineras del carbón, o bien en turberas actuales. Entre estos cabe destacar: Williams y Keith (1963), Parratt y Kullerud (1967), Reidenover *et al.*, (1967), Gluskoter y Simon (1968), Rao y Gluskoter (1973), Smith y Batts (1973), Boctor *et al.*, (1976), Casagrande *et al.*, (1977), Lett y Fletcher (1980) Altschuler *et al.*, (1983), Shimoyama (1984), Spears y Caswell (1986), Wiese y Fyfe (1986), Bustin y Lowe (1987).

Todos los autores citados coinciden en distinguir dos tipos de azufre en los carbones:

Azufre orgánico

El azufre puede estar incluido en el carbón formando parte de moléculas orgánicas tales como:

—Mercaptan o Thiol, —Sulfuro o Thiol-Esther, — Disulfuros orgánicos, —Sistemas aromáticos, etc. (Gluskoter y Simon, 1968).

El lavado del azufre orgánico requiere procedimientos químicos muy complicados que imposibilitan el proceso a nivel industrial.

Azufre inorgánico

1. *Azufre nativo*. Esta fase ha sido citada por algunos autores, pero de forma muy poco frecuente y en concentraciones poco importantes.

2. *Azufre sulfuro*. Los sulfuros más frecuentes son los sulfuros de hierro: — Pirita (cúbica)—. Marcasita (rómbrica). — Melnikovita (criptocristalino de origen coloidal). El más abundante es la pirita, que puede precipitar en todos los estadios de incorporación de materia mineral al carbón (desde la fase sigenética, con mecanismos de precipitación predominantemente bacteriana, a la epigenética, predominantemente por procesos químicos). Otros sulfuros descritos en carbones, pero siempre en cantidades traza, son: Esfalerita, galena, calco-

pirita y pirrotina, siempre se encuentran mineralizados en el carbón en la fase epigenética.

A nivel industrial, el azufre sulfuro puede ser lavado del carbón, debido a la gran diferencia de densidades que existe entre sulfuros y macerales. Este proceso exige que los sulfuros se presenten con granulometrías que permitan su separación sin tener que triturar el carbón hasta tamaños de grano muy reducidos.

3. *Azufre sulfato*. La forma más frecuente es el yeso y en menor proporción la basanita. La presencia de sulfatos aumenta con el grado de alteración del carbón, debido a la alteración de la pirita y/o marcasita dando lugar a diferentes sulfatos de hierro.

SITUACIÓN GEOLÓGICA

La cuenca del Maestrazgo se sitúa en la zona de enlace de dos unidades geográficas clásicas: — La Rama Oriental de la Cordillera Ibérica y el sector SW. de los Catalánides (fig. 1). La individualización de la ci-

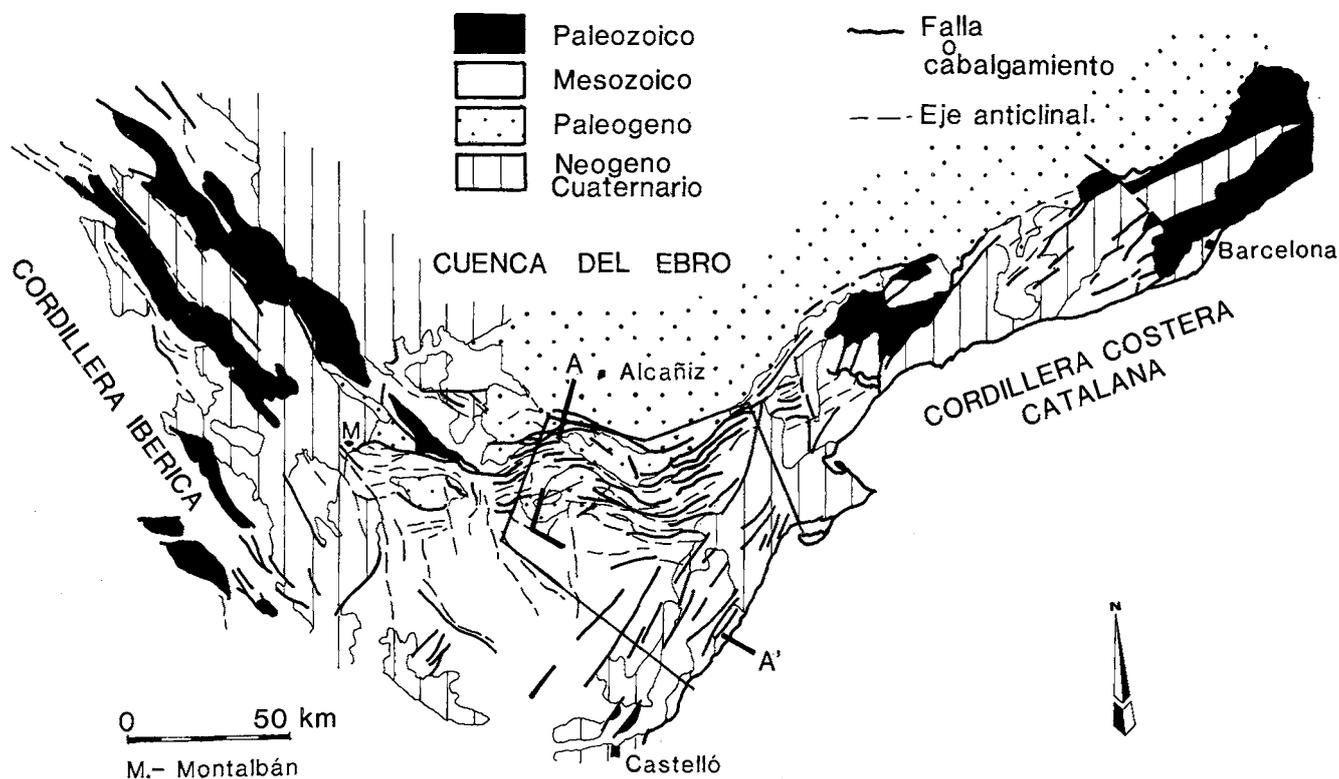


Figura 1.- Situación geográfica de la cuenca Mesozoica del Maestrazgo en el sector de enlace entre la Rama Oriental de la Cordillera Ibérica y los Catalánides. De Guimerà (1984).

Figure 1.- Geographical and Geological setting of Maestrazgo Mesozoic Basin in linking zone between SE Iberian Range and SW Catalanides Range. After Guimerà (1984).

tada cuenca se produce en el Malm. Desde entonces hasta finales del Albiense, tiene lugar la deposición de importantes potencias de carbonatos marinos someros entre los que se intercalan cuñas de carbonatos continentales y de detríticos siliciclásticos.

La cuenca del Maestrazgo es colmatada durante el Albiense por la deposición de las denominadas Facies Utrillas, las cuales están constituidas, en este sector de la Península Ibérica, por dos unidades litoestratigráficas: La Fm. Escucha y la Fm. Arenas de Utrillas. La primera de estas unidades constituye el único componente del sistema deposicional del Albiense medio (Salas, 1987), el cual fue interpretado para las cuencas de Aliaga-Penyagolosa y de Oliete, por Pardo (1979), como el producto de la sedimentación en un modo deposicional de delta dominado por mareas.

