

## EQUILIBRIO QUIMICO E ISOTOPICO ENTRE SULFATOS Y SULFUROS DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES DEL CAMPO GEOTERMICO LOS AZUFRES, MICHOACAN; IMPLICACIONES SOBRE EL ORIGEN DEL AZUFRE

Michel Arnold<sup>1</sup> y  
Eduardo González-Partida<sup>2</sup>

### RESUMEN

Con el fin de esclarecer la existencia de un equilibrio entre sulfatos y sulfuros a 300°C en el campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán, se utilizaron dos métodos de análisis: el primero, puramente químico, muestra que la relación  $m_{\text{SH}_2}/m_{\text{SO}_4}$  de los fluidos actuales esta de acuerdo con la asociación pirita-pirrotita-calcita y con el pH del reservorio profundo; el segundo método, isotópico prueba que los compuestos isotópicos  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  y  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2}$  son acordes con las fracciones molares  $X_{\text{SO}}$  y  $X_{\text{SH}}$  y con los compuestos sulfurosos del reservorio profundo a la temperatura reinante. Este resultado, de gran importancia en el plano geoquímico, permite discutir el origen del azufre de la pirita diseminada en el reservorio. Generalmente comprendido, entre 0 y -3%/100, el  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirita concuerda con la hipótesis de una fuente actual, principalmente magmática, sin embargo, la existencia de valores isotópicos más negativos (-8‰) no tiene la misma explicación en las condiciones reductoras existentes, sólo si el azufre pobre en  $^{34}\text{S}$  es remobilizado de un basamento compuesto, en gran parte, por metapelitas.

### RESUME

L'équilibre entre sulfates et sulfures est-il atteint à 300°C dans le système géothermique actuel de Los Azufres (Michoacán, Mexique)? Afin de répondre à cette question deux approches sont utilisées. La première, purement chimique, montre que le rapport  $m_{\text{SH}_2}/m_{\text{SO}_4}$  des fluides actuels est conforme aux associations minérales (pyrite-pyrrotite-calcite) et au pH du réservoir profond. La seconde, isotopique  $\delta^{34}\text{S}$ , prouve que les compositions isotopiques  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2}$  sont en accord avec les fractions molaires  $X_{\text{SO}_4}$  et  $X_{\text{SH}_2}$  des composés sulfurés du réservoir profond à la température régnante. Ce résultat, très important au plan géochimique, permet de discuter de l'origine du soufre de la pyrite disséminée dans le réservoir profond. Généralement compris entre 0 et -3‰, le 6‰ de la pyrite est conforme avec l'hypothèse d'une source actuelle de soufre principalement magmatique. Toutefois, l'existence de valeurs isotopiques plus négatives (-8‰) n'apparaît explicable, pour les conditions réductrices régnantes, que si du soufre très appauvri en  $^{34}\text{S}$  est remobilisé du basement composé surtout par les metapelites.

### INTRODUCCION

El sistema sulfatos-sulfuros, acuoso y cristalizado, desempeña un papel muy importante en geoquímica y metalogénia; por este motivo, en los últimos 10 años, se han publicado numerosos trabajos. Se sabe con precisión que en comparación con los sulfuros fácilmente oxidables, los sulfatos son difíciles de reducir. Esta dualidad de comportamiento es explicable, pues bajo la forma oxidada  $\text{S}^{+6}$  el azufre está sólidamente unido a cuatro oxígenos por medio de dos uniones covalentes, cuya ruptura requiere de una energía alta; mientras que bajo la forma reducida  $\text{S}^{-2}$  el azufre está ligado con dos uniones iónicas de baja energía. A baja temperatura la reducción de los sulfatos está asociada con la actividad energética de las bacterias del tipo "Desulfuricans" por un típico proceso irreversible. La reducción reversible de sulfatos a sulfuros a una temperatura mayor ( $T \approx 350^\circ\text{C}$ ) ha sido demostra-

da por los trabajos de Malinin y Khitarov (1969), Igumnov (1976), Igumnov y colaboradores (1977), Arnold y Sheppard (1981), Smanks y colaboradores (1981) y Ohmoto y Lasaga (1982) quienes consideran que el sistema sulfatos-sulfuros es irreversible aun a 200°C, pH muy bajo y una concentración elevada del azufre en solución, condiciones raramente notorias en los dominios endógenos. Sin embargo, Igumnov (*op. cit.*), Kameda y colaboradores (1980), al igual que Ohmoto y Lasaga (*op. cit.*) han demostrado que la velocidad de equilibrio, a la temperatura considerada, aumenta con la actividad y la concentración de azufre en la solución. Kameda y colaboradores (*op. cit.*) relacionan el tiempo de media reacción  $t_{1/2}$ , el pH, la temperatura (T) y la molaridad total del azufre en solución de la manera siguiente:

$$[1] \log t_{1/2} = \frac{4810}{T} + 0.29 \text{ pH} - \log M_{\text{S}} - 12.6$$

En los sistemas hidrotermales naturales, a la temperatura considerada, el pH generalmente se encuentra cercano a la neutralidad. Por otro lado, la molaridad total del azufre en solución es muy baja. Así surge una interrogante: ¿es posible el equilibrio químico aún a 300°C en tales condiciones?

<sup>1</sup> Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy, Francia.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México, D.F. y Geoservicios S.A. de C.V., Cejeo Núm. 122-3, Prado Churubusco, Delegación Coyoacán, 04230 México, D.F.

La pregunta es fundamental, ya que muchos **razonamientos** geoquímicos y metalogenéticos se basan en los **diagramas**  $fO_2 - pH$  y en los postulados implícitos, por consecuencia, en el equilibrio químico entre los diferentes constituyentes sulfurados y sulfatados del sistema. La información que se deduce de estos **diagramas** no está de acuerdo con la realidad, excepto si se efectúa el equilibrio; en el caso contrario, los resultados son ficticios. Estos argumentos nos **impulsaron** a examinar si el equilibrio químico e **isotópico** se efectúa **realmente** en el sistema hidrotermal de Los Azufres, Michoacán, cuyas **particularidades** geológicas y termodinámicas son presentadas a continuación.

