REPÚBLICA ARGENTINA
MINISTERIO DE AGRICULTURA DE LA NACIÓN

Dirección General de Minas, Geología e Hidrología

MAIPÚ 1241 - BUENOS AIRES

14702

Publicación N.° 17

553.66: 546.22 (82.61)
(Clasificación bibliográfica decimal)

SOBRE EL CONTENIDO DE AZUFRE EN EL YESO DE TRANSICIÓN

DE LA

SIERRA DE VACA MUERTA

entre el arroyo COVÚN-CO y LAS LAJAS

(Territorio Nacional del Neuquén)

RESEÑA DE GEOLOGÍA QUÍMICA

POR

LUCIANO R. CATALANO

(11 páginas y 3 láminas)

Precio: $ 1,50 m n

BUENOS AIRES

Pt. 217/925.—TALLERES GRÁFICOS DEL MINISTERIO DE AGRICULTURA DE LA NACIÓN

1926

Reseña de Geología Química

Sobre el contenido de Azufre en el yeso de transición de la Sierra de Vaca Muerta, entre el Arroyo Covún-Co y Las Lajas (Territorio Nacional del Neuquén) (1)

Geología del Azufre

En general el Azufre es moderno y procede de la descomposición de productos que lo contienen por acciones *geotérmicas, físicas, químicas* y *biológicas*. Puede presentarse formando: *solfataras, filones, mantos en calcáreos terciarios* (azufreras), *filones piritosos* y *depósitos piritosos lenticulares.*

De las formas mencionadas, presentan valor económico — como azufre nativo — los yacimientos en calcáreos terciarios (azufreras), los demás por lo general dan escaso rendimiento. Pueden citarse, entre las azufreras más importantes, las de Sicilia en Italia y las de Luisiana en EE. UU. de Norte América.

Como elemento secundario y que proviene de las transformaciones de los compuestos que lo contienen ya libre ya combinado, el azufre puede originarse por la acción de distintos y complejos fenómenos, a saber:

1°. Acción de factores *geotérmicos.*
2°. Acción de factores *bioquímicos.*
3°. Acción de factores *geoquímicos.*

Estos factores pueden obrar por separado o combinados; actuar sobre productos minerales u orgánicos o mixtos, los que por su parte pueden hallarse en los distintos estados físicos de agregación: sólido, líquido o gaseoso.

1°. *Acción de factores geotérmicos.* — A este proceso corresponde la acción de los fenómenos volcánicos en general. El factor principal es el calor que, obrando sobre terrenos que contienen S o sus combinaciones, puede hacer surgir a la superficie de la litósfera SO^2 u otros derivados.

(1) Muestras coleccionadas por los doctores A. WINDHAUSEN y P. GROEBER.

Ejemplos: 1) $2\ SM + 3\ O^2 = 2\ SO^2 + 2\ MO$ (1).

2) $SO^4\ Ca + SiO^2 = SO^2 +$ silicato de Ca, cuya composición es variable: depende de los materiales que acompañan la reacción del sistema.

3) $SO^4\ Ca + 2C = SCa + 2\ CO^2$

4) $SO^4\ Ca + 2S = SCa + 2\ SO^2$

5) Materia orgánica con S combinado $+ O^2 = SO^2 +$ diversos complejos químicos de combustión.

6) Materia orgánica $+ S = SH^2 + S^2C$ (En presencia de O puede dar como en 5).

7) $CO^3\ Ca + SH^2 = SCa + CO^2 + H^2O$.

8) $CO^3\ Ca + S = SCa +$ complejos químicos no determinados.

9) $S\ Ca + SO^2 + O^2 = S + SO^4\ Ca$.

10) $S + O^2 = SO^2$.

11) $S + H^2O = SH^2 +$ diversos complejos químicos que dependen de la magnitud de las masas químicas e intensidad del calor.

12) $2SH^2 + O^2 = S^2 + 2\ H^2O$ (combustión incompleta.

13) $2SH^2 + 3\ O^2 = 2\ SO^2 + 2\ H^2O$ (combustión completa).

