

ment of the sulfides. Specific cases of the Pyrite-Chalcopyrite and Pyrrhotite - Pentlandite deposits have been discussed.

I. - INTRODUCCION

Las reacciones de meteorización de yacimientos minerales son por lo general más complicados que aquellas asociadas a los minerales formadores de rocas, porque la mayoría de los metales presentan más de una valencia en ambientes normales de meteorización. Los procesos de meteorización tienen gran importancia económica en la concentración de depósitos de metales preciosos de bajo tenor.

Los agentes de meteorización producen en los depósitos de sulfuros el equilibrio electroquímico, dando origen a sulfuros secundarios y óxidos minerales.

Valores de Eh - pH tienen efectos significativos en la comprensión de la meteorización y oxidación de los yacimientos de sulfuros. Estos factores rigen aspectos tan importantes como zonación de un depósito, gradación de menas hipogénicas hacia la zona supergénica y formación de una zona oxidada en la superficie de los sulfuros supergénicos y además formación de depósitos de hierro estables dispuestos en capas. Los diagramas de Eh -pH facilitan el entendimiento de asociaciones estables entre diferentes compuestos en un sistema geológico dado.

Hay muchas variables en los ambientes de meteorización. Estas incluyen : temperatura, lluvia, naturaleza físico-química de la roca y de la mena, relieve, drenaje y movimiento del agua subterránea. Estos factores complejos, por sí mismos forman sistemas químicos individuales y junto con el tiempo geológico modifican significativamente los perfiles de meteorización y oxidación de los yacimientos de sulfuros.

La naturaleza de los productos de oxidación de sulfuros y su comportamiento general en la zona de meteorización, son deducidos en base a varios diagramas de estabilidad, que se acercan bastante a la conducta observada en la naturaleza (Figura 1). Sin embargo, datos termoquímicos de numerosas fases están aún en investigación. En general estos estudios muestran el límite entre oxidación y estabilidad de sulfuros y clasifican algunas relaciones individuales entre minerales oxidados estables que coexisten con los sulfuros.

II. - METEORIZACION DE SULFUROS

La meteorización involucra todos los procesos de reconstitución que tienen lugar en la zona cercana a la superficie, ambiente éste caracterizado por T P bajas, alta concentración de agua y presencia de oxígeno

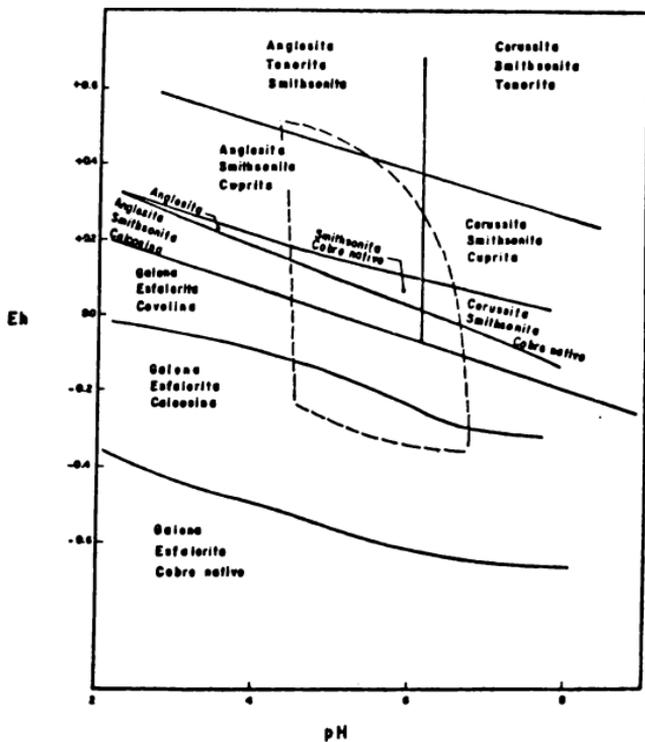


Fig. 1 -- Diagrama compuesto de estabilidad de sulfuros metálicos y productos de oxidación a 25° c. y 1 atm. de presión total en presencia de carbonato total disuelto = $10^{-1.5}$ y sulfuro total disuelto = 10^{-1} (tomado de Garrels, 1953).

libre y dióxido de carbono. Las reacciones químicas resultantes incluyen ionización, hidrólisis y oxidación. Con los procesos de meteorización se inicia el ciclo geoquímico secundario.

