

05.68.09

ENRIQUE LINARES

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1968

ISOTOPOS DEL AZUFRE Y SU UTILIZACION EN LA GENESIS DE ALGUNOS YACIMIENTOS METALIFEROS ARGENTINOS

De TERCERAS JORNADAS GEOLÓGICAS ARGENTINAS, tomo II, páginas 207-217

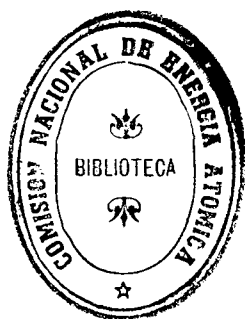
BUENOS AIRES
IMPRENTA Y CASA EDITORA « CONI »
684, CALLE PERÚ, 684

1968

ENRIQUE LINARES

**ISOTOPOS DEL AZUFRE Y SU UTILIZACION EN LA GENESIS
DE ALGUNOS YACIMIENTOS METALIFEROS ARGENTINOS**

De TERCERAS JORNADAS GEOLÓGICAS ARGENTINAS, tomo II, páginas 207-217



BUENOS AIRES
IMPRENTA Y CASA EDITORA « CONI »
684, CALLE PERÚ, 684

1968

ISOTOPOS DEL AZUFRE Y SU UTILIZACION EN LA GENESIS DE ALGUNOS YACIMIENTOS METALIFEROS ARGENTINOS

Por ENRIQUE LINARES ¹

RESUMEN

Se dan a conocer las técnicas empleadas en geología isotópica para el estudio de la abundancia relativa de los isótopos estables del azufre, S³² y S³⁴, y su aplicación en la interpretación de la génesis de algunos yacimientos metalíferos.

Al mismo tiempo, se reseñan los primeros datos obtenidos sobre minerales de yacimientos argentinos de diverso origen geológico y se discuten los resultados hallados.

INTRODUCCION

El conocimiento sobre el comportamiento geoquímico de los elementos en minerales y rocas de la corteza terrestre, se ha incrementado en los últimos veinte años. Al mismo tiempo se han desarrollado nuevos métodos y técnicas que permiten medir la abundancia relativa de los isótopos de los elementos, lo que ha dado origen a una nueva rama de Geoquímica conocida como Geología Isotópica.

El estudio de la abundancia relativa de los isótopos estables de algunos elementos, no sólo ha permitido contar con mayores datos sobre la abundancia de los mismos, sino que también en algunos casos explicar las causas de las propiedades físico-químicas de ellos y el origen de algunos de los fenómenos geológicos acaecidos durante la historia de nuestro planeta.

Entre los elementos cuyos isótopos son más útiles en el campo de la Geología, el azufre adquiere especial importancia dado su abundancia en la composición de numerosos minerales portadores de dicho elemento.

El presente trabajo tiene como finalidad presentar una breve reseña de los métodos de geología isotópica del azufre y de las aplicaciones de su utilización en ciertos problemas geológicos. Los resultados que se dan a conocer, fueron obtenidos durante la permanencia del autor en el laboratorio

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica.

de Geología Económica de la Universidad de Yale, bajo la dirección del Dr. Mead L. Jensen. Los mismos corresponden a minerales portadores de azufre de algunos yacimientos metalíferos argentinos, por lo cual se cree de interés dar a conocerlos por ser esta la primera vez que estas técnicas se aplican en yacimientos de nuestro país.

Agradecimientos. El autor agradece al Dr. M. L. Jensen por el asesoramiento durante el curso de sus investigaciones y a las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por hacer factible su viaje a los EE. UU. de Norte América. También, a la United States Atomic Energy Commission por la beca que permitió la realización de las mismas.