La cartografía detallada y esquematizada en la Figura 1 fue realizada por Camacho-Aguirre (1976) y Garfias-Flores

CARACTERISTICAS GEOLOGICAS Y GEOQUIMICAS

La cartografía detallada y esquematizada en la Figura 1 fue realizada por Camacho-Aguirre (1976) y Garfias-Flores

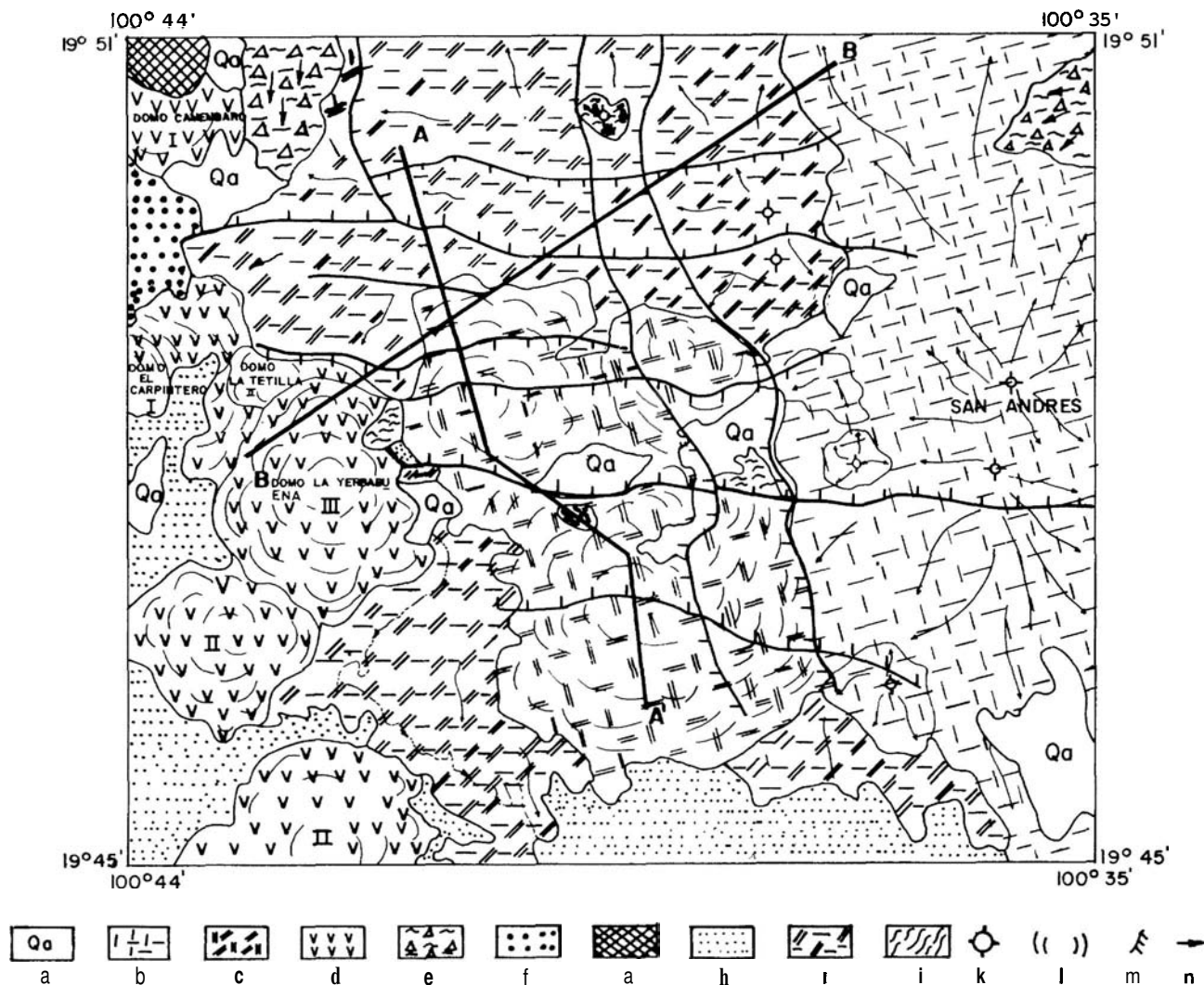


Figura 1.- Esquema geológico del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán: (a) Aluvión; (b) Andesita porfídica "San Andrés"; (c) Riolita fluidal; (d) Riolita vitrea; (e) Volcánico cinerítico; (f) Arena pumítica; (g) Dacita; (h) Toba pumítica; (i) Andesita microlítica; (j) Presa; (k) Volcanes; (l) Sucesión domica; (m) Falla; (n) Dirección del flujo. Cruz Aguilar y colaboradores (1983).

1 Explicación de los símbolos.

- $fS_2$  Fugacidad del azufre diatómico
- $fO_2$  Fugacidad del oxígeno
- $\gamma_i$  Coeficiente de actividad iónica individual de una especie i
- I Fuerza iónica de la solución acuosa
- A Parametro de la ecuación de Debye-Huckel
- B Parametro de la ecuación de Debye-Huckel
- $Z_i$  Carga iónica i
- $a_i^0$  Diametro efectivo del ión i
- $m_i$  Molaridad (moles i  $kg^{-1} H_2O$ )
- $Inf_i$  Logaritmo neperiano de la relación de las funciones de partición reducidas de la constante i
- $In\alpha_{ij}$  Logaritmo neperiano del coeficiente de fraccionamiento isotópico entre las sustancias i, j.

y Gonzalez-Sanchez (1978). Los estudios geocronométricos y petrográficos de los diferentes pozos, ilustrados en la Figura 2, los llevaron a cabo Garfias-Flores (1981), Gutiérrez-Negrín y Aumento (1982) y Gutiérrez-Negrín (1982a y 1982b). El comportamiento geoquímico de aguas y gases ha sido estudiado por Templos-Martínez y Gallardo-Martínez (1980), Gallardo-Martínez y Rodríguez (1982), Izaguirre-Avila (1982), Jáimez-Miranda (1982) y Rodríguez-Sánchez (1982). Los resultados obtenidos por estos investigadores fueron sumamente útiles para la realización del presente trabajo (Tablas 1 y 2).

Aunque regionalmente se ha observado unidades litológicas sedimentarias en la zona geotérmica, el basamentolo-