Dos de las reacciones químicas más importantes involucradas en la descomposición de las rocas son la hidratación y la hidrólisis, las cuales fomentan la ionización y formación de coloides. Por ejemplo, la hidrólisis de silicatos produce complejos silícicos y aluminosilicatos coloidales, liberando cationes que pueden ser absorbidos o coprecipitados con las fases coloidales (Hawkes & Webb, 1962).

En la meteorización de sulfuros ocurren reacciones electroquímicas entre el azufre y el medio acuoso. La alteración supergénica de sulfuros se presenta como un proceso de corrosión electrolítica (Thorner, 1975). Los procesos electroquímicos incluyen reacciones de oxidación-reducción, reacciones de media celda con intercambio de electrones y concentración del ión hidrógeno.

El ambiente geológico de la meteorización de sulfuros se describe mejor usando los parámetros variables Eh, pH determinados por la actividad iónica específica. Para todo sistema de oxidación-reducción, una half-reaction puede formularse así:

estado de reducción = estado de oxidación + ne

n = No. de electrones involucrados en una "half-reaction"

El potencial "half-cell" correspondiente está dado por :

$$E_h = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{estado de oxidación})}{(\text{estado de reducción})}$$

donde E_h = potencial de "half-cell" relativo al electrodo normal de hidrógeno.

E° = potencial "half-cell" normal.

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

F = constante de Faraday

a 25°C, la reacción anterior queda así :

$$E_h = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

El límite superior de estabilidad de Eh-pH puede determinarse de igual forma que para el agua y esto puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones :



$$\text{Eh} = \text{E}^\circ + \frac{0.059}{4} \text{R} \text{Log} \frac{\text{P}_{\text{O}_2} (\text{H}^+)^4}{(\text{H}_2\text{O})^2}$$

donde: P_{O_2} = presión parcial de oxígeno

$$\text{Eh} = \text{E}^\circ + \frac{0.059}{4} \log (\text{H}^+)^4$$

Sustituyendo: - pH por (H^+)

$$\text{Eh} = \text{E}^\circ - 0.059 \text{ pH}$$

Así, el equilibrio entre agua y oxígeno a una presión parcial de 1 atmósfera es una línea recta en un diagrama de Eh-pH, con una pendiente de -0.059 voltios por unidad de Eh. Usando la energía libre normal, E° puede calcularse en 1.23 voltios.

Sato (1950) investigó el rango de valores de Eh y pH en las zonas de meteorización y oxidación de sulfuros, basado en mediciones del Eh y pH de aguas en minas, cerca a la zona de oxidación de la mena. Estos resultados se han representado gráficamente en la Figura 2, definiendo las condiciones químicas bajo las cuales comúnmente se oxidan los sistemas sulfurosos. La Figura 3 muestra las deducciones de Sato en cuanto a las condiciones límite de estos ambientes.

Por estudios de estabilidad de óxidos de Hierro, podría postularse que el límite inferior de penetración de la oxidación es $\text{Eh} = 0.221 - 0.059 \text{ pH}$, mostrando que el límite entre magnetita y hematita es paralelo al de hierro-magnetita (Figura 4) y el límite superior es $\text{Eh} = 0.895 - 0.592$, donde teóricamente la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, controla el potencial de oxidación en un sistema acuoso. Similarmente el límite inferior de pH postulado se toma como $5.96 - 5.65 \text{ Eh}$ y el límite superior de pH es 10. En estimaciones del límite natural de Eh - pH, Garrels y Christ (1965) han mostrado que mediciones sobre la mayor parte de la superficie de agua corresponden a una línea situada debajo y en posición aproximadamente paralela al límite superior de estabilidad del agua (Figura 5). Esta línea se conoce como el potencial irreversible de oxígeno, siendo el límite de estabilidad $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. Sobre este diagrama se han considerado los límites de Eh - pH encontrados para ambientes cercanos a la superficie. Este tipo de diagrama puede ser usado para mostrar la meteorización de sulfuros en diferentes sistemas geológicos.