14) $2\ SO^2 + 9C = 6\ CO + 2\ SCO + S^2\ C$.
15) $S^2\ C + 3\ O^2 = 2SO^2 + CO^2$
16) $2\ CO + SO^2 = 2\ CO^2 + S$
17) $2\ SCO + 3\ O^2 = 2SO^2 + 2\ CO^2$

que en definitiva se reduce a $\underline{S + SO^2 + CO^2}$

Bastan los que acabamos de presentar, para sugerir cuán complejos y variables pueden ser los sistemas químicos que por acción del calor originan azufre libre y sus derivados.

2°. *Acción de factores geoquímicos.* — Los procesos geotérmicos que intervienen en la expulsión del S, ya al estado de SH^2 ya al de SO^2, posiblemente son también los principales factores que producen las transformaciones *químicas* de oxidación y reducción, originando azufre libre o sus combinaciones (SO^2 - SH^2), al actuar sobre sulfuros, sulfatos, etc. No hay duda que el agua, además de ser prácticamente el vehículo de los gases en cuestión, es el medio indispensable en que se producen esas reacciones.

A continuación señalamos algunos sistemas importantes de reacciones químicas en las que descartamos la acción geotérmica como factor principal; de ellos deduciremos posteriormente algunas conclusiones:

(1) M = metal cualquiera, capaz de combinarse con el azufre.

18) $S + H^2O = SH^2 +$ otras combinaciones, variables según factores y medios de acción.

19) $3\ SH^2 + H^2O + 3\ O^2 = S + SO^2 + SO^4H^2 + H^2O$.

20) $2SH^2 + SO^2 = 3\ S + 2H^2O$.

21) $SH^2 + SO^4H^2 = S + SO^2 + 2H^2O$.

22) $SH^2 + MO = SM + H^2O$.

23) $SO^2 + SM = SO^4M + SH^2$, productos que se forman en su última fase de reacción, vale decir que previamente se producen oxidaciones.

24) $SO^2 + MO^2 = SO^4M$.

25) $2SO^3H^2 + 2CO^3Ca = (SO^3)^2H^2Ca + (CO^3)^2H^2Ca$.

26) $2SO^3Ca + 2\ CO^3H^2 = (SO^3)^2H^2Ca + (CO^3)^2H^2Ca$.

27) $(SO^3)^2H^2Ca + 2\ CO^3H^2 = (CO^3)^2H^2Ca + 2SO^3H^2$.

28) $S\ Ca + CO^3H^2 = CO^3Ca + SH^2$

Las anteriores reacciones nos indican los distintos estados de equilibrio que pueden originar azufre libre o combinado.

Es evidente que a más de producirse simplemente, esas reacciones pueden ser más complicadas, ya sea estando en presencia de otros productos, ya variando las temperaturas o las concentraciones.

3°. *Acción de factores bioquímicos.* — Los fenómenos biológicos son importantísimos y deben tenerse en cuenta en los procesos de transformación de la materia, pues constituyen un gran capítulo de la litogénesis, ellos dan origen a la formación de rocas protógenas o intervienen en la formación de combustibles minerales, así como en la génesis de los carbonatos, fosfatos, nitratos, sulfuros, azufre, hidrocarburos, etc. Los microorganismos son los elementos transformadores de la materia por excelencia (procesos biológicos).

Las aguas, que constituyen el medio biológico donde se efectúa toda esa serie de transformaciones, se cargan de las nuevas substancias y que aquéllas arrastran a lugares de sedimentación donde se depositan; en el trayecto pueden modificarse ya sea atacando los terrenos que atraviesan o sufriendo otras transformaciones. Así es como el SH^2 puede originar sulfuros al pasar por terrenos metalíferos, o transformarse en SO^2 y SO^4H^2 que originarían sulfatos al pasar por rocas atacables, o descomponerse en presencia de SO^2 o de SO^4H^2 originando azufre libre que luego se deposita y aglomera en las rajaduras y cavernas del recorrido de las aguas; cristalizando allí definitivamente.