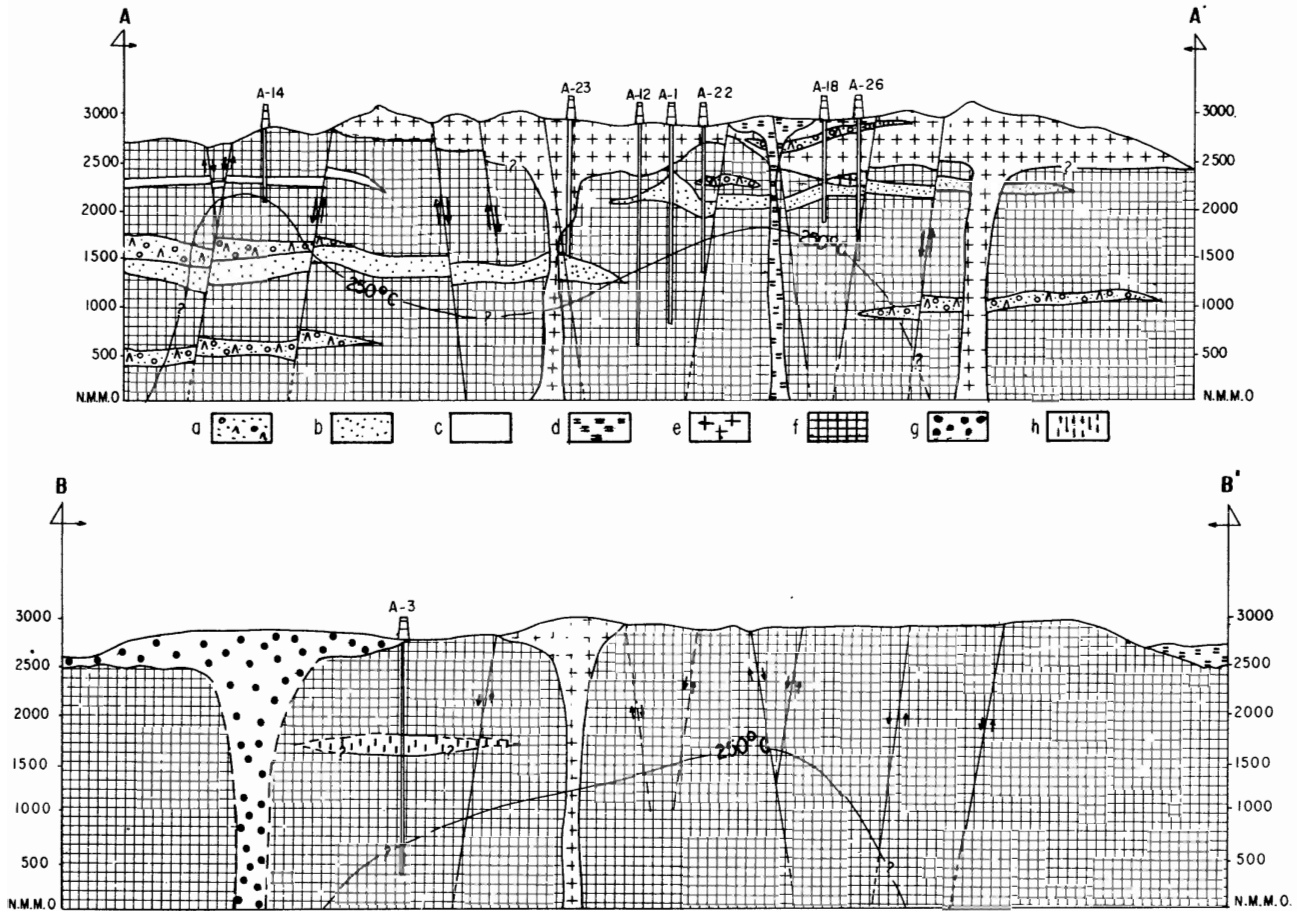


Figura 2.- Cortes esquemáticos que muestran el comportamiento de la isoterma a 250°C en el campo geotérmico Los Azufres, Michoacán: (a) Toba brechoide ácida; (b) Andesita porfídica; (c) Dacita; (d) Andesita porfídica "San Andrés"; (e) Riolita fluidal; (f) Andesita microlítica; (g) Riolita vítrea; (h) Brecha andesítica.

Tabla 1.- Características químicas de los fluidos hidrotermales del pozo Núm. 2. en Los Azufres. Michoacán.

ION	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	m <sub>ac</sub>	m <sub>s<sub>ac</sub></sub>
Mol Kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	0.044	0.0056	0.0018	0.0028	9x10 <sup>-6</sup>	0.0105	0.049	0.0009	0.0038	0.0017

Tabla 2.- Coeficientes de actividad de los principales constituyentes sulfurosos y carbonosos de la solución.

$\gamma_{CO_2_{ac}}$	$\gamma_{H_2CO_3_{app.}}$	$\gamma_{H_2S_{ac}}$	$\gamma_{CH_4_{ac}}$	$\gamma_{HCO_3^-}$	$\gamma_{CO_3^{--}}$	$\gamma_{Ca^{++}}$	$\gamma_{HSO_4^-}$	$\gamma_{HS}$
10 <sup>0.02</sup>	10 <sup>0.02</sup>	10 <sup>-0.005</sup>	10 <sup>0.02</sup>	10 <sup>-0.21</sup>	10 <sup>-0.83</sup>	10 <sup>-0.72</sup>	10 <sup>-0.21</sup>	10 <sup>-0.22</sup>

cal esta constituido por una secuencia que vana desde **andesitas** basalticas hasta **dacitas** del Mioceno tardio v del Plioceno temprano. Sobreyaciendo en forma discordante se encuentra derrames de riolita fluidal y esferolitica, andesitas de textura **porfídica** y domos de **riolita** vitrea, eventos explosivos que originaron gran cantidad de **tobas** pumiticas. La actividad volcanica finalizo con **dacitas** y basaltos.

El sistema de fallas v fracturas con orientacion N-S v E-W presenta las condiciones mas favorables para el ascenso del fluido hidrotermal.

A la salida de la cabeza del pozo Num. 2 la presion es de  $12.8 \text{ kg m}^{-2}$ , con una produccion de  $301 \text{ t/h}$  de **líquido-vapor**, de los cuales  $183 \text{ t/h}$  son de agua liquida y  $118 \text{ t/h}$  de vapor; de tal manera que a la presion de descarga (1 atm) este pozo produce una mezcla cuya concentracion de vapor es de  $39.2\%$  en peso. Si aceptamos que la elevacion del fluido profundo es isoentalpica, el conocimiento de la entalpia final de la mezcla ( $= 1280 \text{ kJ kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ , segun Keenan *et al.*, 1969) permite determinar la temperatura minima del reservorio a  $296^\circ\text{C}$ .

#### MODALIDADES QUE PERMITEN ESTABLECER LA EXISTENCIA DE UN EQUILIBRIO QUIMICO

Para la construccion de un diagrama  $f\text{O}_2$ -pH del sistema fe-S-O-C-Ca a una temperatura T ( $300^\circ$  en el presentecaso) es necesario conocer la fuerza ionica I de la solucion, la cual depende de los coeficientes de actividad de las sustancias ionizadas (yi) o neutras, asi como de las molaridades totales del azufre (mΣS) y del carbono (mΣC) en solucion; por lo tanto, teniendo en cuenta las siguientes relaciones fundamentales:

$$[2] \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

$$[3] \quad \log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{1 + 0.3BI^{1/2}}$$

$$[4] \quad f_j / X_j = K_{h,j}$$

$$[5] \quad a = \gamma m$$

es posible manifestar las concentraciones **termodinámicas**(a) en concentraciones reales **m**(mol kg<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O). Considerado en este caso un diagrama comun,  $f\text{O}_2$ -pH es en realidad un diagrama  $f\text{O}_2$ - $f\text{S}_2$ -pH, cuyas tres grandes etapas de construccion son las siguientes: la primera consiste en definir los campos de las especies sulfurosas predominantes (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SH<sub>2</sub>, SH<sup>-</sup>), notese que el mismo razonamiento se aplica a los **constituyentes** carbonosos en solucion acuosa (CO<sub>3</sub>ac<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y CH<sub>4</sub>ac<sup>-</sup>), de tal manera que si utilizamos la relacion (1) de la Tabla 3, se tiene que representar asi:

$$[6] \quad \frac{\gamma_{\text{SH}_{2\text{ac}}} \cdot m_{\text{SH}_{2\text{ac}}} \cdot f\text{O}_2}{\gamma_{\text{HSO}_4} \cdot m_{\text{HSO}_4} \cdot a_{\text{H}^+}} = 10^{-55.61}$$

La linea de isoconcentracion (5)  $m_{\text{SH}_{2\text{ac}}} = m_{\text{HSO}_4}$  es una funcion de  $f\text{O}_2$  y del pH ya que:

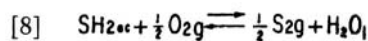
$$[7] \quad a_{\text{H}^+} = \frac{\gamma_{\text{SH}_{2\text{ac}}} \cdot f\text{O}_2}{\gamma_{\text{HSO}_4} \cdot 10^{-55.61}}$$

Tabla 3.- Constantes de equilibrio seleccionadas a  $300^\circ\text{C}$ . (a) Helgeson (1969), (b) Helgeson y colaboradores (1975), (c) Scott y Barnes (1971), (d) Barnes y colaboradores (1966), (e) Ohmoto (1972), (f) Uzdowski y Barnes (1972).