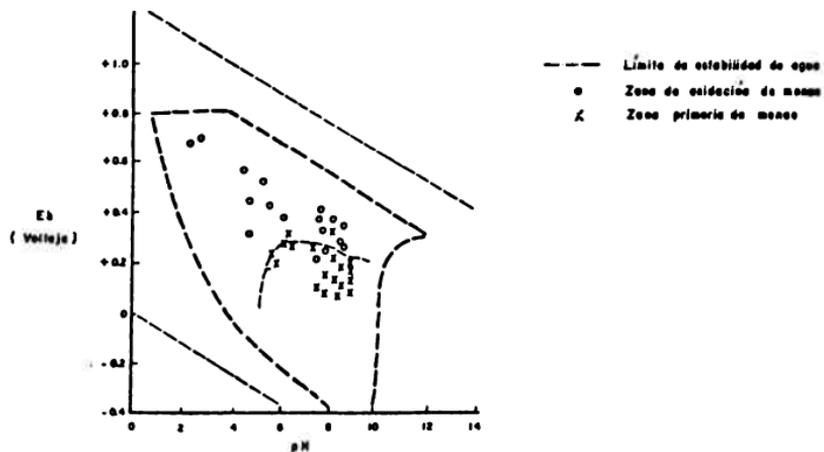


Fig. 2 - Medidas de Eh - pH sobre agua asociada a depósitos oxidados de Cobre. (tomado de Sato, 1950 y Base Becking et. al., 1960)

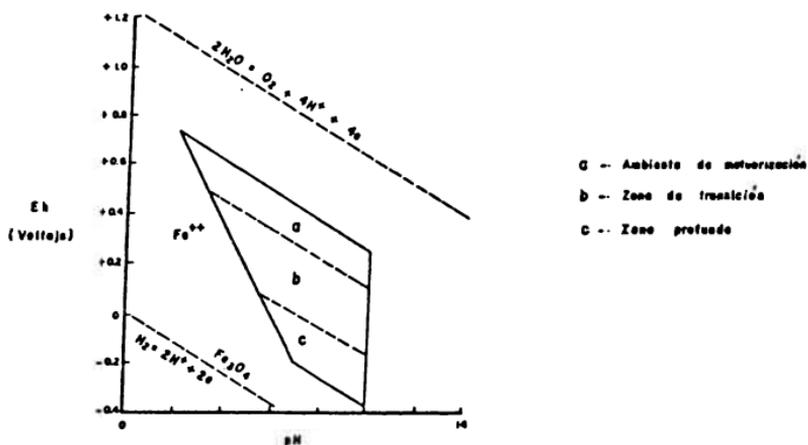


Fig. 3 -- Rangos deducidos de Eh - pH para sistemas de sulfuros oxidados. (tomado de Sato, 1950)

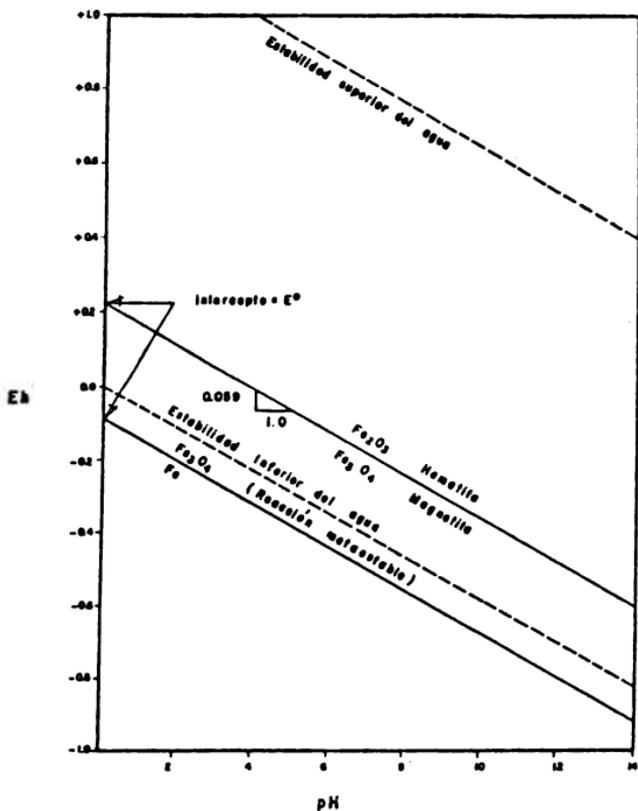


Fig. 4 — Límite para hierro-magnetita y magnetita-hematita como una función de Eh-pH a 25° c. y 1 atm. presión total. (tomado de Garrels & Christ, 1965)