Son suficientes estas ideas generales para comprobar la enorme importancia que desempeñan los microorganismos y todos los elementos vivos que, a manera de laboratorios, engendran nuevos cuerpos; producen síntesis y análisis, llevando las materias del reino animal y el vegetal a estados primitivos más estables, al reino mineral.

Es claro que estos fenómenos son complejos y variables, de suerte que los productos que se originan son múltiples, vale decir, que con el azufre pueden depositarse: sulfato de calcio, carbonato de calcio, sílice, sulfuros, etc.

Hipótesis sobre la formación del Azufre sedimentario de Sicilia y Luisiana

Una de las ideas más recientes, y más aceptada, para explicar los yacimientos sedimentarios de azufre en calcáreos terciarios —especialmente los de Sicilia y Luisiana—consiste en lo siguiente:

1°. Reducción del yeso por la acción de los hidrocarburos, originando sulfuro de calcio.
2°. Oxidación atmosférica del sulfuro de calcio, originando carbonato de calcio, ácido sulfhídrico y polisulfuro de calcio.
3°. El polisulfuro de calcio origina a su vez carbonato de calcio y *azufre*.

Ésas son, en síntesis, las reacciones que se suponen según la hipótesis mencionada.

La presencia de los hidrocarburos de referencia se ha podido comprobar en distintos lugares de los yacimientos de Sicilia; y por lo que respecta al de Luisiana, queda explicado por la cuenca petrolífera de Texas.

Es muy claro que estas explicaciones suelen ser muy generales y demasiado hipotéticas, porque suponen una serie de reacciones difícilmente realizables, a menos de intervenir al principio factores térmicos elevados y luego factores hidrotérmicos, como así también otras acciones.

De otra manera—quizá más razonable o posible—podríamos explicar la génesis de esos yacimientos, cosa que haremos en líneas generales.

Se requieren los siguientes factores:

1°. Una región de expulsión o concurrencia de aguas carbónico-sulfhídricas (última fase de los fenómenos volcánicos).
2°. Oxidaciones del SH^2 originando SO^2, y ambos al actuar entre sí precipitan azufre libre. Ese azufre se depositará en la cuenca de nivel o de reposo adonde llegan las aguas después de su recorrido.
3°. El CO^2 origina $(CO^3)^2 H^2 Ca$- bastante soluble en agua, descomponiéndose luego en $CO^3 Ca$ que puede precipitar simultáneamente con el azufre.
4°. Parte del SH^2 se transforma en $SO^4 H^2$ que en presencia de calcáreos origina $SO^4 Ca$, el cual es bastante soluble con respecto al $CO^3 Ca$ y precipita al concentrarse en las aguas que lo contienen.

Ahora bien, a las proporciones o masas activas del SH^2 y del CO^2 que arrastran las aguas, así como a la naturaleza del terreno que atacan, corresponden distintas proporciones de azufre y CO^3Ca precipitado, vale decir, que pueden predominar el S o el CO^3Ca. Como puede notarse, quedarían perfectamente explicados todos los yacimientos de azufre, cualquiera sea la ley o proporción contenida en el calcáreo que lo aglomera.

Podríamos explicar los casos de mineral en zonas según MOTTURA (v. L. De Launay — «Traité de Metallogénie - Gîtes minéraux el métallifères» — figuras 19, 20 y 23, páginas 334 y siguientes, tomo I) como variaciones de cantidad en las proporciones de SH^2 y CO^2 contenidos en las aguas. Las cavernas que suelen presentarse no son otra cosa que disoluciones posteriores del CO^3Ca por la acción de aguas muy carbónicas, las que forman $(CO^3)^2 H^2 Ca$ que siguen su curso de arrastre y quedando el azufre libre que se hallaba precipitado y entremezclado con el CO^3Ca. Es así cómo se forma un techo de CO^3 Ca cristalino y un lecho de azufre cripto-cristalino.