GEOLOGIA ISOTOPICA DEL AZUFRE

a) Generalidades

El azufre posee siete isótopos de los cuales, cuatro son estables (S^{32} , S^{33} , S^{34} y S^{36}) y los tres restantes (S^{33} , S^{35} y S^{37}) inestables. La abundancia convencional de los cuatro isótopos estables en la naturaleza (Bainbridge y Nier, 1950) y en la fase de sulfuros de los meteoritos (Macnamara y Thode, 1950), es ⁽¹⁾:

	Azufre terrestre %	Azufre en meteoritos %
S^{32}	95,1	95,018
S^{33}	0,74	0,750
S^{34}	4,2	4,215
S^{36}	0,016	0,017

Evidencias teóricas y resultados experimentales demuestran que existen variaciones en la abundancia relativa de los distintos isótopos del azufre en la naturaleza. Esto se debe al fraccionamiento isotópico producido durante el curso de procesos geológicos y biológicos, siendo responsables de dicho fraccionamiento las propiedades químicas de las diferentes moléculas portadoras de los distintos isótopos del azufre. Esas variaciones se ha demostrado que pueden ser del orden del 10 % para el valor de la relación S^{34}/S^{32} .

Como los isótopos S^{32} y S^{34} , son los más abundantes, los diversos investigadores indican la abundancia relativa de los isótopos del azufre por medio de la relación S^{34}/S^{32} .

Los métodos modernos de extracción de SO_2 de minerales y rocas y los avances efectuados en los últimos años en las técnicas de medición por espectrometría de masa, permiten medir variaciones de esa relación menores del 0.05 %, con una precisión de ± 0.01 %.

Los resultados de las mediciones se expresan por medio del valor denominado $\delta S^{34} \text{ ‰}$, siendo

$$\delta S^{34} \text{ ‰} = \frac{(S^{34}/S^{32})_x - (S^{34}/S^{32})_{st}}{(S^{34}/S^{32})_{st}} \cdot 1.000$$

donde:

$\delta S^{34} \text{ ‰}$: exceso de S^{34} con respecto a S^{32} en la muestra, en comparación con la abundancia de S^{34} con respecto a S^{32} en el standard utilizado.

$(S^{34}/S^{32})_x$: valor de la relación S^{34}/S^{32} en la muestra.

$(S^{34}/S^{32})_{st}$: valor de la relación S^{34}/S^{32} en el standard.

Un valor positivo de $\delta S^{34} \text{ ‰}$, indica un incremento en la cantidad S^{34} presente en relación con la abundancia del mismo isótopo en el standard; en el caso contrario, ello indica un empobrecimiento de dicho isótopo en relación al presente en el standard.

Los estudios realizados por diversos investigadores entre los que se pueden citar Thode et al., 1963 (13), Jensen, 1959, 1962 (2-6), Macnamara et al., 1963 (11), Shima et al., 1963 (12), etc., pueden resumirse de la siguiente forma:

1. El azufre de la troilita, FeS, de los diversos meteoritos estudiados (Thode et al., 1963; Jensen y Ault, 1962, etc.) muestra una variación del valor de $\delta S^{34} \text{ ‰}$ muy pequeño, no mayor del 0.2 ‰. Por lo tanto se asume que el valor medio de la relación S^{32}/S^{34} de 22.220 de la troilita representa la composición inicial del azufre del manto terrestre o sea en otras palabras la composición isotrópica del azufre original.
2. En base a ello se toma el valor de 22.220 de la troilita del meteorito de Cañón Diablo, Arizona, como valor standard de estas investigaciones. Por lo tanto los valores de las relaciones S^{34}/S^{32} y S^{32}/S^{34} para dicho meteorito son de 0.0450045 y 22.220 respectivamente, y el valor de $\delta S^{34} \text{ ‰}$ para el mismo se fija en cero. Todos los resultados obtenidos en diversos laboratorios se refieren a dicho standard.
3. Las variaciones del valor de δS^{34} medidas en la naturaleza son del orden del 100 ‰ y varían de acuerdo al emplazamiento geológico y origen del azufre en diferentes depósitos.
4. Para rocas ígneas básicas y ultrabásicas, Thode et al., 1963; Smith-eringale y Jensen, 1963, Shima et al., 1963, etc., han hallado valores de δS^{34} cercanos al de los meteoritos. La variación de dicho valor oscila entre + 3.0 y - 5.0 ‰.
5. Para rocas ígneas ácidas de neto origen intrusivo, el valor de δS^{34} varía muy poco con respecto al de los meteoritos, siendo la variación máxima entre + 0.5 y - 5.0 ‰.