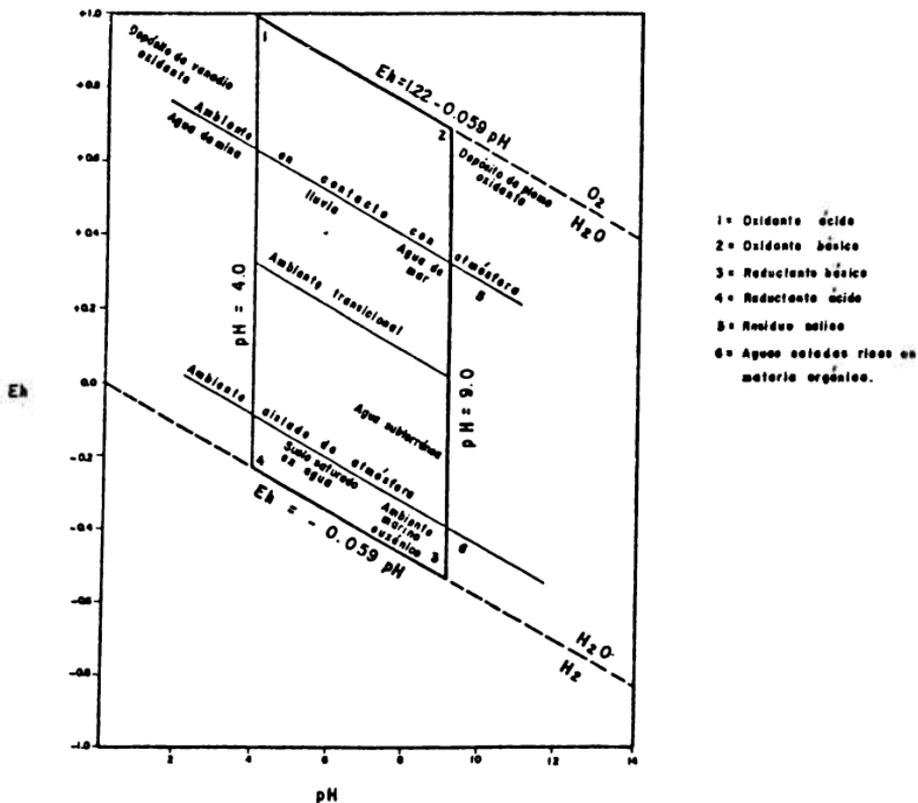


Fig. 5 -- Posición aproximada de algunos ambientes naturales de acuerdo a su Eh - pH. El paralelogramo 1234 define los límites usuales de Eh - pH, cerca a superficie. (tomado de Garrels & Christ, 1965; Krauskopf, 1967).

La estabilidad de las fases sulfurosas puede ser predicha en base al Eh - pH de la estructura de meteorización y sería subsecuentemente aplicada a la comprensión del equilibrio de sulfuros y de óxidos minerales supergénicos. Esto indica la co-existencia de asociaciones mineralógicas particulares bajo rangos variados de Eh - pH. Esto se muestra en la Figura 6, donde se ven claramente las relaciones de estabilidad entre compuestos de cobre supergénico en el sistema Cu-H₂O-O₂-S-CO₂. Con la adición de CO₂ (P_{CO₂} = 10^{-3.5}) y azufre (ΣS = 10⁻¹) al sistema Cu-H₂O-O₂, se forma malaquita en lugar de tenorita. A presiones de CO₂ mayores, el campo de la malaquita se extiende hasta Cuprita y aquella sale del sistema. Los sulfuros se extienden profundamente en el rango ácido y la calcosina precipita a partir de aguas cupríferas ácidas cuando estas se encuentran con sulfuros, bajo condiciones reductoras. La calcosina no se oxida produciendo azufre nativo, porque el azufre no coexiste con calcosina.