El corte geológico efectuado al E. de Muglia (Sicilia), se explicaría como una serie de deposiciones de azufre y CO^3 Ca — según la interpretación dada — correspondientes a erupciones volcánicas diversas o a la concurrencia de aguas carbónico-sulfhídricas. En esas condiciones se depositarían sobre el lago o cuenca de sedimentación de azufre y CO^3 Ca, materiales eólicos, cenizas volcánicas, tobas, etc., que se depositarían sobre la última sedimentación de azufre y calcáreos, formando una separación para el siguiente período de arribo de aguas sulfhídrico-carbónicas. El yeso, por ser bastante soluble, formaría un estrato final, al evaporarse en definitiva las aguas de la cuenca, formando — diríamos — el techo final de toda la serie.

La génesis probable del azufre de Luisiana, se podría explicar de la misma manera.

Datos generales y químicos

Las consideraciones de orden geológico correspondientes a los terrenos del *yeso de transición*, pueden leerse en el trabajo del Dr. P. GROEBER. (1)

Las muestras estudiadas presentan las siguientes partes: Azufre cristalino puro, material que rellena las numerosas grietas o fisuras del conjunto.

Yeso cristalino. ($SO^4Ca.2H^2O$) cuyas determinaciones químicas (2) han dado los siguientes resultados:

Residuo silícico.....	0,60 %
Ca O	32,31 »
$Fe_2 O_3 + Al_2 O_3$	0,22 »
Mg O.....	vestigios
$S O_3$.....	45,57 %

(1) «Origen del Petróleo de Barrancas. Deducciones que sugiere su estudio» por el Dr PABLO GROEBER. Boletín Nº 6. Serie F. (Informes preliminares y comunicaciones). Ministerio de Agricultura de la Nación. Dirección General de Minas, Geología e Hidrología. Año 1923.

(2) Efectuadas por el Dr. C. A. PELLERANO. Químico de la D. G. M.

Zona de alteración. (Mezcla de carbonato y sulfato de calcio principalmente). Sigue al yeso cristalino puro.

Residuo silícico	2,76 %
$Fe_2 O_3 + Al_2 O_3$	0,34 »
Ca O	48,85 »
$S O_3$	10,00 »
Mg O	pequeña cantidad.
$C O_2$ (no valorado)	abundante.

Yeso de transición. Formado por delgadísimas capas de menos de un milímetro de espesor, cuya composición predominante es una mezcla de sulfato de calcio (anhidrita) y calcáreos sedimentarios con debilísimos estratos de un material arcilloso que separa las sucesivas capas.

Residuo silícico	6,72 %
$Fe_2 O_3 + Al_2 O_3$	0,94 »
Ca O	39,25 »
$S O_3$	21,47 »
Mg O	pequeña cantidad.
$C O_2$ (no valorado)	contiene.

La lámina I muestra las distintas partes descriptas.

La lámina II — presenta la ubicación geográfica del yacimiento de Azufre — (levantamiento topográfico efectuado por el señor W. Anz, de la D. G. de M.).

Génesis probable del Azufre en cuestión

Asentadas las consideraciones generales sobre los factores concurrentes a la formación de azufre, así como los exámenes de distinto orden referentes a este estudio, entraremos ahora a investigar cuáles han podido ser las causas y las condiciones que originaron el azufre de que tratamos en particular.

Procediendo por eliminación, llegaremos a los casos más probables de la génesis del azufre en cuestión, sin pretender que ellas sean las únicas, pues ha de saberse que nuestras observaciones son las que se deducen de las muestras estudiadas. Iremos descartando los casos incompatibles hasta reducirnos a posiciones que estén de acuerdo con los hechos en estudio.

Suponer una reducción del yeso de transición por acciones térmicas de materiales orgánicos o hidrocarburos, no es lógico, por cuanto para ello se requieren — como es sabido — altas temperaturas, las que a más de deshidratar y alterar por completo el banco de yeso, originaría SCa, producto bastante estable y que no hemos hallado presente en ninguna de las muestras. Además, si se aceptara esa primera transformación en SCa y que luego, por acción de las aguas, diera nacimiento a SH^2 y sulfhidratos de calcio, etc., debería observarse:

1°. Que ese fenómeno afectaría gran parte del yeso sedimentario.

2°. Entremezclamiento del azufre con los materiales adyacentes, cosa que no sucede en nuestro caso.