6. Ciertas rocas ígneas ácidas, cuyo origen ígneo es dudoso, exhiben como en los casos anteriores un rango de variación de δS^{34} pequeño, pero no coincidente con el valor de cero por mil. En general presentan un enriquecimiento notable en el isótopo más pesado del orden del 20 ‰. Esto ha sido utilizado por algunos autores para sugerir que el estudio de los isótopos del azufre permite distinguir entre rocas ígneas ácidas intrusivas y sedimentos "granitizados".
7. Los yacimientos metalíferos de origen magmático poseen valores de δS^{34} cercanos a cero. Los relacionados con los procesos de segregación y diferenciación magmática poseen los valores más cercanos al del standard meteorítico; los sulfuros de pegmatitas y de vetas hidrotermales, presentan variaciones algo mayores pero como en los casos anteriores el rango de variación de δS^{34} es muy pequeño y por lo general menor del 10 ‰. Para estos yacimientos es posible diferenciar entre sulfuros hipogénicos y sulfuros de alteración, en base a su composición isotópica (Jensen, 1959).
8. Los sulfuros de yacimientos en rocas sedimentarias, como los de cobre en "red-beds", los de uranio en sedimentos (sandstone-type deposits), etc., presentan variaciones del valor de δS^{34} cercanas al 70 ‰. Jensen, 1959, ha sugerido que dicho fraccionamiento isotópico puede deberse a la acción de bacterias en el ciclo de formación de dichos yacimientos. Según dicho autor, bacterias anaeróbicas del género "Desulfovibrio" reducen sulfatos produciendo H_2S , lo que da origen a un medio reductor favorable para la precipitación de sulfuros de cobre y de hierro, y para la precipitación del uranio como UO_2 a partir de soluciones portadoras del ión uranilo.
9. Los sulfuros de agua de mar presentan un enriquecimiento de δS^{34} de +20.0 ‰.
10. Los sulfatos y el azufre nativo de origen sedimentario, presentan en cambio un rango de variación mayor, mostrando por lo general un empobrecimiento en S^{34} con respecto al azufre del mar. Estas variaciones han sido explicadas por diversos autores, por medio de procesos bacteriogénicos y han sido demostrados experimentalmente en laboratorios.
11. El azufre de petróleo y carbones presenta variaciones del orden del 60 al 70 por mil, lo que se ha explicado en base a procesos biológicos, ya indicados precedentemente.

De lo señalado en los párrafos anteriores se deduce que el estudio de la abundancia relativa de los isótopos del azufre puede permitir determinar, en muchos casos, el origen de los yacimientos y de ciertas rocas ígneas, como así también diferenciar para un mismo depósito entre minerales hipogénicos de supergénicos.

En la figura 3 se indican los valores de $\delta S^{34} \text{ ‰}$ hallados por diversos autores para el azufre proveniente de diferentes tipos de depósitos geológicos.

b) *Técnicas experimentales.*

Con el fin de medir el valor de la relación S^{34}/S^{32} en las muestras a investigar, las mismas deben ser convertidas a SO_2 , el que luego es analizado en un espectrómetro de masa para gases, para hallar el valor de aquella relación.

Todas las muestras analizadas fueron separadas y purificadas, con el fin de obtener un concentrado del mineral o minerales portadores de azufre del orden del 95-100 %, utilizando diversas técnicas de concentración y purificación.

Las muestras de sulfuros se convierten a SO_2 por el método de combustión directa; algunas de ellas, además, fueron tratadas en la bomba de Parr para certificar los resultados obtenidos con el método anterior. Los sulfatos fueron reducidos químicamente a Ag_2S , y los sulfatos de aguas luego de precipitados como $BaSO_4$, tratados en igual forma.