Estudios de esta naturaleza serían muy útiles en la comprensión de la meteorización de sulfuros, especialmente en lo relacionado con la alteración supergénica.

III. - OXIDACION DE SULFUROS

A. - INTRODUCCION

La química del azufre muestra que los yacimientos de sulfuros pueden ser fácilmente afectados por meteorización química. El azufre puede ser fácilmente oxidado a ión sulfato, pasando por etapas intermedias de azufre libre y SO₂. Los metales son convertidos en componentes insolubles, estables bajo condiciones de superficie o pueden estar en solución. Iones metálicos disueltos pueden ser removidos por el agua subterránea o llevados al interior de la parte inoxidada del depósito de sulfuro y precipitados luego por reacción con los minerales de sulfuros.

Aunque la oxidación de sulfuros simples, tales como galena, parece ser fácil, el mecanismo actual, de reacciones químicas y otras etapas involucradas es complicado. Sin embargo, siempre parece haber varias posibilidades para tales mecanismos, como ha sido mostrado por Sato (1960), por los cuales el agua es oxidada a peróxido de hidrógeno en cantidades trazas y este peróxido actúa como agente activo en la oxidación de sulfuros. Sato también ha mostrado que la oxidación del azufre en el sulfuro opera a través de series de reacciones de oxidación parcial.

Casi invariablemente, reacciones de oxidación son más difíciles de escribir para carbonatos que para sulfuros, porque se debe considerar la estabilidad y ocurrencia de los productos derivados en ambientes naturales. Así, en la oxidación y subsecuente conversión de esfalerita

en simithsonita, productos tales como SO_2 , SO_3 no pueden considerarse naturales, tampoco es posible la producción de carbonato insoluble y ácido fuerte al mismo tiempo. Estas reacciones también son consideradas mejor por pasos, en ambientes naturales, con la producción de asociaciones mineralógicas compatibles.

La oxidación de sulfuros insolubles generalmente lleva a la formación de soluciones ácidas. La hidrólisis de iones metálicos o la precipitación de hidróxidos insolubles pueden cuasar incrementos en la acidez. El grado de acidez depende de la naturaleza del ión metálico, del grado de su hidrolización o de la insolubilidad de su hidróxido.

B.- ENRIQUECIMIENTO SUPERGENICO DE SULFUROS

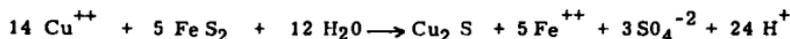
Frecuentemente los depósitos minerales más ricos están localizados inmediatamente encima de la zona inoxidada, pero debajo del afloramiento oxidado. Este nivel a menudo coincide con el nivel regional del agua subterránea. Sulfuros secundarios son formados generalmente por soluciones descendentes percolantes que contienen iones metálicos derivados de componentes relativamente estables en la zona de oxidación. En la roca inoxidada, estos iones metálicos remplazan sulfuros y también reaccionan con ellos, originando el enriquecimiento supergénico de sulfuros.

Los yacimientos de sulfuros responden a la alteración supergénica mediante mecanismos electroquímicos cerca a la superficie de oxidación. (Gottschalk & Buehler, 1912; Sato, 1960; Habashi, 1966; Blain & Brotherton, 1975). Por oxidación progresiva, los minerales de sulfuros llegan a ser inestables con respecto a soluciones subterráneas oxigenadas. En la primera etapa, cuando se alcanza un punto donde Eh de la solución excede el Eh del equilibrio, ocurre una alteración supergénica incipiente. Continuando la alteración supergénica de menas primarias, ésta puede ser considerada como una secuencia progresiva de reacciones de oxidación-reducción de media celda. En la superficie de yacimientos, el oxígeno disuelto se reduce a grupo hidroxilo y el consumo de electrones causa la polarización negativa. Así, durante la alteración supergénica, cuerpos de sulfuros masivos se comportan probablemente como grandes celdas de corrosión electroquímica.