3°. Existencia, aun cuando no fuera más que en vestigios, de los productos de reducción térmica, así como de los de reducción y oxidación hidratogénicos posteriores, hechos que no se han podido comprobar en las muestras que hemos estudiado.

En conclusión, los fenómenos geotérmicos de formación del azufre — para nuestro caso — no pueden haberse verificado, y no existen elementos de juicio que nos autoricen a pensar en ello.

Si suponemos procesos bioquímicos que se verifican en cuencas de descomposición o fermentación de materiales que de alguna manera contienen azufre, ello no es aplicable a nuestro caso:

1°. Por el carácter criptocristalino del azufre y yeso que cortan el banco de yeso sedimentario (anhidrita).

2°. Porque carece de las características de los yacimientos de azufre sedimentario.

3°. Porque no hemos hallado elementos orgánicos residuales que podrían hacernos pensar en fenómenos fermentativos.

En consecuencia, en la formación del azufre en estudio no han debido intervenir procesos bioquímicos locales.

La formación de sulfuros, ácido sulfhídrico, etc., capaces en su última fase, de originar azufre, no pueden haberse producido simultáneamente en el lugar de sedimentación del *yeso de transición* por ninguno de los procesos geotérmicos, químicos y biológicos que hemos reseñado en otro lugar, porque según la manera de presentarse este azufre *como un producto secundario, intercalándose en rajaduras y grietas posteriores de un sedimento anteriormente depositado, estamos autorizados a pensar y admitir que, siendo su formación secundaria, deben también ser forzosamente secundarios los factores que han intervenido en la formación del azufre.*

En conclusión, *es menester investigar el origen de este azufre en fenómenos posteriores a la sedimentación del yeso de transición.*

Después de la sedimentación del yeso, se han producido profundos movimientos de la litosfera que han abarcado grandes extensiones, resultando de ellos rajaduras y hendiduras por las que se abrieron camino productos gaseosos y líquidos de origen volcánico o procedentes de profundidades cuyas temperaturas causaron gases o vapores con los que fueron expulsados los materiales litogénicos al exterior.

Esos productos, gaseosos o líquidos, han sido los que, conteniendo en disolución SH^2 a más de otras substancias que no es del caso citar, pudieron haber elegido como ruta una de las hendiduras del yeso de transición, rellenándola a manera de filón y atacando a su vez los respaldos de dicha hendidura. El azufre en estudio pertenece a esa clase de formación.

Los gases o aguas sulfhídricas que circularon por la grieta atravesando el yeso de transición, fueron sufriendo una serie de modificaciones químicas: parte del SH^2, oxidándose originó SO^2 y SO^4H^2, los que al estar en contacto con la caja o respaldos de la grieta, formaron sulfato de calcio secundario, al actuar sobre los calcáreos del yeso sedimentario.

Seguidamente a ese fenómeno, se produce una serie de resquebrajamientos de las paredes de la grieta de circulación de los productos sulfhídricos, debidos al mayor volumen del SO^4 Ca con relación al CO^3Ca de donde procede, y también al desprendimiento de CO^2 que se verifica en esa reacción. Son esos resquebrajamientos los que posteriormente se rellenarán de azufre.

Cuando el SO^2 y el SO^4 H^2 ya no encuentran calcáreos qué atacar, actúan sobre el SH^2 y originan azufre libre, según los equilibrios químicos ya expuestos. Ese azufre se deposita y rellena los huecos y rajaduras de los respaldos de la grieta, donde en definitiva cristaliza. En consecuencia, la formación del azufre en estudio, es posiblemente filoniana.

También es posible que se hayan producido simultáneamente las dos formaciones que hemos detallado: la de gases y la de aguas sulfhídricas, correspondiendo un primer período a las emanaciones gaseosas de los distintos productos (agua, SH^2, etc.).

Del examen de las muestras que nos ocupan, se deduce perfectamente que la deposición y cristalización del yeso secundario sobre las paredes de la caja, se han efectuado sobre superficies ásperas con ángulos vivos y sinuosidades llenas de aristas delgadas en muchos casos, lo que no podría suceder si por ellas hubiera circulado agua líquida, la que además del azufre, hubiera depositado otros materiales de arrastre y de precipitación química, cosa que no se observa en nuestro caso.