		Log K(300°C)
(1)	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- = \text{SH}_{2\text{ac}} + 2\text{O}_2\text{g}$	-55.61 (a)
(2)	$\text{HS}^- + 2\text{O}_2\text{g} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	+56.61 (a)
(3)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{ac}} + 2\text{O}_2\text{g} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	+48.55 (a)
(4)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{ac}} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	- 8.12 (a)
(5)	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	- 7.06 (a)
(6)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{ac}} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{g} = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{S}_{2\text{g}}$	+13.60 (a)
(7)	$3\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+$	-14.71 (b)
(8)	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{g} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	+14.35 (a)
(9)	$\text{FeS} + \frac{1}{2}\text{S}_{2\text{g}} = \text{FeS}_2$	+ 5.45 (c)
(10)	$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ac}} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	- 8.86 (a)
(11)	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-11.83 (d)
(12)	$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ac}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{ac} + 2\text{O}_2\text{g}$	-69.74 (e)
(13)	$\text{Cgrafito} + \text{O}_2\text{g} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3\text{ac}}$	+34.13 (e)
(14)	$\text{CaCO}_{3\text{c}} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-14.10 (a)
(15)	$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$	+ 8.4 (f)

Si repetimos esta operacion para los otros constituyentes del sistema de dos en dos, se obtiene la representacion ilustrada en la Figura 3a, que debe ser completada por las lineas de isofugacidades en azufre gas  $f\text{S}_2$  (Figura 3b), a fin de poder trazar los campos de estabilidad de los **sulfuros** y oxidos que dependen fundamentalmente del  $f\text{O}_2$  (Figura 3c) y  $f\text{S}_2$ .

A partir de la relacion (6) de la Tabla 3:



se tiene:

$$[9] \quad \frac{f\text{S}_2^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_l}}{\gamma_{\text{SH}_{2\text{ac}}} \cdot m_{\text{SH}_{2\text{ac}}} \cdot f\text{O}_2} = 10^{21.72}$$

que permite trazar una red de lineas de isofugacidad en azufre gas en los campos de predominancia en **SH<sub>2</sub>ac**, ya que en este campo  $m\Sigma\text{S} = m_{\text{SH}_{2\text{ac}}}$ , la red puede continuarse en los otros tres campos combinando sucesivamente esta relacion con las relaciones (4), (3) y (1) de la Tabla 3.

Asi, en el campo **SH<sup>-</sup>** predomina la combinacion de las relaciones (8) y (4) de la Tabla 3, lo cual permite establecer:

$$[10] \frac{f_{S_2}^{1/2} \cdot O_{H_2O}}{O_{H^+} \cdot m_{SH} \cdot \gamma_{SH} \cdot f_{O_2}^{1/2}} = 10^{21.72}$$

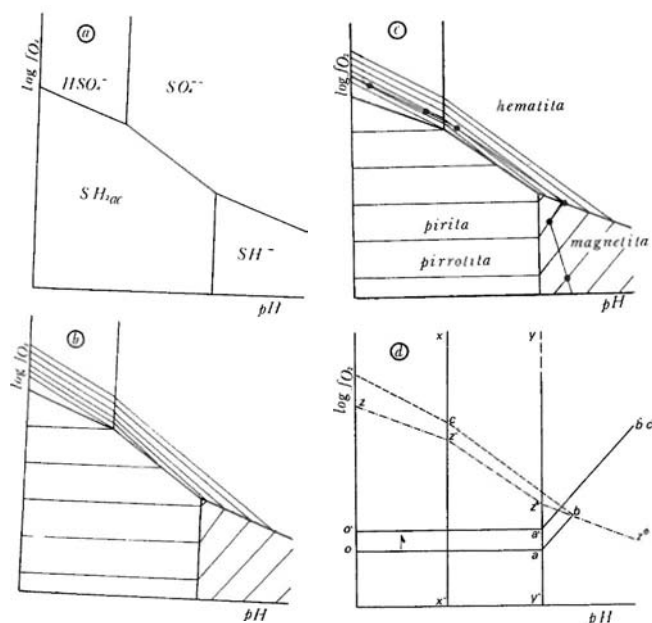


Figura 3: Principales etapas de la construcción de un diagrama  $fO_2 - (fS_2) - pH$ . (a) Delimitación del campo de los compuestos sulfurados y sulfatados acuosos predominantes; (b) Construcción de las líneas de isofugacidad en azufre gas diatómico, a partir de la relación de base:  $\frac{1}{2} S_{2g} + H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_{2g} + SH_{2g}$ ; (c) Líneas de los campos de estabilidad de la pirita-pirrotita-magnetita y hematita en función de  $fS_2$  y  $fO_2$ ; (d) Modificación de la posición y de la forma de una línea de isofugacidad en azufre gas, cuando el sistema sulfato-sulfuro es químicamente fijo.

De tal forma que teniendo como precedente  $m_{\Sigma S} = m_{SH}$  y prolongando las líneas de isofugacidad en el campo SH, predominante en función del pH y  $fO_2$ , los campos de estabilidad de sulfuros y óxidos pueden definirse en función de  $fS_2$  y  $fO_2$  y del pH.

Así, la coexistencia de pirita y magnetita se establece de la siguiente manera:



Es posible a 300°C por:

$$[12] \frac{a_{Fe_3O_4} f_{S_2}^3}{a_{FeS_2}^3 f_{O_2}} = 10^{33.88}$$

Si se le dan valores arbitrarios a  $fO_2$  es posible calcular el valor correspondiente a  $fS_2$  y trazar, punto por punto, la línea, mediante la cual se obtiene la coexistencia de pirita y magnetita. El diagrama final está representado en la Figura 3c; aquí por ejemplo, la asociación de pirita-pirrotita-magnetita permite fijar el pH y  $fO_2$  tomado en cuenta T, I y MES; pero ¿qué sucede si en las condiciones reinantes en la parte más profunda del campo geotérmico de Los Azufres no se realiza el equilibrio entre sulfatos y sulfuros? La Figura 3d permite comprobar que la tipología del diagrama se modi-

fica, ya que los sulfatos acuosos no son reducibles y solo el subsistema reversible  $SH_2 \rightleftharpoons SH \rightleftharpoons S$  debe ser considerado, al menos en una primera aproximación, ya que los altos valores de  $fO_2$  de los tiosulfatos  $S_2O_3$  son susceptibles de aparecer (Chen y Morris, 1970); la red de isofugacidades es profundamente modificada en el campo SH predominante.