Combustión directa

Las muestras de sulfuros se convierten en SO_2 en el equipo que se muestra en la figura 1. 25-40 mg de sulfuro molido a malla 100, se colocan en un crisol portamuestra en el interior de un tubo de combustión de cuarzo, calentado por medio de una resistencia a 1.150-1.200 °C. La combustión se realiza en una corriente de oxígeno y el SO_2 producido es condensado en la trampa T_1 enfriada con nitrógeno líquido. Luego de terminada la combustión, que requiere alrededor de 5 minutos, se clausura la conexión con el tubo de combustión y se hace vacío en el sistema de de trampas a 10^{-4} mm de mercurio. El SO_2 es transferido sucesivamente a las trampas T_2 , T_3 y T_4 , donde se eliminan la humedad, oxígeno y nitrógeno en exceso, y CO_2 , respectivamente. Se mide la cantidad de gas obtenida utilizando un manómetro calibrado y se lo envía a un frasco portamuestra, de donde se lo extrae para su análisis isotópico.

Reducción de sulfatos a sulfuros

Los sulfatos se reducen químicamente a Ag_2S el que luego es convertido a SO_2 en la forma descripta anteriormente. 100 mg de sulfato (baritina, yeso, etcétera) se colocan en un balón de 150 cc (fig. 2) junto a 100 ml de solución reductora (HCl conc., HI y H_3PO_2) y se calientan a ebullición durante 1 hora. El H_2S producido es llevado por la corriente de nitrógeno proveniente de un tanque y luego de ser lavado en un frasco conteniendo agua destilada, es precipitado como CdS en una solución de acetato de cadmio en ácido acético. El CdS se convierte a Ag_2S añadiendo $AgNO_3$ y luego de eliminación de cloruros por medio de $NH_4.OH$, el precipitado es lavado repetidamente y filtrado.

Para los sulfatos disueltos en agua, éstos se precipitan como BaSO_4 , acidulando previamente el agua y añadiendo BaCl_2 . Se trata el precipitado en digestión en baño maría, se lo filtra y lava y luego se lo reduce a Ag_2S en la forma descripta.

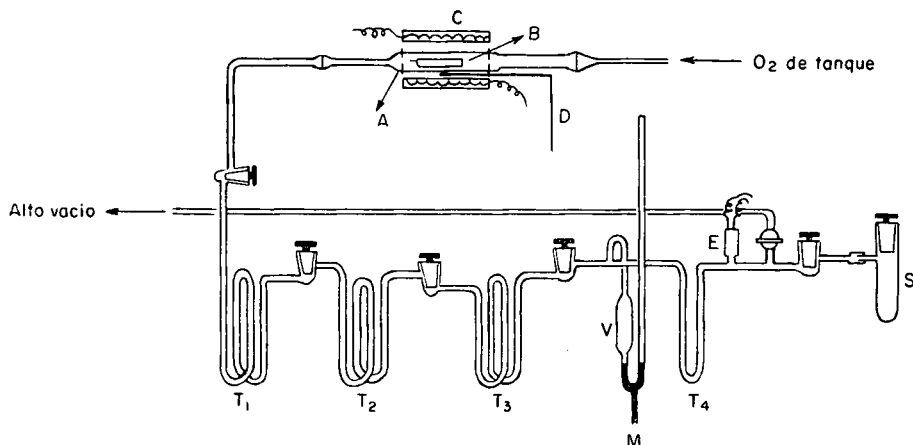


Fig. 1. — Esquema del equipo de obtención de SO_2 a partir de sulfuros *A*, Tubo combustión de cuarzo: *B*, porta muestra; *C*, horno calentamiento; *D*, termocupla; *E*, medidor vacío; *M*, manómetro mercurio; *V*, volumen calibrado; *S*, frasco porta muestra SO_2 ; *T*₁ y *T*₃, trampas nitrógeno líquido; *T*₂, trampa hielo seco + acetona; *T*₄, trampa pentano + nitrógeno líquido.