Querol (1988) y Querol y Salas (1988) definen dos subambientes generadores de carbón dentro de un modelo deposicional de delta estuario: — Facies de llanura deltaica de inundación, registradas preferentemente en la cubeta de Calanda (fig. 2) — Facies del cinturón de marismas, registrada mayoritariamente en la cubeta de Castellote y con mayor influencia marina en el medio deposicional (fig. 2).

Los contenidos en azufre de los carbonos muestrados en la Fm. Escucha en la Cuenca del Maestrazgo, se han podido caracterizar para los depocentros de las cubetas de Castellote y de Calanda, siendo éstas las zonas de máxima acumulación de carbón y en donde éste es explotado, por lo que se ha tenido acceso a muestras poco alteradas.

El rango de los carbonos albienses de este sector de

la Cordillera Ibérica, varía entre lignito y subbituminoso (J. González Prado, com. pers.). Petrográficamente los carbonos de Castellote están constituidos esencialmente por horizontes milimétricos a centimétricos de vitrinitas, con intercalaciones de bandas de vitrinitas muy ricas en microesporas. También son muy abundantes los horizontes milimétricos compuestos básicamente por fusinitas, semifusinitas y esclerotinitas. En los carbonos de Val de la Piedra las microesporinitas, esclerotinitas y las fusinitas no son abundantes, distinguiéndose resinitas y cutinitas.

En las series de Castellote, las capas de carbón explotadas se sitúan en los 110 m basales. En éstos se distinguen 8 capas de interés y sus respectivos carboneros (numeradas de muro a techo). De éstas, las 6 primeras presentan interestériles de facies de influencia marina en el medio deposicional.

En la serie de Mina Patricia (SW de Castellote) se han podido muestrear dos capas del mismo tramo basal explotado en Castellote.

En la serie del desmonte de Val de la Piedra (S de Calanda, Teruel), se distinguen 8 cuerpos carbonosos (A a H de muro a techo), cada uno de los cuales están constituidos por varias capas de carbón. Entre éstas, destaca por su potencia y calidad el nivel E. Solamente a muro de la serie y sobre un tramo margo-arenoso sobre la capa E, se han observado indicios de influencia marina salobre en el medio deposicional. Estos carbonos presentan mayores contenidos en materia mineral que los de la cubeta de Castellote, hasta el punto que la gran abundancia de ésta, dificulta su estudio petrográfico.

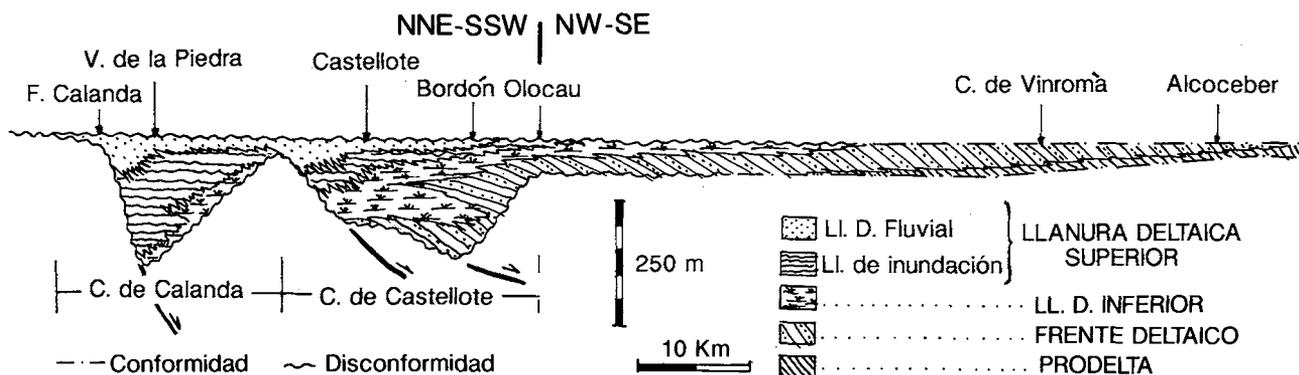


Figura 2.- Correlación de facies del sistema deposicional deltaico del Albiense medio a través de la cuenca del Maestrazgo. Situación de la sección en fig. 1.

Figure 2.- Facies correlation from the Middle Albian Deltaic Depositional System, through Maestrazgo Basin. Cross section location in fig. 1.

EL AZUFRE INORGÁNICO EN LOS CARBONES DE LAS CUBETAS DE CALANDA Y CASTELLOTE

Azufre sulfuro

Los fulfuros de hierro de los carbones albienses de la cuenca del Maestrazgo se presentan en forma de laminaciones, nódulos, raíces y fusenos piritizados, microformas dispersas en macerales y como rellenos de fracturas.

Las fases minerales observadas son la piritita y marcasita, no habiéndose podido observar otros sulfuros (tanto en lámina pulida como por difracción de RX).

Piritita

En el sulfuro dominante, las morfologías con las que se presenta son:

Piritita framboidal (lam. I: a y b): Agregados cristalinos globulares de rombododecaedros o de octaedros, con un diámetro medio de 10 a 20 μm . Su presencia se asocia con la actividad de bacterias sulfato-reductoras. Los framboides pueden encontrarse dispersos en la capa de carbón o acumulados en determinados horizontes dentro de la misma.

Agregados de euhedros (lam. I: c y d): Pueden presentarse aislados o agregados en vitrinitas, fusinitas, semifusinitas y esclerotinitas, también como relleno de fracturas o costras de raíces. El tamaño de los euhedros varía de varias micras a varios milímetros y sus geometrías pueden ser: rombododecaedros, octaedros, cubos o cubos-octaedro.

Piritita fibrosa (lam. II: a): Agregados radiales criptocristalinos de piritita y/o marcasita con diámetros variables (de 25 a 75 μm), restringidos a macroformas con altos contenidos en sulfuros. Esta morfología puede encontrarse en vitrinitas y exinitas, pseudomorfizando la materia carbonosa.

Piritita masiva (lam. II: b): Generalmente se presenta como relleno de pequeñas grietas o de cavidades del tejido vegetal en exinitas, así como cemento o sobrecrecimientos de las morfologías citadas anteriormente. En algunas ocasiones puede encontrarse también pseudomorfizando la materia carbonosa.

Marcasita

Agregados radiales (lam. II: c): Constituidos por anhedros alargados de marcasita con disposición radial sobre un núcleo de piritita preexistente. Estos esferulitos pueden presentar dimensiones variables (de 100 m

a 2 mm) y generalmente se hallan envueltos por una película de piritita masiva de unas 20 μm .

Cristales aislados o agregados cristalinos (lam. II: d): Cristales de marcasita dispersos con dimensiones variables de 10 a 250 μm , o bien agregados cristalinos que en ocasiones pueden presentar una tendencia radial incipiente (100 a 300 μm). Se encuentran como cemento de framboides y euhedros de piritita, dispersos en diferentes macerales, en fracturas y en cavidades del tejido vegetal de exinitas.