En la Figura 3d se representa el caso donde los sulfatos son inertes a la temperatura considerada; x, x', y, y' manifiestan, respectivamente, las relaciones  $m_{HSO_4^-} = m_{SO_4^{2-}}$  y  $m_{SH_2} = m_{SH}$ ; las líneas z, z', z'', z''' son ficticias. Si el sistema sulfato-sulfuro es reversible con  $m_{\Sigma S} = m_{HSO_4^-} + m_{SO_4^{2-}} + m_{SH_2} + m_{SH}$ ;  $fO_2 = X \text{ Atm}$ , la representación sería las líneas o, a, b, c. En el caso contrario, la posición y la forma se modificarían, ya que  $m_{\Sigma S} = m_{SH_2} + m_{SH}$  (los sulfatos están inertes y no intervienen) y  $m_{\Sigma S}$  son necesariamente inferiores a  $m_{\Sigma S}$ , por ello y teniendo en cuenta las relaciones (8) y (9)  $fS_2 = x \text{ Atm}$  aparece si  $fO_2$  es más elevado. A partir de z'' z''' la isofugacidad será la línea a' b' c'. Si en el campo geotérmico de Los Azufres los sulfatos y los sulfuros están en equilibrio, en las fases cristalizadas (pirita + pirrotita + calcita en la parte profunda del sistema) deben de estar de acuerdo con las relaciones  $m^{SH_{2ac}}/m^{SO_4^{2-}}$ ,  $m^{CO_2ac}/m^{CH_4}$  y con el pH de la solución a la temperatura reinante. Los dos primeros parámetros se pueden obtener directamente por medio de los análisis químicos disponibles.

La presencia de calcita y el conocimiento de  $m_{\Sigma C} \text{ ac.}$  permiten calcular, por un método clásico desarrollado por Garrels y Christ (1965), el pH de los fluidos hidrotermales en contacto con el carbonato; estos resultados se reportaron en un diagrama  $fO_2 - pH$  correspondiente a las condiciones medias actuales ( $m_{\Sigma S}$ ,  $m_{\Sigma C}$ , I y T) del campo en el pozo Num. 2 de Los Azufres. Los valores termodinámicos utilizados (Tabla 3) confirman una buena convergencia entre las diferentes informaciones, ya que en el intervalo del pH estimado, la asociación de pirita-pirrotita está de acuerdo con la relación  $m^{SH_{2ac}}/m^{SO_4^{2-}}$  y con el valor medio de la relación  $m^{CO_2ac}/m^{CH_4}$ . Basándose en esta convergencia se puede admitir que el equilibrio químico se realiza a 300°C para un pH cercano a la neutralidad (PH=7) y por un  $m_{\Sigma S}$  muy bajo, como se muestra en la Figura 4.

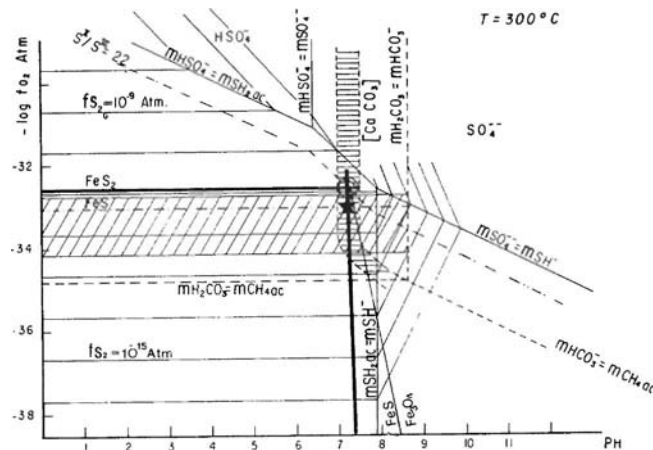


Figura 4.- Pozo Num. 2. Representación de las condiciones reinantes en el reservorio profundo del campo geotérmico Los Azufres, Michoacán, en un diagrama  $fO_2(fS_2) - T - pH$ .

VERIFICACION DEL ESTADO DE EQUILIBRIO A PARTIR DEL ESTUDIO DE  $\delta^{34}\text{S}$

La conclusion anterior puede verificarse por medio de un acercamiento isotopico  $\delta^{34}\text{S}$  a la composicion isotopica de los compuestos sulfurosos en solucion ( $\text{SO}_4^-$  y  $\text{SH}_2$ ) y de un analisis de la composicion isotopica de la pirita de neoformacion diseminada en las rocas volcanicas del reservorio. Por razones tecnicas, las muestras de los compuestos sulfurosos acuosos sometidos a analisis son muy reducidas; este trabajo lo realizo el equipo de geoquimica de Los Azufres, Michoacan (Comision Federal de Electricidad). Los sulfatos acuosos fueron precipitados bajo la forma de  $\text{BaSO}_4$  a partir del fluido hidrotermal, por medio de  $\text{BaCl}_2$ . El gas sulfidrico, presente en la fase vapor, fue precipitado en una solucion acuosa de acetato de plomo bajo la forma de  $\text{PbS}$ . Los precipitados de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{PbS}$  fueron filtrados y lavados con agua bidestilada, a fin de eliminar  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Los sulfuros cristalizados se estudiaron en un estereoscopio, el azufre de los sulfuros fue oxidado en  $\text{SO}_2$  siguiendo el metodo descrito por González-Partida (1981). La barita fue quemada en presencia de la silice, a fin de liberar  $\text{SO}$ , conforme a la siguiente reaccion:  $\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{SO}_2$ .

El analisis isotopico fue realizado con un espectrometro VG 602D y los resultados  $\delta^{34}\text{S}$  estan dados en relacion con la referencia internacional CDT (Tabla 4), la impresion espectrometrica es del orden de 0.05%. El examen de la Tabla 4 y de la Figura 5b muestra que la composicion isotopica de la pirita esta comprendida entre -0.9, pero algunos valores son relativamente negativos (-7.8%). La composicion isotopica media de la pirita centrada en 2.5% es similar a la variacion de  $\delta^{34}\text{S}$  del SH, (-3.1%).