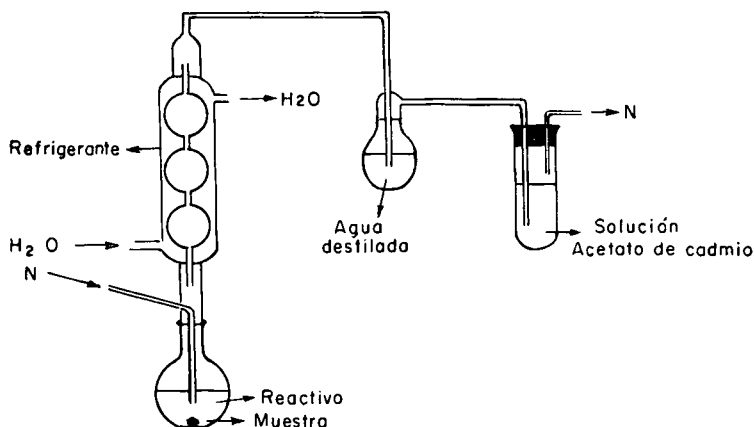


Fig. 2. — Equipo reducción de sulfatos a Ag_2S

Bomba de Parr

Para certificar los resultados obtenidos sobre sulfuros por medio de combustión directa, éstos son oxidados a sulfatos siguiendo la técnica de la bomba de Parr, y los sulfatos obtenidos precipitados como BaSO_4 . Este último es tratado en la forma descripta en el párrafo anterior para obtener Ag_2S y de éste SO_2 .

Espectrometría de masa

Todas las muestras de SO_2 fueron medidas para hallar el valor de la relación $\text{S}^{34}/\text{S}^{32}$, en un espectrómetro de masa de gases CEC, modelo 21-401, con fuente de ionización de gas y doble colector dual. Esto permite medir dicha relación al mismo tiempo de dos muestras, una de las cuales corresponde a SO_2 standard, con lo cual se simplifican los cálculos.

La muestra es introducida en un sistema de entrada al vacío, del cual es enviada a la fuente de ionización; luego de equilibrarse las presiones de ambos gases (muestra y standard) en la fuente, se realiza la medición de ambos durante 6-10 veces. Los resultados para cada gas se promedian, no debiendo ser la desviación de las lecturas, en cada caso, mayor del 1 %.