Marcasita masiva: Generalmente se halla relleno de cavidades del tejido vegetal y fracturas.

Del estudio de estas fases minerales, de las texturas y las relaciones entre las mismas, Querol (1988) y Querol *et al.* (1988 a y b) se deducen cinco fases de precipitación de sulfuros en los carbones albienses de la Cuenca del Maestrazgo, resumidas en la fig. 3.

Azufre sulfato

Todos los sulfatos observados son de origen secundario y generalmente están asociados a alteraciones de la piritita y marcasita, aumentando la presencia de los mismos con el grado de alteración del carbón. Aunque en otras ocasiones forman eflorescencias en zonas de carbón, con ausencia de sulfuros metálicos, tal vez debidas a la oxidación de sulfuros orgánicos.

Los sulfatos se distribuyen en el carbón, relleno de fracturas, como eflorescencias en carbones expuestos al aire libre, en el interior de las minas o en el laboratorio; como nódulos en el techo de las capas de carbón ricas en pirititas o como cristales aislados o agregados cristalinos en la interesteril.

El sulfato que rellena grietas o forma nódulos es siempre sulfato cálcico: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), o en menor proporción basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

Además de éstos, durante la explotación y en el almacenamiento de las muestras en el laboratorio se forman:

- Rozenita: $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Ferrohexahidratos: $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En la Mina Palestina (Castellote) son frecuentes los sulfatos magnésicos:

- Magnesiocopiapita: $\text{Mg}(\text{Fe Al})_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.
- Epsomita: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La presencia de estos sulfatos se ha asociado a la del Cenomaniense dolomítico, bajo el cual está excavada la citada mina.

Por último, otro de los sulfatos abundantes en los carbones de la cubeta de Castellote es la Amoniojarosita ($\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Este sulfato se ha podido comprobar que se forma en los últimos estadios de alteración del carbón, confiriéndole a éste un aspecto amarillo pulverulento.

La variación del contenido en sulfatos de distintos

niveles en una capa se ha podido cuantificar mediante el análisis mineralógico de las cenizas (por DRX, método de relación de intensidades, R.I.M.). Los resultados de algunas capas estudiadas se reflejan en las figuras 4 y 5.

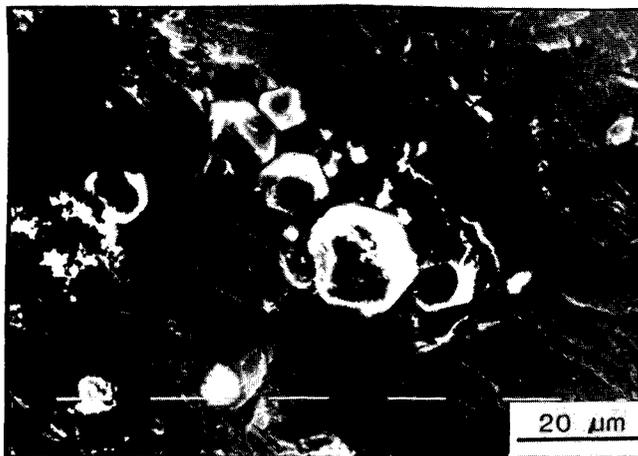
El contenido en azufre total de las capas de carbón de las series de Castellote, Mina Patricia y Desmonte



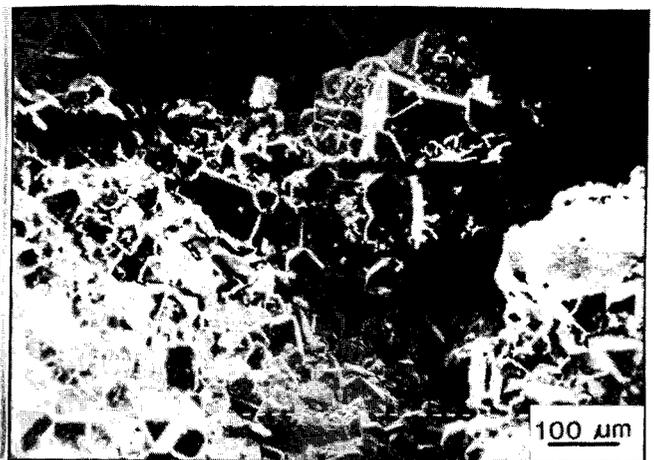
a



b



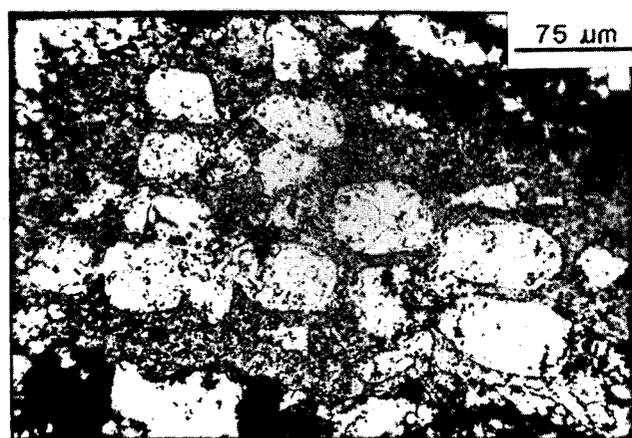
c



d

LÁMINA I. a.- Framboides de pirita constituidos por microcristales rombododecaédricos. b.- Framboides de pirita constituidos por microcristales octaédricos. c.- Rombododecaedros de piritas en cavidades del tejido vegetal en fusinita (fase epigenética temprana). a, b y c Capa 8 de Mina Elvira, cubeta de Castellote. S.E.M. d.- Euhedros de pirita relleno una fractura del carbón: 1.- Cubos (fase epigenética temprana). 2.- Cubo-octaedros (fase epigenética tardia). Capa C de Val de la Piedra, cubeta de Calanda. S.E.M.

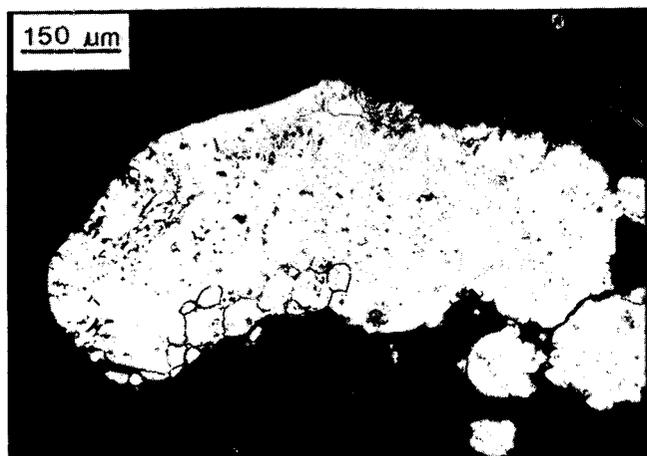
PLATE I. a.- Pyrite framboids of rhombododecahedra microcrystals. b.- Pyrite framboids of octahedra microcrystals. c.- Pyrite rhombododecahedrons fillins cell structures in fusinite. a, b c Coal seam n.8 from the Elvira Mine, Castellote Subbasin, S.E.M. d.- Coal cleat filled by euhedral pyrite: 1.- Cubes (Early Epigenetic Stage). 2.- Cube-octahedrons (Later Epigenetic Stage). Coal seam C from the Val de la Piedra Mine, Clanada Subbasin. S.E.M.