La composicion isotopica de los sulfatos acuosos muestra resultados de +21.5%. Aunque los analisis de los sulfatos no son muy abundantes, es posible la verificacion isotopica. La conclusion citada anteriormente se basa en los analisis quimicos. La composicion isotopica del azufre acuoso ( $\delta^{34}\text{S}$  S  $\Sigma$  S) se manifiesta en la siguiente relacion (Ohmoto, 1972):

$$[13] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} = \sum_i \delta^{34}\text{S}_i X_i$$

Por consecuencia, cuando los constituyentes i del sistema estan en equilibrio isotopico y quimico la composicion isotopica de un constituyente i se define de la siguiente manera (Arnold y Sheppard, 1981):

$$[14] \quad \delta^{34}\text{S}_j = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} + \sum_i X_i \cdot 10^3 \ln \alpha_{ij}$$

En esta relacion  $X_i$  y  $10^3 \ln \alpha_{ij}$  significan, respectivamente, la fraccion molar del constituyente i y el coeficiente de fraccionamiento isotopico entre este constituyente i y otro constituyente j del sistema con Sakai, 1968):

$$[15] \quad 10^3 \ln \alpha_{ij} = 10^3 \{ \ln f_i - \ln f_j \}$$

En el sistema hidrotermal considerado solo  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SH}_2$ , ac, SH- tienen importancia real. Las composiciones isotopicas respectivas se definen por:

$$[16] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^- - \text{SH}_2} X_{\text{SH}_2} + 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^- - \text{SH}^-} X_{\text{SH}^-}$$

$$[17] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{SH}_2} - \sum_i X_i \delta^{34}\text{S}_i + 10^3 \ln \alpha_{\text{SH}_2 - \text{SH}^-} X_{\text{SH}^-}$$

$$[18] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}^-} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{SH}^-} - \sum_i X_i \delta^{34}\text{S}_i - 10^3 \ln \alpha_{\text{SH}^- - \text{SH}_2} X_{\text{SH}_2}$$

Tabla 4.- Resultados isotopicos obtenidos a partir de las piritas de neoformacion, gases y aguas ( $\text{BaSO}_4$ ) del campo geotermico Los Azufres, Michoacan.

No.	RELACION	NATURALEZA	$\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}} \pm 0.05$
1	AZF 21	Fe S <sub>2</sub>	-0.94
2	AZF 21 a	" "	-1.42
3	AZF 22	" "	-1.83
4	AZF 24	" "	-3.30
5	AZF 25	" "	-2.55
6	AZF 26	" "	-6.37
7	AZF 27	" "	-1.11
8	AZF 28	" "	-1.51
9	AZF 30	" "	-3.17
10	AZF 30 a	" "	-3.70
11	AZF 31	" "	-2.50
12	AZF 31 a	" "	-3.02
13	AZF 32	" "	-3.10
14	AZF 32 a	" "	-3.63
15	AZF 33	" "	-2.19
16	AZF 33 a	" "	-2.70
17	AZF 34	" "	-2.28
18	AZF 34 a	" "	-2.79
19	AZF 35	" "	-2.59
20	AZF 35 a	" "	-3.11
21	AZF 36	" "	-1.75
22	AZF 36 a	" "	-2.23
23	AZF 60	" "	-2.97
24	AZF 61	" "	-2.71
25	AZF 66	" "	-1.97
26	AZF 67	" "	-7.82
27	AZF 68	" "	-1.98
28	AZF 75	" "	-4.83
29	AZF 76	" "	-4.25
30	AZF 45	" "	-4.49
31	AZF 50	" "	-4.50
32	AZF 51	" "	-4.05
33	AZF 52	" "	-4.00
34	AZF 54	" "	-2.97
35	AZF 58	" "	-2.01
36	AZF 6	H <sub>2</sub> S	-1.45
37	AZF 13	"	-3.36
38	AZF 17	"	-3.13
39	AZF 16 AD	"	-0.07
40	AZF 13	BaSO <sub>4</sub>	+21.47

El coeficiente de fraccionamiento entre  $\text{SH}_2$  y SH ( $10^3 \ln \alpha_{\text{SH}_2 - \text{SH}^-}$ ) es muy pequeno, comparado con el de la relacion  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{SH}_2$  ( $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^- - \text{SH}_2}$ ) en las condiciones reinantes (+320°C).

Estas condiciones justifican la siguiente representacion:

$$[19] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} - 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^- - \text{SH}_2} X_{\text{SH}_2}$$

$$[20] \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ms}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^- - \text{SH}_2} X_{\text{SH}_2}$$

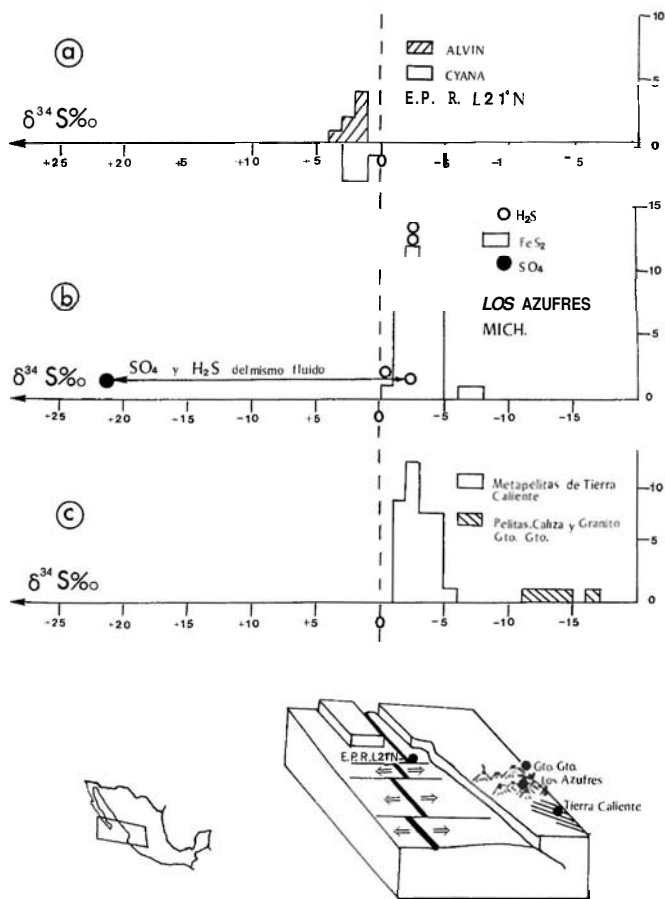


Figura 5.- Resultados  $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$  de: (a) "East Pacific Rise" L 21° N (Arnold y Sheppard, 1981); (b) Los Azufres, Michoacan; (c) Metapelitas de Tierra Caliente (González-Partida, 1981) y resultados de la región de Guanajuato, Cuernavaca (Gross, 1975).