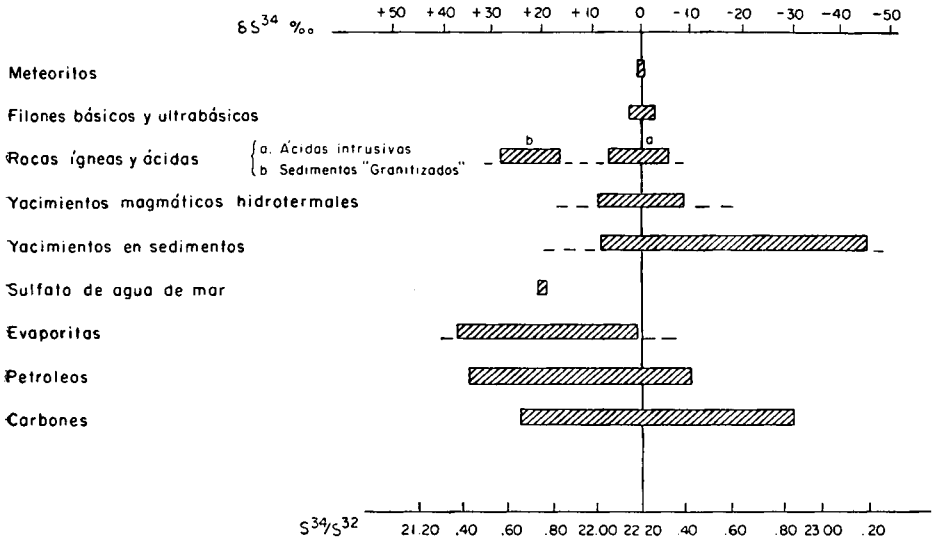


Fig. 3. — Distribución de los isótopos del azufre en la naturaleza

Todos los resultados se corrigen por la presencia de S^{33} y se relacionan con el standard internacional (SO_2 de la troilita del meteorito Cañón Diablo, Arizona). Además cada muestra se mide por duplicado, utilizando diferentes presiones de gas.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se darán a conocer en breve reseña las conclusiones obtenidas durante el curso de las presentes investigaciones. Los resultados encontrados en cada caso se presentan en la figura 4.

1. YACIMIENTO PEGMATÍTICOS

Se analizaron dos muestras de calcopirita provenientes del depósito pegmatítico El Criollo, Tanti, Córdoba. Los valores hallados para $\delta\text{S}^{34} \text{ ‰}$ dan un promedio de + 5.2, lo que corresponde para yacimientos de este tipo.

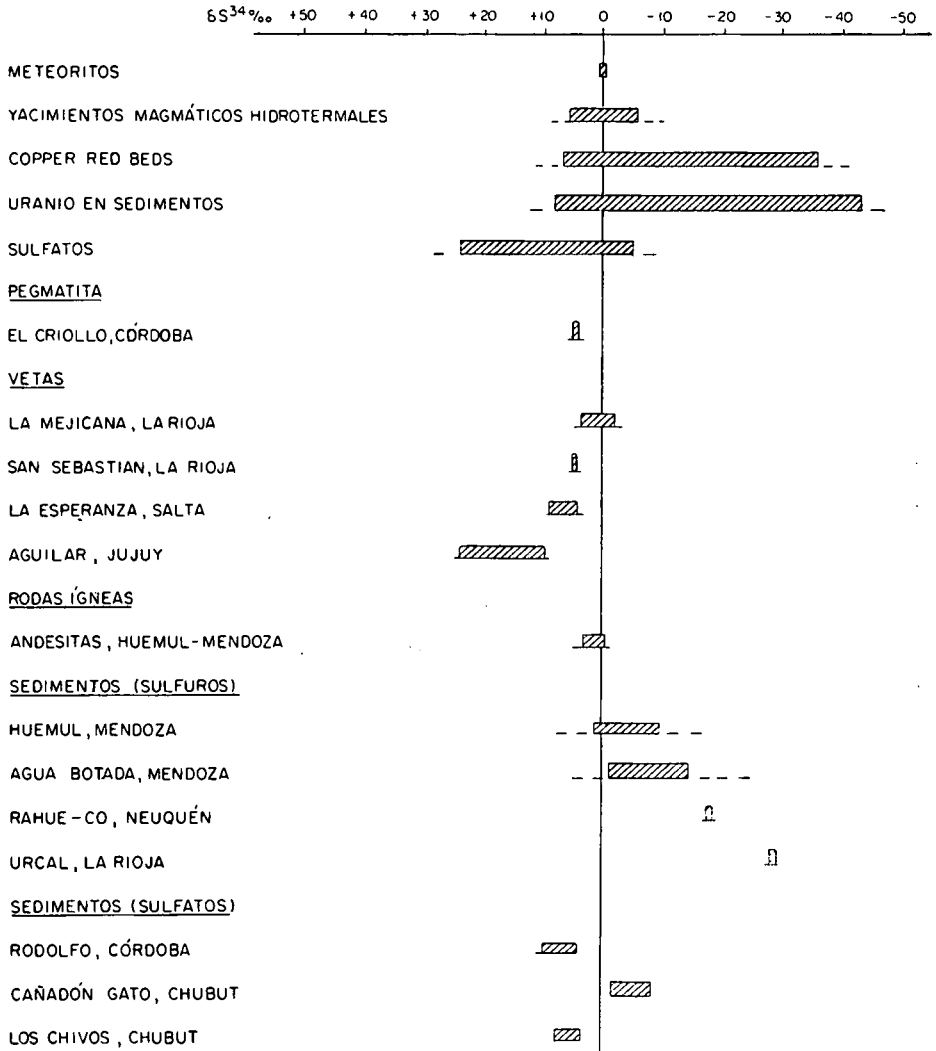


Fig. 4. — Composición isotópica del azufre para yacimientos argentinos, en comparación con datos publicados. (Standard Troilita meteorito Cañón Diablo)