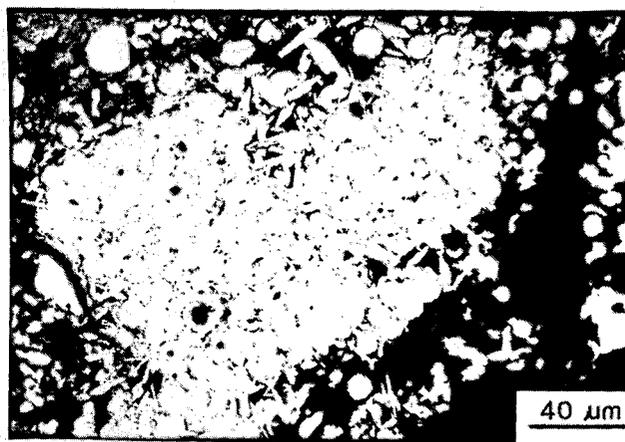
a



b



c



d

LÁMINA II. a.- Fragmento de fusinita o semifusinita pseudomorfizado por pirita y/o marcasita fibrosa. Nótese las diferentes fases singenéticas de precipitación de sulfuros: 1) Framboides dispersos y pirita masiva en las paredes de las cavidades del tejido vegetal (fase singenética temprana). 2) Cemento de framboides y relleno de las cavidades del tejido vegetal por marcasita (fase singenética tardía). 3) Pirita fibrosa pseudomorfiza la materia carbonosa (fase singenética-diagenética). Capa C del desmonte de Val de la Piedra, Cubeta de Calanda. Microscopio óptico de reflexión. b.- Relleno de las cavidades del tejido vegetal de fusinitas por pirita masiva. Capa 5 de Mina Elvira, cubeta de Castellote. S.E.M. c.- Agregado radial de marcasita (fase singenética tardía) sobre agregados de pirita framboidal. Nótese la envoltura externa de pirita masiva. Capa 5 de mina Elvira, cubeta de Castellote. Microscopio óptico de reflexión, nicóles cruzados. d.- Agregados de pirita framboidal cementados por cristales dispersos de marcasita (fase singenética tardía). Capa A del desmonte de Val de la Piedra, cubeta de Calanda. Microscopio óptico de reflexión.

PLATE II. a.- Fusinite or semifusinite pseudomorphized by fibrous pyrite and/or marcasite. Note different stages of syngenetic precipitation of sulfur: 1) Framboidal and massive pyrite as a rim into cell structures (Early Syngenetic Stage). 2) Massive marcasite as cement of framboids and cell filling massive marcasite (Later Syngenetic Stage). 3) Fibrous pyrite pseudomorphize coal matter (Syngenetic-Diagenetic Stage). Coal seam C from the Val de la Piedra Mine, Calanda Subbasin. Reflected light. b.- Massive pyrite as cell filling in fusinite. Coal seam n.5 from the Elvira Mine, Castellote Subbasin. S.E.M. c.- Cluster of radial marcasite (Later Syngenetic Stage) over aggregates of framboidal pyrite. Note the external rim of massive pyrite. Coal seam n.5 from the Elvira Mine, Castellote Subbasin. Reflected light, crossed nicols. d.- Clusters of framboidal pyrite cemented by marcasite scattered aggregates (Later Syngenetic Stage). Coal seam A from the Val de la Piedra Mine, Calanda Subbasin. Reflected light.

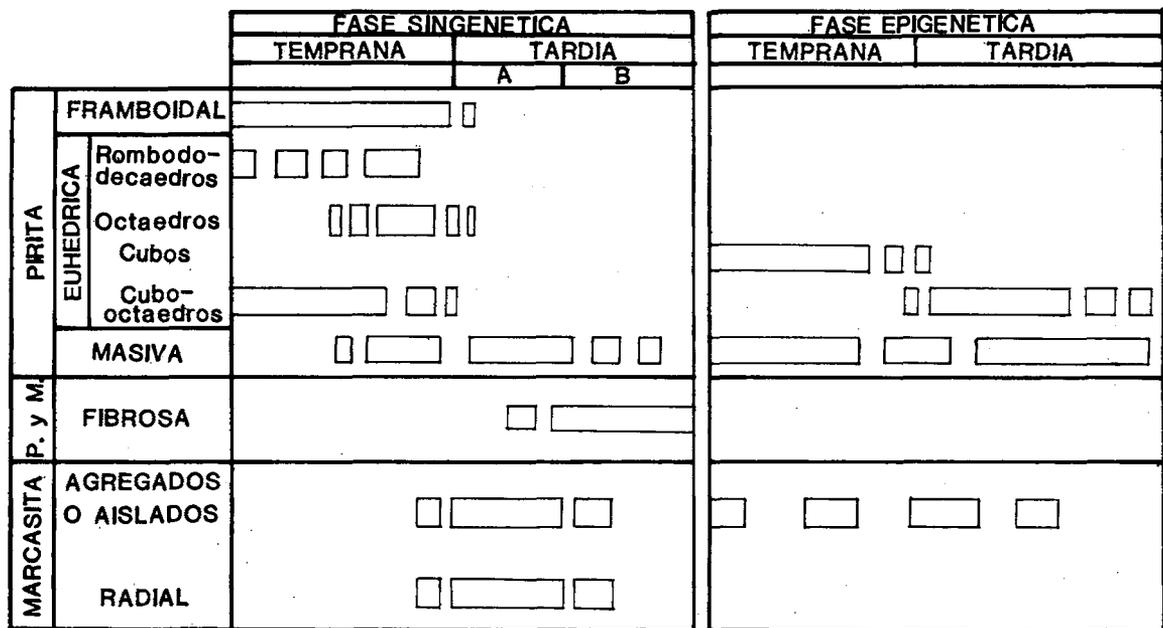


Figura 3.- Fases de precipitación de sulfuros de hierro en los carbones albienses de la cuenca del Maestrazgo (Querol, 1988 y Querol *et al.*, 1988b).

Figure 3.- Iron sulfide precipitation stages in the Albian coals from the Maestrazgo Basin (Querol, 1988 and Querol *et al.*, 1988a).

de Val de la Piedra se reflejan en la tabla I. La distribución vertical del contenido en azufre, humedad y cenizas de algunas de las capas estudiadas se puede apreciar en las figuras 4 y 5.

Como se puede observar en la tabla I, los contenidos en azufre de las capas de la serie de Calanda son bastante superiores a los de las de Castellote (7.16 % frente a 4.19 % de contenido medio en azufre en muestra seca respectivamente). Por otra parte, la relación media: azufre/hematites en cenizas (referida a muestra seca) es también mayor en la serie de Val de la Piedra que en la de Castellote (1.27 frente a 1.02). Con estas relaciones y suponiendo que el hierro de los carbones de Val de la Piedra y Castellote viene aportado prácticamente en su totalidad por los sulfuros de hierro, se puede suponer que los carbones de Val de la Piedra poseen un contenido en azufre orgánico superior a los de Castellote (fig. 7).