Lo que es posible es que se haya producido una circulación lenta de aguas, quizá en el último período de emanación.

Es natural que en ese caso el azufre tomaría formas estratificadas, hecho que se podría verificar efectuando un estudio prolijo de la fuente, en un trayecto lo más grande posible, lo que nos mostraría los distintos estados de acción y alteración de los productos de la grieta.

Por lo tanto, la circulación de aguas sulfhídricas (procesos hidratogénicos) no puede haber sido el primer paso de formación del yeso y azufre secundarios contenidos en el yeso de transición; más bien ha sido primeramente neumatogénico. Los productos sulfhídricos de emanación que han debido circular por la grieta al estado gaseoso — sobre todo en la primera fase — provienen de fuentes de temperaturas elevadas desde donde se desprendieron atacando en su trayecto los terrenos adyacentes, sean ellos sulfuros o azufre libre, y engendrando SH^2 que acompaña al vapor de agua. Fueron esos vapores de agua sulfhídrica los agentes primordiales de formación del azufre y yeso epigenético.

La acción neumatogénica del vapor de agua sulfhídrica — al oxidarse el SH^2 — origina SO^2 y SO^4 H^2, los que en contacto con los materiales de las paredes de la grieta de emanación, formada de yeso

y calcáreos sedimentarios, los atacaron dando sulfato de calcio y desprendiendo CO^2 gaseoso.

Seguidamente, como ya hemos dicho, se producen resquebrajamientos y pequeñas hendiduras que no son otra cosa que el efecto de la formación de $SO^4 Ca^2$ epigenético, el cual posee un volumen mayor que el de los calcáreos de donde procede, acompañado de fenómenos de disolución y desprendimiento de CO^2. Cuando el SO^2 y el $SO^4 H^2$ dejan de actuar sobre los calcáreos — puesto que su acción se limita hasta cierta profundidad de las paredes — entonces se producen las reacciones del ácido sulfuroso y el sulfúrico sobre el SH^2, originando una precipitación de azufre que se deposita en las paredes de la grieta, en los huecos y en toda clase de asperosidades, cristalizando allí en definitiva.

Para nosotros, la existencia de estas superficies ásperas y de aristas vivas donde descansan el yeso y el azufre epigenético de la fuente en estudio, no tiene otra explicación que la acción neumatogénica; y sólo así también se explica la penetración de azufre en las láminas de exfoliación del yeso epigenético.

Por consiguiente, el azufre y yeso epigenéticos hallados en el yeso sedimentario de transición del Neuquén, han sido formados por acción neumatogénica de vapores acuosos con un contenido de SH^2.

Creemos que las aclaraciones e investigaciones efectuadas para explicar la formación del azufre y yeso en estudio son suficientes. Para terminar, colocaremos a continuación las principales conclusiones que atañen a este estudio:

1°. El azufre ha de hallarse en filones, pudiendo existir su canal si movimientos posteriores de la litosfera no lo han borrado o destruído.