En reacciones de alteración supergénica el Eh decrece con el incremento de la profundidad. Sobre la superficie del agua, la mayoría de los sulfuros supergénicos, bajo la influencia de soluciones oxigenadas percolantes, se corroen muy rápidamente. La formación de óxidos de hierro estables en la superficie de las zonas del yacimiento que tienen propiedades de conductores es la etapa tardía en la secuencia de reacciones. Para la mayoría de los tipos de menas, la transformación final de sulfu-

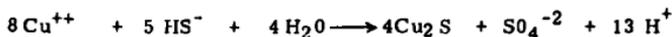
ros a óxidos es una reacción cinéticamente rápida (Dutriziac and Mac-Donald, 1974). Estas, comunmente liberan cationes metálicos, algunos de los cuales pueden percolarse a través de superficie del agua y reaccionar con sulfuros preexistentes, formándose así, zonas de enriquecimiento supergénico.

El cobre muestra el enriquecimiento supergénico más notorio de todos los metales. Cerca de la superficie de muchos depósitos de cobre, la parte más rica del yacimiento está frecuentemente formada por covelina y calcosina. El proceso puede ser fácilmente entendido mediante estas reacciones :



Los metales desalojados por el cobre son llevados lejos en solución para ser depositados más tarde como limonita, smithsonita, etc., cuando las soluciones llegan a ambientes oxidantes y menos ácidos. La deposición de calcosina o covelina depende de las condiciones de Eh y pH en un punto dado.

La precipitación de sulfuros de cobre también puede ocurrir debido a la acción de soluciones ácidas migratorias descendentes que disuelven los sulfuros primarios solubles. Por ejemplo :



El enriquecimiento supergénico preferencial en un metal, está gobernado generalmente por: (a) muy baja solubilidad del sulfuro y (b) relativamente alta solubilidad de los compuestos que se forman con los aniones comunes de la zona oxidada.

El desarrollo de perfiles supergénicos puede verse muy bien examinando los depósitos de pirita-calcopirita y pirrotina-pentlandita, como se muestra en esta sección.

C.- YACIMIENTOS DE PIRITA-CALCOPIRITA

El cobre es liberado debido a la disociación de calcopirita y aquel migra hacia abajo en un medio ácido hasta nivel superior del agua subterránea, donde reacciona con calcopirita y pirita. Eventualmente las reacciones de enriquecimiento supergénico producen "calcosina". Las reacciones de remplazamiento en proporciones atómicas tienen lugar a

volumen constante para calcopirita, pero están acompañadas por significativos decrecimientos de volumen para pirita.

Datos experimentales muestran que la rata de reacciones de enriquecimiento de calcopirita y pirita es retardada por el incremento en la actividad del ión hidrógeno.

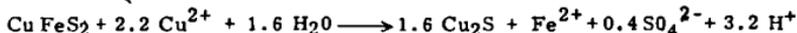
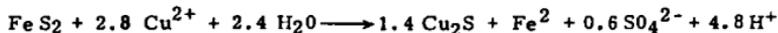
Las características mineralógicas típicas del enriquecimiento supergénico y de la oxidación de menas de pirita-calcopirita se pueden generalizar así:

- a. En profundidad, calcopirita reaccionan con cobre acuoso formando djurleita.
- b. A medida que avanza el enriquecimiento, el cobre acuoso también reacciona con pirita, formando calcosina con calcopirita como productos intermedios del enriquecimiento.
- c. Los grupos formados durante el enriquecimiento tales como djurleita y calcosina se oxidan a malaquita y goethita.
- d. La oxidación de la djurleita enriquecida ocurre a través de fases transitorias de covelina y calcopirita supergénica.

Las reacciones químicas ocurridas durante las etapas tempranas del enriquecimiento supergénico de yacimientos de pirita-calcopirita son las siguientes :



Estas reacciones tienen lugar en la zona de oxidación o en la zona de lixiviación. La conversión de pirita y calcopirita en calcosina en la zona de enriquecimiento, ocurre según estas reacciones :

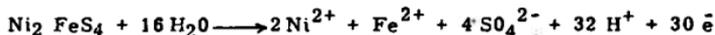
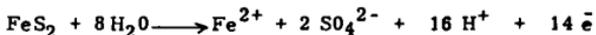


Sobre el nivel del agua subterránea el azufre se oxida eventualmente a sulfatos. El hierro liberado por disolución de pirita y calcopirita precipita generalmente como goethita. Bajo estas condiciones, la mayoría del cobre es soluble y así se acelera el proceso de enriquecimiento. Las menas enriquecidas en cobre generalmente se oxidan siguiendo una paragénesis compleja, formada por fases transicionales en las cuales decrece la proporción metal-azufre.