Variación vertical

Las distribuciones de los contenidos en azufre total de algunas de las capas estudiadas en las cubetas de Calanda y Castellote, así como las de las cenizas y fases minerales de las mismas, se pueden apreciar en las fi-

guras 4 y 5. De estas distribuciones se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) En la mayoría de las capas estudiadas existe una relación directamente proporcional entre el contenido en cenizas y el contenido en azufre total del carbón (fig. 6). Por lo que se deduce que el contenido en cenizas del carbón vendrá notablemente condicionado por el contenido en sulfuros de hierro.

b) El sulfato cálcico (anhidrita de las cenizas) muestra una variación paralela a la de la hematites, proveniente en su mayor parte de la oxidación de la pirita, aunque en muchos casos el sulfato aumenta hacia la zona media o muro de la capa. La primera de estas observaciones nos confirma el origen del sulfato en estos carbones (alteración de sulfuros). La segunda es el producto de la precipitación de sulfatos a partir de soluciones sobresaturadas que descienden a través de la capa por gravedad. El contenido medio en sulfato cálcico del carbón es de 1.98 para la cubeta de Castellote y 1.74 para la cubeta de Calanda.

c) Tras el examen petrográfico y de difracción de RX de los carbones no se ha detectado la presencia de carbonatos de hierro en los carbones de las cubetas de Castellote y Calanda. Se ha de suponer que la hematites de las cenizas proviene casi en su totalidad de la oxi-

TABLA I.- Análisis elemental de las muestras de carbón de las cubetas de Castellote y Calanda. Resultados en % HR. Humedad relativa, HTA. Cenizas a 750 °C.

TABLE I.- Analysis of the coal samples from Castellote and Calanda Subbasins. Results in % HR. Moisture, HTA. High Temperature Ash (75 °C).

MINA ELVIRA.								
muestra	HR.	HTA.+	C.*	H.*	N.*	S+.	S.*	
C6b-A	15.86	7.61	75.10	6.16	0.83	2.17	2.35	
-B	18.52	8.69				3.23	3.54	
C6b-5-1a	21.87	19.31	72.85	5.34	1.03	2.13	2.64	
5-2a	14.62	11.32				2.66	2.99	
5-3a	25.08	5.96				1.91	2.03	
5-4a	24.47	8.38				2.93	3.20	
5-E	16.33	26.67				9.84	13.41	
C6b-2	17.56	17.95	71.42	5.33	0.82	4.94	6.07	
3	16.18	18.02				4.57	5.58	
8	17.01	21.27				5.31	6.74	
10	15.71	21.75				8.16	10.42	
MINA PATRICIA								
Sant-1	23.34	11.27				2.15	2.42	
-2	24.48	11.29	70.12	5.21	1.00	3.37	3.80	
-3	26.65	5.90				1.13	1.20	
-4	21.85	25.40				3.98	5.33	
MINA PALESTINA								
C6a-01	23.65	11.66				4.84	5.48	
-02	23.11	16.57	70.31	5.42	0.57	5.78	6.93	
-03	19.72	20.97				6.29	7.77	
DESMONTE DE VAL DE LA PIEDRA								
CAPA	FC							
B	12	16.22	38.41			9.17	14.89	
B	13	20.88	19.38	59.75	4.26	0.52	8.15	10.11
B	14	17.64	31.11				9.35	13.57
E	18	17.60	31.78				7.72	11.32
E	19	23.17	11.10	61.53	4.67	0.41	5.72	6.43
E	20	17.53	20.52				9.51	11.96
E	21	16.25	33.52	48.08	4.01	0.35	11.00	16.55
E	22	20.06	18.60				5.13	6.31
E	23	23.90	10.71				5.62	6.29
F	28	23.40	9.67				4.07	4.51
F	29	22.49	13.32	56.82	3.92	0.28	6.47	7.47
F	30	21.27	21.60				4.01	5.11

* Muestra seca y libre de cenizas.
+ Muestra seca.

dación de los sulfuros de hierro en el proceso de H.T.A. (obtención de cenizas del carbón a 750 °C), pues las arcillas observadas no influyen decisivamente en el aporte de hierro. Basándonos en lo anterior, podemos relacionar el contenido en hematites de las cenizas con el azufre sulfuro de los carbones y reflejar así la variación de la distribución vertical, a nivel de capa, del contenido en sulfuros.

El contenido en hematites de las cenizas (cuantificado por D.R.X, por el método de relación de intensidades R.I.M.) transformado a valores referidos a carbón seco, muestra la misma tendencia en la variación que los contenidos en azufre total (figs. 4 y 5) y existe una buena correlación entre ambos (coeficiente de correlación $r = 0.948$ para la cubeta de Castellote y $r = 0.97$ para la cubeta de Calanda, figs. 6 y 7).

Se puede afirmar pues, que las principales variaciones en la distribución vertical del contenido en azufre

son debidas a la variación del contenido en sulfuros. Por lo tanto, el contenido en azufre orgánico será más o menos constante, o como mínimo sus variaciones serán despreciables frente a las del azufre pirítico (a juzgar por la buena correlación obtenida entre el azufre total y el contenido en hematites). El contenido en azufre orgánico estaría pues relacionado con el término

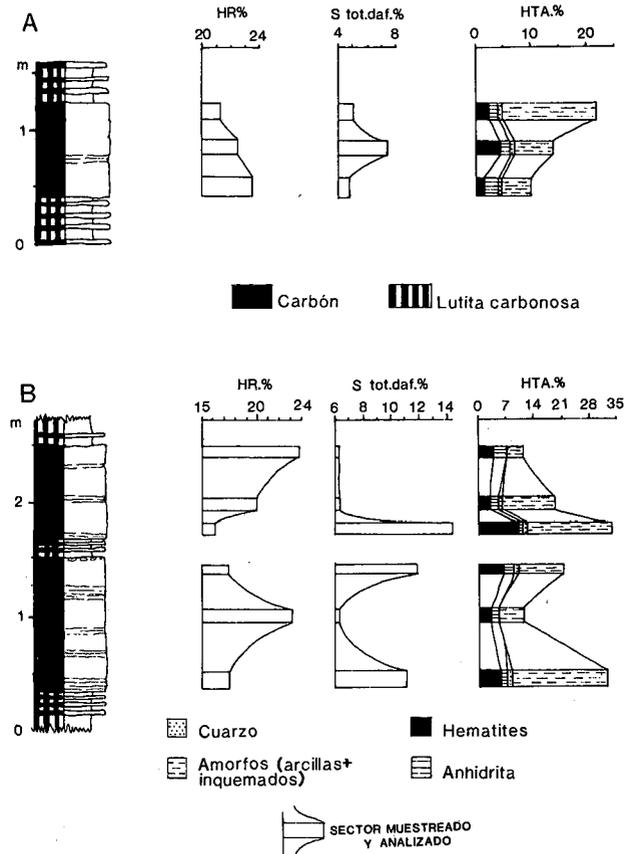


Figura 4.- Distribución vertical de los contenidos en humedad, cenizas, azufre y fases minerales de las cenizas (referidas a muestra seca) en dos capas tipo del tramo superior-medio de la Fm. Escucha en la cubeta de Calanda: A.- Capa del nivel F. y B.- Capas de la zona media del nivel E. Ambas del desmonte de Val de la Piedra (S.A.M.C.A.). Nótese la diversidad de tendencias en la distribución del contenido en azufre total y el paralelismo en la variación del contenido del mismo con el de hematites de las cenizas.