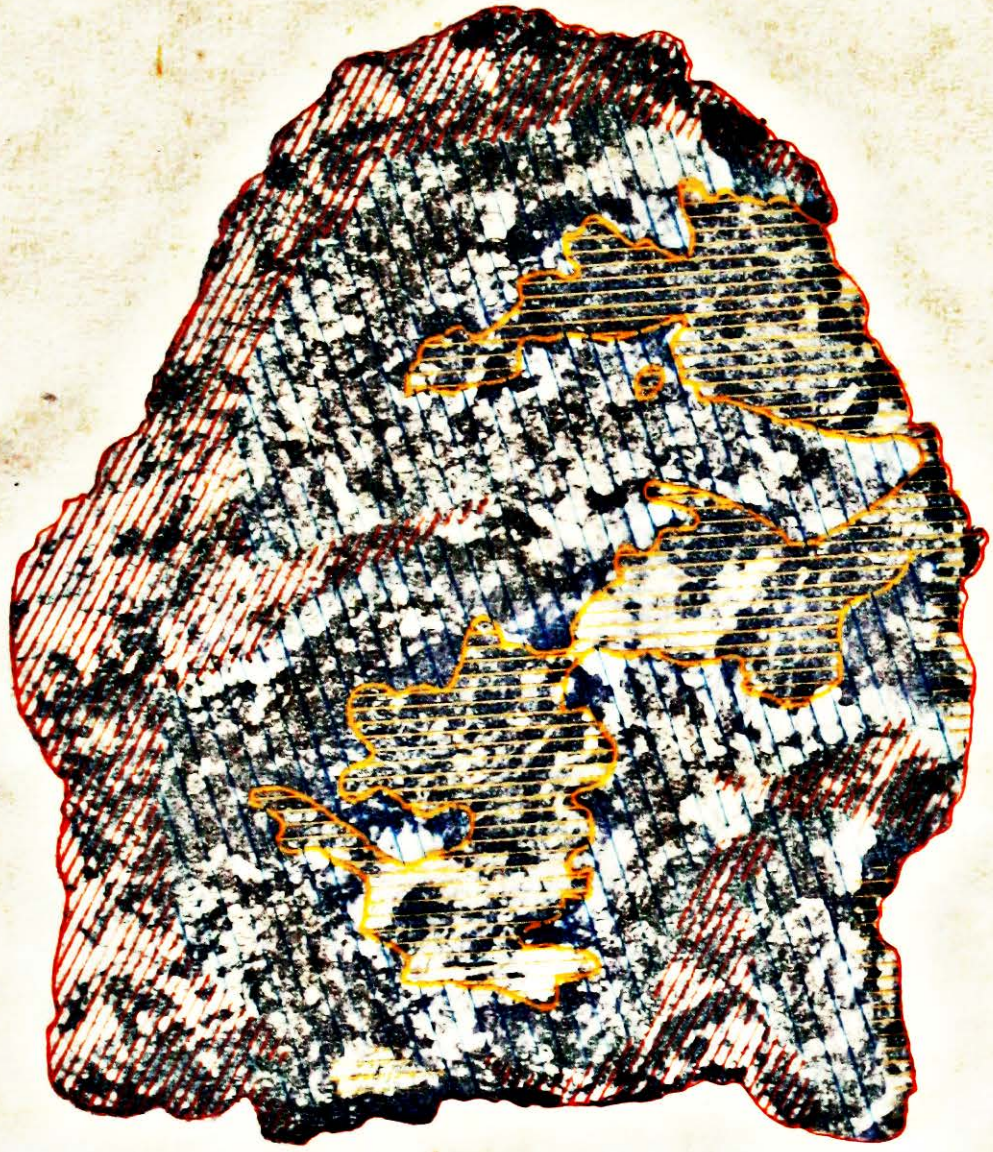
2°. El yeso cristalino y puro que apoya en la grieta es epigenético.

3°. El azufre cristalino que apoya en el yeso puro es epigenético.

4°. La formación del azufre y yeso epigenéticos se produjo por acción neumatogénica e hidratogénica.

5°. Probablemente han existido zonas de oxidación donde el azufre criptocristalino puede hallarse en grandes masas (bolsones) rellenando huecos preexistentes.

6°. Efectuándose un estudio prolijo *in situ* y siguiendo las corridas de las grietas, podría darse con el canal principal de formación del azufre. Sólo entonces será posible esbozar su valor económico.