D.- YACIMIENTOS DE PIRROTINA - PENTLANDITA

A niveles más profundos de alteración supergénica, la pentlandita es reemplazada por violarita. Algo de hierro y níquel llega a ser liberado durante el remplazamiento. Mientras el hierro precipita como siderita y el níquel forma violarita adicional por reacción con pirrotina. A niveles más altos de la zona oxidada, la violarización de pentlandita y pirrotina llega a ser completa y la pirrotina se oxida pirita y marcasita. El enriquecimiento del tenor tiene lugar a través del remplazamiento de hierro por iones migratorios descendentes de níquel en la violarita. Las reacciones químicas involucradas en la alteración supergénica de yacimientos de pirrotina-pentlandita puede expresarse así :

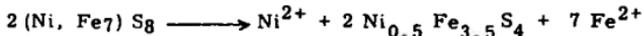
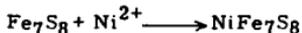
- a. Sobre la zona oxidada ocurre disolución de pirita y violarita :



- b. En la zona oxidada, la violarita se enriquece :



- c. En la zona primaria de la mena, la piritización de pirrotina y la violarización de pirrotina y pentlandita ocurre según estas reacciones :



De estas reacciones se puede concluir que en el caso de oxidación de yacimientos de níquel, el conjunto de sulfuros supergénicos difiere significativamente del conjunto primario.

AGRADECIMIENTOS

Estoy profundamente agradecido con Clara Zuluaga M. por su asistencia invaluable en la preparación de este artículo. Igualmente con los Doctores Jairo Alvarez y Humberto González de Ingeominas, Medellín, por la revisión crítica de este manuscrito. Este artículo se publica con la autorización del Director de Ingeominas.

REFERENCIAS

- ANDERSON, J., 1959, Stability relation diagrams: Dept. of Geology, Harvard University Graduate School.
- BASS BECKING, L. G. M., et al, 1960, Jour, of Geol., v. 68, No. 153.
- BLAIN, C.F., and BROTHERTON, R. L., 1975, Self potentials in relation to oxidation of nickel sulfide bodies within semi-arid climatic. terrains: Trans. Inst. Min. Metall., v. 84, p. B 123-B-127.
- DUTRIZIAC, J. E., and MACDONALD, R. J. C., 1974. Ferric ion as a leaching medium: Minerals Sci. Eng., v 6, No. 2, p. 59-100.
- GARRELS, R. M., 1953, Geochem. et Cosmochim. Acta, v. 5, No. 153.
- GARRELS, R. M., and CHRIST, C. L., 1965, Solutions, minerals and equilibria: Ed. Harper and Tow, New York, 450 p.
- GOTTSCHALK, V. H., and BUEHLER, H. A., 1912, Oxidation of sulfides : Econ. Geol., v. 7, p. 15 - 34.
- HABASHI, F., 1966. The mechanism of oxidation of sulfide ores in nature: Econ. Geol., v. 61, p. 587 - 591.
- HAWKES, H. E., and WEBB, J. S., 1962, Geochemistry in Mineral Exploration: Ed. Harper and Tow, New York, 415 p.
- KRAUSKOPF, K. E., 1967, Introduction to Geochemistry: Ed. McGraw-Hill Book Company, 721 p.
- SATO, M., 1950, Oxidation of sulfide ore bodies, Pt. 1; Geochemical environments in terms of Eh and pH: Econ. Geol, v. 55, p. 928 - 961.
- SATO, M., 1960, Oxidation of sulfide ore bodies, Pt 2; Mechanisms of oxidation of sulfide minerals at 25°C; Econ. Geol., v. 55. p. 1202 - 1231.
- THORNER, M. R., 1975, Supergene alteration of sulphides (II): A Chemical study of the Kambalda nickel deposits; Chem. Geol., v. 15, p. 117 - 144.

UNIVERSIDAD NACIONAL
F.