Figure 4.- Vertical distribution of moisture, ash, sulfur and mineral phases of the ashes (referred to dry sample) of two representative coal seams from the upper and middle Escucha Formation (Calanda Subbasin): A.- Coal seam F. B.- Middle coal seam E. Both from Val de la Piedra Mine (S.A.M.C.A.). Note the different trends in distributions of total sulfur content and the relation with hematites in ash (referred to dry sample).

independiente de la ecuación obtenida de la recta de la correlación hematites referida a muestra seca / azufre total de la fig. 6 y 7:

$$Y = 0.84 x + 0.94 \dots\dots\dots C. de Castellote$$

$$Y = 0.79 x + 3.26 \dots\dots\dots C. de Calanda$$

Con los valores de la variación standard y de la T de student se obtienen valores para el término independiente —azufre orgánico—, con una confianza del 90 % de:

$$0.38 \text{ a } 1.50 \% \dots\dots\dots C. de Castellote$$

$$1.36 \text{ a } 5.15 \% \dots\dots\dots C. de Calanda$$

Si comparamos estas rectas (fig. 7), vemos que existen diferencias importantes en lo que al término independiente se refiere. Pudiéndose deducir que los carbones de la cubeta de Castellote poseen contenidos en azufre orgánico claramente inferiores a los de la de Calanda.

Esta diferencia reflejada en la proporción de azufre orgánico podría explicar los mayores contenidos en azufre total de los carbones de la cubeta de Calanda que, como se ha dicho en apartados anteriores, presentan una menor influencia marina sobre el ambiente sedimentario original. Estos altos contenidos en azufre total de los carbones de la cubeta de Calanda, quizá estén relacionados con la lixiviación de las evaporitas del Triásico o de las brechas liásicas, ya que aunque la máxima expansión de la Fm. Escucha llega a situarla sobre el Lias inferior, el Triásico podría aflorar durante el Albiense medio en áreas próximas al depocentro de la cubeta de Calanda.

La hematites solamente llega a estar ligeramente sobrevalorada, respecto al azufre total, en algunas muestras de la base de determinadas capas. Este hecho se debe quizá a la aportación de hierro al sistema por algunos minerales detríticos.

d) Existe una clara tendencia al aumento del contenido en azufre total y pirítico hacia techo de las capas con techos marinos (capa 5 de mina Elvira, 4 de mina Palestina) o facies marinas muy próximas al techo (capa superior Mina Patricina y algunas capas de los niveles A y B de Val de la Piedra). La máxima concentración de azufre total se produce en los 20-30 cm superiores de las capas, donde los contenidos en azufre total pueden multiplicarse con respecto a los del centro o muro de capa por: 6.6 en la capa 5 de M. Elvira, 4.4. para la capa superior de M. Patricia o 1.42 para la capa superior de M. Palestina. El resto de las capas estudiadas presentan una distribución aleatoria, y aunque existen horizontes con claros enriquecimientos en sulfuros, éstos no se sitúan a techo de capa.

Esta tendencia podría deberse a las sucesivas infiltraciones de aguas contenidas en los sedimentos marinos, ricas en sulfatos. Estos sulfatos serían reducidos a sulfuros por actividad bacteriana sulfato reductora (muy intensa en los primeros estadios de maduración).

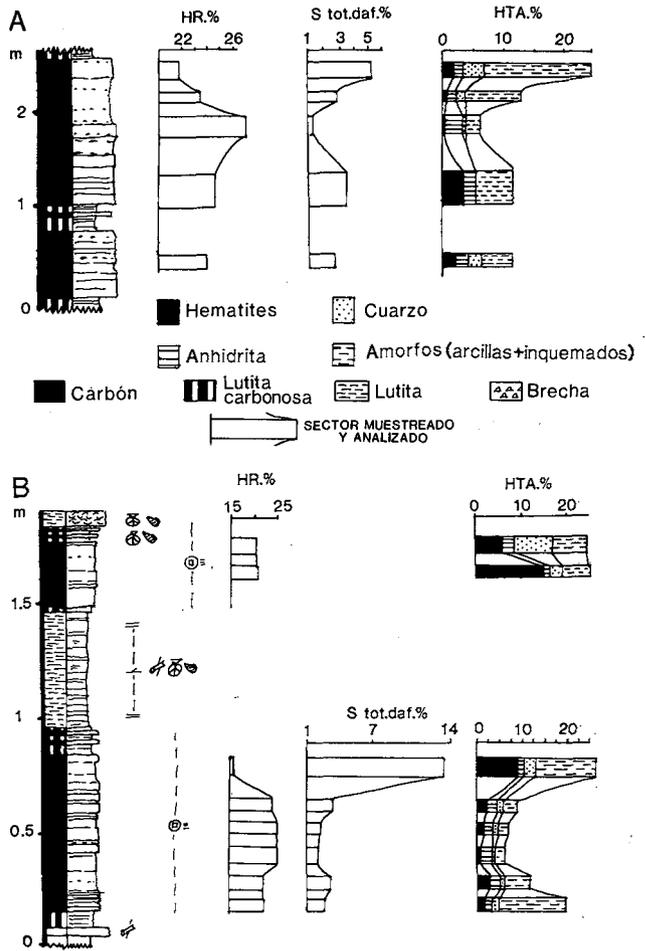


Figura 5.- Distribución vertical de los contenidos en humedad, cenizas, azufre total y fases minerales de las cenizas (referidas a muestra seca) en dos capas tipo del tramo inferior de la Fm. Escucha en la cubeta de Castellote: A.- Capa superior explotada en Mina Patricia. B.- Capa 5 de Mina Elvira (ambas de Lignitos de Castellote S.A.). Nótese el incremento del contenido en azufre total hacia techo de capa, así como la correlación entre la distribución del azufre total y de la hematites de las cenizas.

Figure 5.- Vertical distribution of moisture, ash, sulfur and mineral phases of the ashes (referred to dry sample) of two representative coal seams from the lower Escucha Formation (Castellote Subbasin): A.- Upper coal seam from the Palestina Mine. B.- Coal seam n.5 from the Elvira Mine. Both from Lignitos de Castellote S.A. Note the tendency to increase upwards total sulfur content in coal seams which are covered by marine roof beds. Note the relationship between total sulfur and hematites in ash (referred to dry sample).