1 Azufre

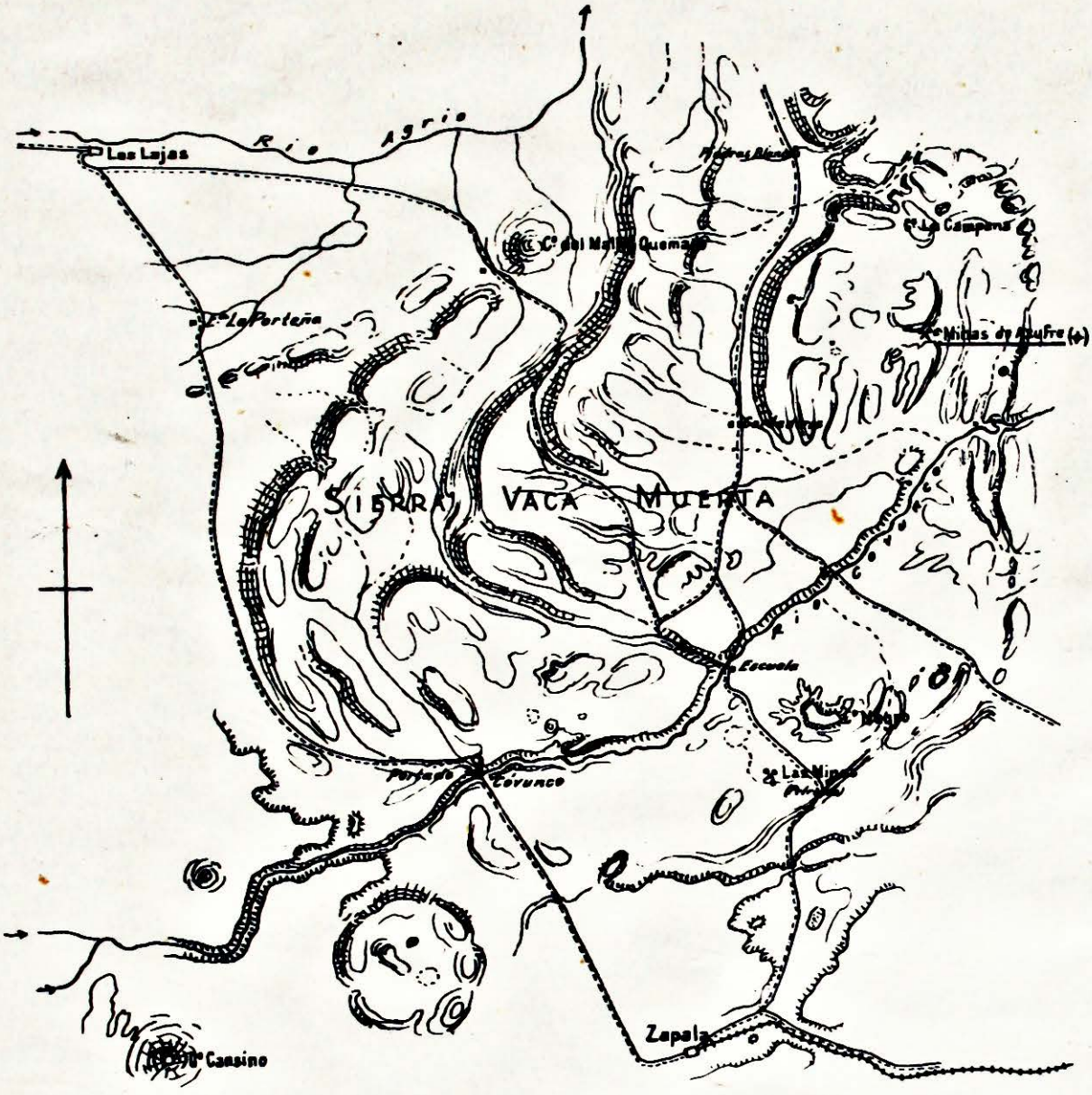
2 Yeso cristalino

3 Mezcla de Yeso y calcáreo

R. Catalano — Contenido de azufre en el yeso de transición de la Sierra de Vaca Muerta. Territorio del Neuquén.

R. Catalano.– Contenido de azufre en el yeso de transición de la Sierra de Vaca Muerta. Territorio del Neuquén.

PLANO GENERAL DE LA SIERRA VACA MUERTA TERRITORIO NACIONAL DEL NEUQUEN



Relev. top. W. Anz - 1922 - 23.

ESCALA
1:800 000

Dr. L. Catalano. Reseña de Geología Química - Sobre el contenido de azufre en el yeso de transición de la Sierra Vaca Muerta etc, Territorio del Neuquén.

Dirección General de Minas, Geología e Hidrología. -- 1925