Estas dos ultimas relaciones permiten demostrar que el equilibrio químico se realiza cuando la diferencia  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2}$  es igual a  $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4-\text{SH}_2}$  y a la temperatura T, por lo cual los valores  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  y  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2}$  estan de acuerdo con las fracciones molares  $X_{\text{SO}_4}$  y  $X_{\text{SH}_2}$ . Por otro lado, la relacion (19) permite calcular la actual composicion isotopica de la fuente del azufre ( $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ ), ya que se conoce la fraccion molar de los sulfatos disueltos:  $X_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} / (m_{\text{SO}_4} + m_{\text{SH}_2}) = 22$  y la composicion isotopica de:  $\text{SH}_2^{\text{gas}}$  [ $\delta^{34}\text{S} = -3.361$ ] asi que el valor numerico de  $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4-\text{SH}_2}$  a la temperatura considerada es de 23.5‰ (Truesdell, 1984). La comparacion isotopica de la fuente del azufre actual es de -2.34‰ en promedio; si substituímos este valor por  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  de la segunda ecuacion (20) se puede calcular la composicion isotopica de los sulfatos si el equilibrio isotopico, y químico por consecuencia, existe realmente. El valor calculado +20.1‰ es muy proximo al valor medido +21.47‰, por lo que puede admitirse que el equilibrio isotopico y químico son practicamente logrados en el actual sistema hidrotermal de Los Azufres, Michoacan.

Por otro lado, la composicion isotopica de la pirita diseminada en las rocas volcanicas, que constituyen el reservorio de Los Azufres, es relativamente negativa (-7.8‰), este valor sólo es posible debido a una fuente a -2.3‰. La Figura 6, tomada de Arnold y Sheppard (1981), muestra que la composicion isotopica de la pirita es necesariamente igual o superior

a la de la fuente del azufre del sistema ( $aT = 350^\circ\text{C}$  para el caso tratado). Entonces, puede admitirse que la composicion isotopica de la fuente del azufre en el campo geotermico es mas negativa en su origen, y que ha evolucionado progresivamente hacia el actual valor medido.

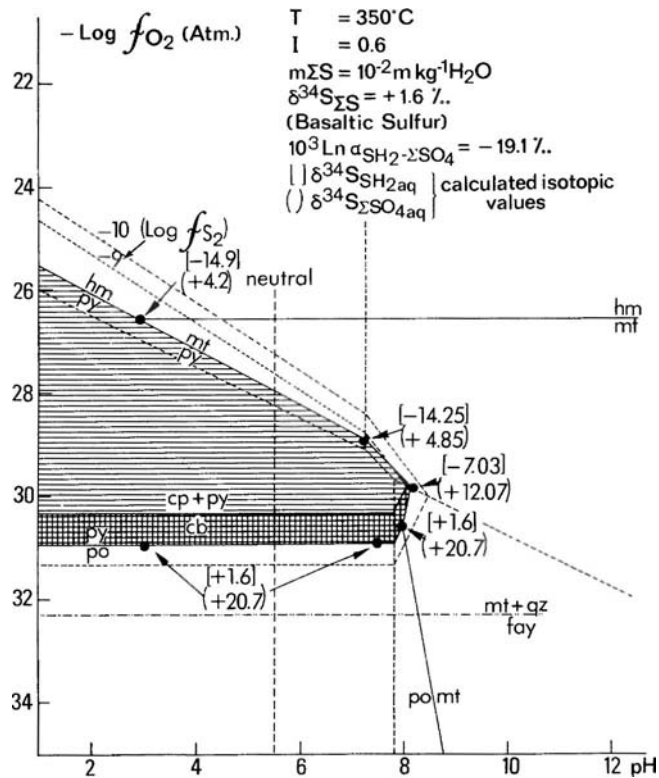


Figura 6.- Composicion isotopica  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfatos ( ) y sulfuros [ ] acuosos en equilibrio isotopico para algunos puntos  $f\text{O}_2$  -pH localizados sobre los márgenes del campo de estabilidad de la pirita  $m\Sigma\text{S}(\text{MES} = 10^{-2}\text{Mol Kg}^{-1})$  y para un origen del azufre donde  $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$

Este cambio puede entenderse si tenemos en cuenta la evolucion geologica y geotectonica del sector estudiado durante el lapso Plioceno-Pleistoceno, donde las particularidades del fondo oceanico explican la expansion oceanica "East Pacific Rise" y el origen del Eje Neovolcanico (Nixon, 1982), que en el sector estudiado se instala sobre un substratum constituido, particularmente, por metapelitas y metalavas descritas por Gonzalez-Partida (1981, 1983). El espesor de los primeros derrames volcanicos fue mas reducido que en la actualidad, los circuitos convectivos estaban instalados, en parte, en el basamento seguidos, posteriormente, por un aumento del volcanismo; los circuitos convectivos se localizan, en forma progresiva, en la pila volcanica, circulando hacia el origen en un basamento isotopico desde negativo (Gonzalez-Partida, 1981) hasta muy negativo (Gross, 1975; Figura 5b y 5c). Los primeros fluidos hidrotermales debieron transportar compuestos sulfurados mas negativos al origen, despues se desplazaron hacia la superficie, directamente relacionados con el paquete volcanico, donde la removilizacion actual de los sulfuros es de origen mixto, ya que producen una mezcla de azufre mantánico (o producto de la fusion en la base de la corteza continental) y de azufre heredado del basamento, que en esta region

es principalmente metasedimentario y su composición isotópica está más cercana a los basaltos de la zona de expansión oceánica (Figura 5a).

## CONCLUSIONES

Los diagramas  $fO_2$  ( $fS_2$ ) -T-pH son utilizados comúnmente; sin embargo, solo describen el equilibrio sulfatos-sulfuros si se logra el equilibrio químico. No obstante, la velocidad de equilibrio de un sistema aumenta con la temperatura y decrece con la molaridad total del azufre ( $m_{S}$ ) y la actividad de los iones  $H^+$  ( $a_{H^+}$ ) de la solución. ¿Este equilibrio se efectúa en un sistema hidrotermal con fluidos pobres en azufre ( $10^{-2.76} \text{ mol kg}^{-1} H_2O$ ) a  $300^\circ C$ ? A fin de responder esta pregunta fueron utilizados dos métodos. En el primero, puramente químico, se muestra que la relación  $m_{SH_{2ac}}^+ / m_{SO_4}^{--}$  de los fluidos actuales está de acuerdo con la asociación pirita-pirrotita-calcita y con el pH del reservorio profundo. En el segundo, isotópico  $\delta^{34}S$ , se demuestra que las composiciones isotópicas  $\delta^{34}SSO_4$  y  $\delta^{34}SSH_2$  de los actuales compuestos sulfurados acuosos son acordes con las fracciones molares  $X_{SO_4}$ ,  $X_{SH_2}$  de los compuestos considerados.

Ambas demostraciones son de gran importancia, pues permiten discutir el origen del azufre de la pirita diseminada en la parte profunda del reservorio, donde el valor medio es de  $-3\text{‰}$ , y el  $\delta^{34}S$  de la pirita concuerda con la hipótesis que propone que, la fuente actual es, sobre todo, magmática. Por otro lado, si el azufre pobre en  $^{34}S$  es removilizado de manera local en el basamento, no puede ser explicada la existencia de valores relativamente más negativos. Esta contaminación está de acuerdo con la dinámica de evolución de la pila volcánica, ya que al inicio esta es de poco espesor y los circuitos convectivos se instalan en el basamento, posibilitando la lixiviación del azufre pobre en  $^{34}S$ .