Algunas de las capas estudiadas muestran también enriquecimientos en azufre a muro de capa (capa superior M. Patricia).

e) Para la cubeta de Calanda, si proyectamos los valores de azufre total y hematitas de algunas capas estudiadas, podemos observar una relación entre el medio ambiente deposicional y los contenidos en azufre sulfuro (fig. 7). Así la capa B, situada en la base de la serie de Val de la Piedra, y con una ligera influencia marina en los interestériles, presenta mayores contenidos en azufre y hematitas (sulfuros de hierro en el carbón). Las capas E y F, sin evidencias de influencia marina en los interestériles, presentan menores contenidos en hematitas y azufre total que la capa B.

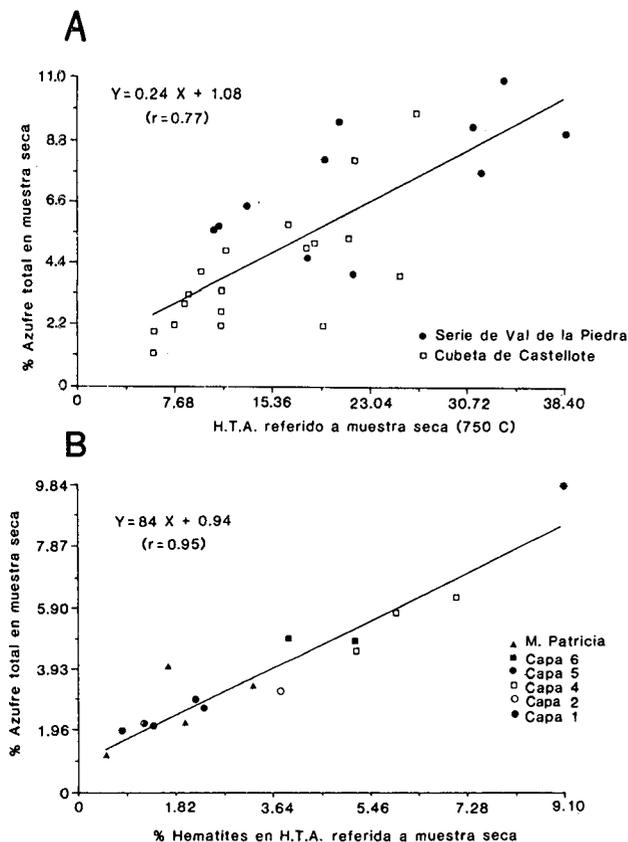


Figura 6.- Correlación entre los contenidos en azufre total en muestra seca y: A.- Cenizas en muestra seca, para los carbones de la cubeta de Castellote y Calanda. B.- Hematitas en cenizas, referido a muestra seca, para los carbones de la cubeta de Castellote.

Figure 6.- Correlation between total sulfur content in dry sample and: A.- Ash in dry sample, for coals from Castellote and Calanda Subbasins. B.- Hematites in ash in dry sample for coals from Castellote Subbasin.

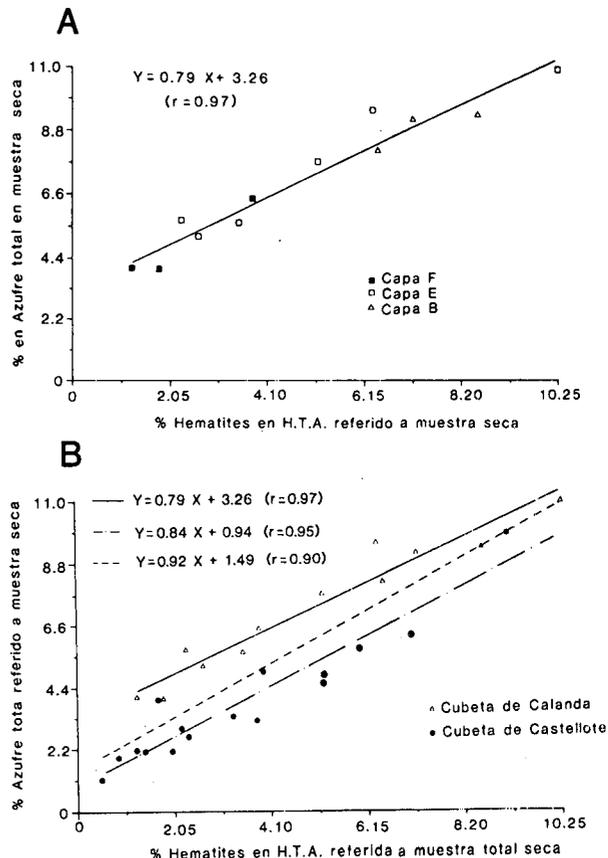


Figura 7.- Correlación entre los contenidos en azufre total y hematitas en cenizas, ambos referidos a muestra seca: A.- Para los carbones de la cubeta de Calanda. B.- Comparación entre los carbones de las cubetas de Calanda y Castellote.

Figure 7.- Correlation between total sulfur content and hematites in ash, referred to dry sample: A.- Coals from Calanda Subbasin. B.- Coals from Calanda and Castellote Subbasin.

Para la cubeta de Castellote, no siempre se aprecia la relación anterior de incremento substancial entre el contenido medio de azufre en las capas de carbón y la influencia marina en los interestériles. Así, las capas 1 y 2 de mina Elvira situadas en la base de la serie y con marcada influencia marina (biohermes coralinos incipientes en los interestériles), presentan relativamente bajos contenidos en azufre (2.17, 3.23 % en muestra seca). Las capas 3, 4 y 5, también con influencia marina, presentan contenidos en azufre elevados (5.5 %, 5.49 % y 5.88 %). Sin embargo la capa 8 y otras de menor importancia situadas sobre ésta, aparentemente sin influencia marina, presentan contenidos en azufre también elevados (5.31, 8.16 %). Por otra parte, y como se ha dicho anteriormente, se constata en la

mayoría de los casos, el aumento del contenido en azufre hacia la parte superior de capas con techo marino.

CONCLUSIONES

1. Se han puesto de manifiesto tres tipos de distribución del contenido de azufre en los carbones estudiados:

A nivel de cuenca, los carbones de la cubeta de Calanda presentan mayores contenidos en azufre total que las cubetas de Castellote. Sedimentológicamente esta distribución es anómala, ya que según demuestra un volumen importante de literatura geológica, los carbones situados en posiciones más próximas a la línea de costa albiense y con influencia marina en los interestériles, tendrían que presentar mayores contenidos en azufre. En esta diferenciación podría haber intervenido la lixiviación de evaporitas liásicas o triásicas durante el Albiense, enriqueciendo en azufre a los carbones más próximos al borde norte de la cuenca, en donde la Fm. Escucha reposa directamente sobre las brechas liásicas (que en determinados sectores presentan evaporitas).

A nivel estratigráfico, el contenido de azufre en los carbones de una misma serie estratigráfica decrece en sentido ascendente, paralelamente con la disminución y posterior desaparición de intercalaciones de sedimentos con influencia marina.