2. YACIMIENTO VETIFORMES

Sierra de Famatina

Se estudiaron muestras provenientes de diferentes depósitos de la Sierra de Famatina, entre los cuales se tienen San Pedro, La Mejicana, Anita y San Sebastián. De cada yacimiento se analizaron dos muestras y los valores promedio de $\delta S^{34} \text{ ‰}$ para estos depósitos es de -1.8 , $+2.2$, -2.7 y $+4.7$, respectivamente.

Todos estos valores corresponden con los conocidos para yacimientos hidrotermales magmáticos, como se expresara anteriormente.

Aguilar

Este importante yacimiento de Pb-Zn se trata en detalle en otro trabajo, por lo cual se destacarán en el presente las características más notables.

De ser el yacimiento Aguilar un depósito formado por soluciones hipotermales (Spencer, 1950) o por procesos pirometasomáticos (Sgrosso, 1943), el valor de $\delta S^{34} \text{ ‰}$ para el yacimiento deberá ser cercano al cero por mil, como ya se ha visto.

Los resultados obtenidos sobre 50 muestras provenientes de diferentes niveles y cuerpos mineralizados muestran un rango de variación de δS^{34} entre $+8.5$ y $+28.9$, pero con un 85 % de las muestras en un rango menor (entre 12.5 y 22.5) y un valor medio del yacimiento de $+18.3 \text{ ‰}$.

Estos valores por lo tanto no indican un origen ígneo para este depósito, como sucede para los yacimientos ya descriptos. Estudios recientes muestran que ciertas rocas ígneas ácidas asociadas a yacimientos metalíferos, poseen valores lejanos del cero por mil y cercano al 20.0 ‰ , con un enriquecimiento en S^{34} . Para estos casos algunos autores (Jensen, 1962, Gross et al., 1963) suponen un origen diferente al magmático, como podría ser el de granitización o fusión de parte de la corteza terrestre. Este podría ser el caso de Aguilar, que se discute en mayor detalle en otro trabajo presentado a estas Jornadas.

3. YACIMIENTOS EN SEDIMENTOS

Distrito Malargüe

El estudio de los sulfuros del distrito cupro-uranífero de Malargüe se efectuó sobre muestras de los yacimientos Huemul, Agua Botada y Pampa Amarilla, analizándose además de los sulfuros, sulfatos y sulfatos de aguas. Se estudió un total de 200 muestras de minerales portadores de azufre, más unas 20 más por isótopos del carbono y del oxígeno (carbonatos y uraninitas), lo que permitió obtener un mejor conocimiento de la geología isotópica de los depósitos en cuestión.

Con respecto a estos yacimientos dos son las hipótesis más importantes con respecto a su origen. Algunos autores suponen un origen hidrotermal relacionado con la intrusión de las andesitas de la Formación Molle, mientras otros sugieren un origen en aguas circulantes, que depositaron el uranio y cobre en lugares favorables de los sedimentos portadores y debido a la presencia del material asfáltico presente en ellos.