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue posible gracias al apoyo logístico proporcionado por la Comisión Federal de Electricidad, en especial por el Ing. Carlos García-Herrera y por el equipo de técnicos del campo geotérmico Los Azufres, Michoacán.

El análisis espectrométrico y la separación de minerales fueron efectuados por B. Jaquier del C.R.P.G./C.N.R.S. (Centro de Investigaciones Petrográficas y Geoquímicas/Centro Nacional de la Investigación Científica, Nancy, Francia), a quien reconocemos su gran disponibilidad. Asimismo, agradecemos a la Revista del Instituto de Geología de la U.N.A.M. y a las personas que criticaron el manuscrito.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arnold, Michel, y Sheppard, S. F., 1981, East Pacific Rise at latitude  $21^\circ N$ ; isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur: *Earth and Planet. Sci. Letters*, v. 56, p. 148-156.
- Barnes, H. L., Helgeson, H. C., y Ellis, A. J., 1966, Ionization constants: *Geol. Soc. America*, Mem. 97, p. 410-413.
- Camacho-Aguirre, Francisco, 1976, Mapa preliminar del área geotérmica de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, escala 1:10,000 (inedito).
- Cruz-Aguilar, Venancio de la, Aguilar-J., A., Ortega-D., G., y Sandoval-J., A., 1983, Estudio geológico-estructural a detalle del campo geotérmico Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, 82 p. (inedito).
- Chen, K., Y., y Morris, J. C., 1970, Oxidation of aqueous sulfide by  $O_2$ : San Francisco, Calif., Internal Conf. on Water Pollution Research, 5, Paper III-32.
- Gallardo-Martínez, Andrés, y Rodríguez, Francisco, 1982, Resumen de la geoquímica en el campo geotérmico de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Soc. Geol. Mexicana, Convención Nacional. Programa y Resúmenes, p. 35 (resumen).
- Garfías-Flores, Alfredo, 1981, Estudios petrográficos del campo geotérmico de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, 120 p. (inedito).
- Garfías-Flores, Alfredo, y González-Sánchez, Arturo, 1978, Resultados de las exploraciones en la zona geotérmica de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, 42 p. (inedito).
- Garrels, R. M., y Christ, Ch. L., 1965, Solutions, minerals and equilibria: Nueva York, Harper & Row, 450 p.
- González-Partida, Eduardo, 1981, La province filonienne Au-Ag de Taxco-Guanajuato (Mexico): Nancy, Francia, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, disertación doctoral (doctor ingeniero), 234 p. (inedita).
- 1983, Análisis petrográfico cristalino-químico y de inclusiones fluidas de la serie metamórfica paleozoica de Tierra Caliente: GEOMIMET (Mexico), III época, num. 124, p. 61-71.
- Gross, W. H., 1975, New ore discovery and source of silver-gold veins, Guanajuato, Mex.: *Econ. Geology*, v. 70, p. 1175-1189.
- Gutiérrez-Negrin, L. A., 1982a, Correlación litológica y mineralógica en los pozos de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, 80 p. (inedito).
- 1982b, Litología y mineralogía secundaria de los pozos 12 y 22 de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comisión Federal de Electricidad, informe interno, p. 31-81 (inedito).
- Gutiérrez-Negrin, L. A., y Aumento, Fabrizio, 1982, The Los Azufres, Mich., Mexico, geothermal field: *Jour. Hydrology*, v. 2, p. 137-162.
- Helgeson, H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures: *Am. Jour. Science*, v. 276, p. 729-804.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., y Bird, D. K., 1975, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: *Am. Jour. Science*, v. 278 AP, 229 p.
- Igumnov, S. A., 1976, Sulfur isotope exchange between sulfide and sulfate in hydrothermal solution: *Geokhimiya*, v. 4, p. 497-503.
- Igumnov, S. A., Grinenko, V. A., y Poner, N. B., 1977, Temperature dependence of the distribution coefficient of sulfur isotopes between  $H_2S$  and dissolved sulfates in the temperature range  $260-400^\circ C$ : *Geokhimiya*, v. 7, p. 1085-1087.



- Izaguirre-Avila, Oscar, 1982, Factores que controlan la permeabilidad en el campo geotermico de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Soc. Geol. Mexicana, Convencion Nacional, Programa y Resumenes, p. 30 (resumen).
- Jaimez-Miranda, Juan, 1982, Analisis de reinyeccion cerca de una frontera en Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Soc. Geol. Mexicana, Convencion Nacional, Programa y Resumenes, p. 40 (resumen).
- Kameda, E., Sakai, H., y Kishima, N., 1980, Experimental study of sulfur isotope exchange between  $\text{SO}_4^{--}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (aqueous) at 400°C and 1,000 bars pressure: Okayama Univ., Mem. Univ. Okayama, v. 1, 50 p.
- Keenan, J. M., Keyes, F. G., Hill, P. G., y Moore, J. G., 1969, Steam tables: Nueva York, John Wiley, 156 p.
- Malinin, F. D., y Khitarov, N. I., 1969, Reduction of sulfate-sulphur by hydrothermal conditions: Geochim. International., v. 6, p. 1020-1025.
- Nixon, G. T., 1982, The relationship between Quaternary volcanism in central Mexico and the seismicity and structure of subducted ocean lithosphere: Geol. Soc. America Bull., v. 93, p. 514-523.
- Ohmoto, Hiroshi, 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: Econ. Geology, v. 67, p. 551-579.
- Ohmoto, Hiroshi, y Lasaga, Antonio, 1982, Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 46, p. 1727-1746.
- Rodriguez-Sanchez, A., 1982, Estudio en el campo geotermico de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Soc. Geol. Mexicana, Convencion Nacional, Programas y Resumenes, p. 16 (resumen).
- Sakai, H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: Geochemical Jour., v. 2, p. 29-50.
- Scott, S. D., y Barnes, H. L., 1971, Sphalerite geothermometry and geobarometry: Econ. Geology, v. 66, p. 653-669.
- Smanks, W. C., Bishoff, J. L., y Rosenbauer, J., 1981, Sea water sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 45, p. 1977-1995.
- Templos-Martinez, A., y Gallardo-Martinez, Andres, 1980, Disposicion de las aguas de desecho de los pozos productores del sector de Tejamaniles, campo geotermico de Los Azufres, Mich.: Mexico, D. F., Comision Federal de Electricidad, Reunion de Geotecnia y Geologia, Programa y Resumenes, p. 17 (resumen).
- Truessdell, A. H., 1984, Fluid-mineral equilibrium in hydrothermal systems: Econ. Geology, Reviews, v. 1, p. 129-142.
- Usdowski, H. E., y Barnes, H. L., 1972, Untersuchungen uber das Gleichgewicht zwischen K-Feldespat, Quarz und Muskovit und die Anwendung auf Fragen der Gesteinsbildung bei tieferen Temperaturen: Contrib. Mineral. Petrology, v. 36, p. 207-219.

Manuscrito presentado: 28 de julio de 1984.

Manuscrito corregido devuelto al autor: 13 de agosto de 1985.

Manuscrito aceptado: 15 de enero de 1986.

---