A nivel de capa, se observa una clara tendencia al aumento del contenido en azufre total y pirítico hacia techo de las capas con techos marinos o con facies marinas muy próximas al techo. La máxima concentración de azufre total se produce en los 20-30 cm superiores de las capas, donde los contenidos en azufre total pueden multiplicarse con respecto a los del centro o muro de capa por: 6.6 en la capa 5 de M. Elvira, 4.4 para la capa superior de M. Patricia o 1.42 para la capa superior de M. Palestina. Esta distribución se tendría que tener en cuenta a la hora de explotar las diferentes capas, pues evitando la explotación de la parte enriquecida en azufre de determinadas capas, puede llegar a reducirse considerablemente el contenido en azufre del carbón explotado. Cuando no se evidencia la influencia marina en los interestériles, las capas estudiadas presentan una distribución aleatoria, y aunque existen horizontes con claros enriquecimientos en sulfuros, éstos no se sitúan a techo de capa.

2. A nivel de capa, las variaciones del contenido en azufre se deben esencialmente a las variaciones del contenido en sulfuros de hierro. Las variaciones verticales del contenido en azufre sulfato y orgánico

son poco importantes o bien son insignificantes con respecto a las variaciones del contenido en sulfuros.

3. Tras haberse comprobado que la fase mineral de los carbones estudiados no contiene carbonatos de hierro ni otras fases inorgánicas que puedan contener cantidades significativas de hierro, se propone elaborar un método analítico para determinar de forma indirecta el contenido en azufre pirítico de un carbón. Este método se está elaborando en la actualidad y se basa en la cuantificación de la hematita de las cenizas por DRX, una vez conocido éste, se deduce indirectamente el contenido en pirita o marcasita (polimorfos) del carbón original.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido subvencionado parcialmente por las Líneas Complementarias de Investigación (Recursos Geológicos) del Ministerio de Educación y Ciencia.

Damos nuestro más sincero agradecimiento a los dos ingenieros de Lignitos de Castellote S.A. y a C. Millán de S.A.M.C.A. en Arriño, por las facilidades y el interés en la realización del presente trabajo. A Emilio Hernández del I.J.A. por su colaboración en los tratamientos estadísticos de los datos analíticos. Al Dr. G. Prado del I.N.CAR. por sus interesantes comentarios respecto a los carbones albienses de la Cordillera Ibérica. Así como a M. Marsal del Servicio de Microscopía Electrónica por su ayuda en el estudio de las muestras por S.E.M..

BIBLIOGRAFÍA

- ALTSCHULER, Z., SCHNEPFE, M., SILBER, C. y SIMON, O., 1983: Sulfur Diagenesis in Evelgrades Peat and Origin of Pyrite in Coal. *Science*, 221. n. 4607: 221-227.
- BOCTOR, N.Z., KULLERUD, G. y SEAWNY, J.L., 1976: Sulfide minerals in Seelyville Coal III, Chinook mine, Indiana. *Mineral. Deposita*, 11: 249-266.
- BUSTIN, R.M. y LOWE, L.E., 1987: Sulfur Low temperature ash of minor elements in humid-temperate peat of Fraser River Delta. *Jour. of the Geol. Soc. London*, 144: 435-450.
- CASAGRANDE, D.J., SIEFERT, K., BERSCHINSKI, CH. y SUTTON, N., 1977: Sulfur in peat-forming systems of the Okefenokes Swamp and Florida Everglades. Origin of sulfur in coal. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 41: 161-167.
- GLUSKOTER, H.J. y SIMON, J.A., 1968: Sulfur in Illinois Coals. *Ill. St. Geol. Surv. Circ.* 432, pp. 28.
- GUIMERA, J., 1984: Paleogene evolution of deformation in the NE. Iberica Peninsula. *Geol. Mag.*, 121: 413-420.
- KULLERUD, G., 1967: Sulfide studies in Ph. Abelson, Ed. *Researches in geochemistry*. v. 2, J. Wiley and Sons.
- LETT, R.E.W. y FLETCHER, W.K., 1980: Syngenetic sulphide minerals in a copper-rich bog. *Mineral. Deposita*, 15: 61-67.

- PARDO, G., 1979: *Estratigrafía y sedimentología de las formaciones detríticas del Cretácico inferior terminal en el Bajo Aragón turolense*. Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza, 470 pp.
- PARRATT, R.L. y KULLERUD, G., 1979: Sulfide minerals in Coal Bed V, Minnehaha mine, Sullivan County, Indiana. *Mineral, Deposita*, 14: 195-206.
- QUEROL, X., 1988: *Estudio geológico y de la fracción inorgánica de los carbones de la Fm. Escucha. Cordillera Ibérica Oriental*. Tesis de Licenciatura. Dept. G.P.P.G. Universitat de Barcelona-Inst. Inv. Geol. J. Almera C.S.I.C., 261 pp., 123 fig. 9 lam.
- QUEROL, X. y SALAS, R., 1988: El sistema deposicional deltaico del Albiense medio en la Cuenca del Maestrazgo, Cordillera Ibérica Oriental. *II Congreso Geológico de España*: 173-176.
- QUEROL, X., CHINCHÓN, J.S. y LÓPEZ SOLER, A., 1988a: Fases de precipitación de sulfuros en los carbones albienses de la Cuenca del Maestrazgo. Cordillera Ibérica Oriental. *II Congreso Geológico de España*: 309-312.
- QUEROL, X., CHINCHÓN, J.S. y LÓPEZ SOLER, A., 1988b: Iron sulfide precipitation sequence in Albian coals from Maestrazgo Basin, SE Iberian Range. NE Spain. *Int. Jour. of Coal Geol.*, 11. En Prensa.
- RAO, C.P. y GLUSKOTER, H.J., 1973: Occurrence and distribution of minerals in Illinois Coals. *Ill. St. Geol. Surv. Circ.* 476, pp. 56.
- REIDENOVER, D., WILLIAMS, E.G. y DUCHTER, R.R., 1967: The relation between paleotopography and sulfur distribution in some coals of Western Pennsylvania. *Econ. Geol.*, 62: 632-647.
- SALAS, R., 1987: *El Malm i el Cretaci inferior entre el Massís de Garraf i la Serra d'Espadà. Anàlisi de conca*. Tesis doctoral. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. 345 pp., 132 fig.
- SHIMOYAMA, T., 1984: Sulfur Concentration in the Japanese Paleogene Coal. In I.A.S. Sp. Pp: *Coal and Coal-Bearing Strata*, pp. 361-372.
- SMITH, J.W. y BATTS, B.D., 1974: The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 38: 121-133.
- SPEARS, D.A. y CASWEL, S.A., 1986: Mineral matter in coals: cleat mineral and their origin in some coals from the English Midlands. *Int. Jour. of Coal Geol.*, 6: 107-125.
- WIESE, R.G. y FYFE, W.S., 1986: Occurrences of iron sulfides in Ohio Coals. *Int. Jour. of Coal Geol.*, 6: 251-276.
- WILLIAMS, E.G. y KEITH, M.L., 1963: Relationship between sulfur in coals and the occurrence of marine roof beds. *Econ. Geol.*, 68: 720-729.

Recibido, julio 1988