Las conclusiones obtenidas por medio de geología isotópica pueden reseñarse en la siguiente forma:

- a) Los sulfuros de Huemul y Agua Botada, presentan un rango de variación de δS^{34} no muy grande, no mayor del 20.0 ‰. En ambos casos la distribución estadística muestra un rango pequeño, con un 90 % de las muestras entre -5 y -10 ‰.
- b) Estos valores indican que los sulfuros de estos yacimientos no pueden relacionarse, prima facie, con un origen bacteriogénico como sucede según Jensen, 1959, para yacimientos similares del Plateau del Colorado. Los sulfuros de las andesitas del área dan un valor medio de δS^{34} de $+2.0$ ‰, lo que parecería indicar una cierta relación entre su depositación y la mineralización de sulfuros.
- c) El estudio de los carbonatos y uraninitas, por medio de los isótopos del oxígeno y del carbono, permiten certificar para estos minerales un origen en aguas circulantes.
- d) En base a estos datos se deduce que: 1) la mineralización de sulfuros y la de uranio no se hallan relacionadas en tiempo y espacio, lo que estaría de acuerdo a lo propuesto por Brodtkorb en su estudio mineralógico del yacimiento Huemul (ver Linares, 1966); 2) la mineralización uranífera puede relacionársela con la acción de aguas circulantes; 3) la mineralización de sulfuros en cambio parece ser de origen hidrotermal, aunque la relación entre ella y la intrusión andesítica debe verificarse con un estudio petrológico e isotópico más detallado.

Otros depósitos

Además se han estudiado sulfatos provenientes de los yacimientos Rodolfo, Cosquín; Cañadón Gato, Chubut y Los Chivos, Chubut. En todos los casos el valor de δS^{34} hallado de $+7.0$, -6.0 y $+5.5$ ‰ respectivamente, señala un empobrecimiento de los mismos en el isótopo más pesado del azufre lo que indica una activa participación de las aguas circulantes en la precipitación de los sulfatos de estos depósitos.

Para el caso de los sulfuros de los yacimientos Ureal, La Rioja y Rahue-có, Neuquén, los valores de δS^{34} de -27.4 y -16.0 ‰, indican la importancia de fenómenos biogénicos en el origen de los mismos, los que deben ser confirmados con un estudio más detallado.

LITERATURA CITADA EN EL TEXTO

1. GROSS, W. H. y THODE, H. G., 1965. Ore and the source of acid intrusives using sulfur isotopes. — *Ec. Geol.*, 60, pg. 575-590.
2. JENSEN, M. L., 1959. Sulfur isotopes and mineral paragenesis. — *Ec. Geol.*, 52, pg. 269-281.
3. — 1959. Sulfur isotopes and the origin of hydrothermal mineral deposits. — *Ec. Geol.*, 54, pág. 373-394.
4. — 1959. Sulfur isotopes and the origin of the sandstone-type uranium deposits. — *Ec. Geol.*, 53, pág. 596-616.
5. — 1962. Biogenic sulfur and sulfur deposits. En *Biogeochemistry of the sulfur isotopes*. — N. S. F. Sympos. Yale University.
6. JENSEN, M. L. y AULT, W. V., 1964. Standards for sulfur isotopes. En *Biogeochemistry of the sulfur isotopes*. — N.S.F. Sympos. Yale University.
7. LINARES, E., 1966. Geología isotópica del yacimiento Huemul, Mendoza. — *Rev. Asoc. Geol. Arg.* (en prensa).
8. — 1966. Geología isotópica del azufre del yacimiento Aguilar, Jujuy. — III Jorn. Geol.
9. RANKAMA, K., 1950. *Isotope geology*. — McGraw Hill., Londres.
10. — 1963. *Progress in Isotope Geology*. — J. Willey, N. York.
11. SHIMA, M. et al., 1963. Sulfur isotopes abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites. — *Journ. Geophys. Res.* 68, 9, pág. 2835-2847.
12. SMITHERINGALE, W. G. y JENSEN, M. L., 1963. Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of eastern United States. — *Geoch. et Cosm. Acta* 27, pág. 1183-1207.
13. THODE, H. H., 1963. Geochemistry of the sulfur isotopes. En *Studies in Analytical Geochemistry*. — Roy Soc. Canadá. Spec. Pub. Toronto Univ.

Buenos Aires, Noviembre de 1966.

