



SINTESIS HIDROTERMAL DE SULFUROS

M. Pincheira*, O. Rabbia*, U. Kelm*, V. Sanhueza*. A. Kitakaze y A. Sugaki*

Introducción.

Sulfuros y sulfosales metálicos son importantes minerales de mena y en muchos casos se forman en condiciones hidrotermales. Las condiciones en que ellos se forman en la naturaleza a partir de soluciones hidrotermales es un problema de gran interés. Los estudios de síntesis de sulfuros de condiciones hidrotermales y de la bases de equilibrio de estos minerales son importantes para comprender sus condiciones de formación. Como una primera etapa de este estudio, se realizó la síntesis hidrotermal de varios sulfuros y sulfosales, lográndose el desarrollo de cristales en casos euhedrales. En este trabajo se presentan los procedimientos experimentales y los resultados obtenidos.

Síntesis Hidrotermal.

En todos los experimentos de síntesis de sulfuros, se utilizó el método de transporte en solución, causado por un gradiente térmico, similar al descrito por Chernyshev y Anfilogov (1968), Scott y Barnes (1971), Sugaki y Kitakaze (1972), Scott (1974), Sugaki et al., (1975, 1984) y Vaughan y Craig (1978). Como se aprecia en Fig.1 los sulfuros utilizados como nutrientes son

disueltos de inmediato en la punta más caliente del tubo y transportados por convección hacia la punta más fría del tubo donde se precipitan como cristales coexistentes.

Nutrientes.

Como materiales iniciales se utilizó generalmente sulfuros o mezclas de sulfuros polvados, cuales fueron sintetizados utilizando metales puros (4 o 6 N) y azufre (4 a 5 N) en tubos de vidrio sellados al vacío.

Solvente.

Se utilizó siempre una solución acuosa de cloruro de amonio (5 m) como medio de transporte hidrotermal. Se pueden utilizar igualmente otras soluciones acuosas como medio de solvente, tales como soluciones de cloruros e hidróxidos de potasio y sodio, yoduro de amonio y cloruro de litio en variadas concentraciones.

Tubo de Reacción.

Se utilizó un tubo de oro de 50 mm de largo, 3,5 mm de diámetro exterior y paredes de 0,15 mm de espesor. El tubo no debe participar en la reacción, ya sea con el solvente o con los nutrientes. El oro es estable frente a soluciones de 5 m de cloruro de amonio a 500°C. Sin embargo, se hace inestable en un sistema que contenga cantidades apreciables de metales tales como mercurio, bismuto y arsénico.

*Instituto de Geología Económica Aplicada, Universidad de Concepción. Concepción, Chile.

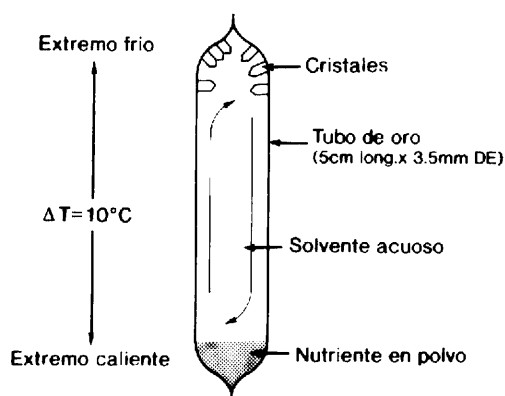


Fig.1. Ilustración esquemática del tubo de reacción.

Metodología.

El tubo de oro fue sellado en su extremo interior utilizando un arco de corriente continua para soldarlo. En él se introdujeron cantidades variables entre 20 y 30 mg de nutrientes y 0,2 a 0,3 ml de solvente, luego se soldó con el arco el extremo superior del tubo. El tubo sellado fue colocado en el interior de un tubo porta muestra para ensayos bajo presión confinante, construido de una aleación de Incomel, de 10 mm de diámetro interior con paredes de 22 mm y 18 cm de largo exterior (15 mm de profundidad). En este tubo caben hasta tres tubos de oro. El volumen interior del tubo se relleno luego con unos 7 a 9 ml de agua destilada, conectando en seguida el tubo a la línea de presión (Fig. 2). El conjunto fue calentado en un horno eléctrico vertical, diseñado de modo que se genere un gradiente térmico lineal, mediante controles separados para la temperatura superior o inferior en el horno. La temperatura fue medida, durante el experimento, usando termocuplas de cromoaluminio, colocado en dos orificios, en la parte superior e inferior, de la pared exterior del tubo porta

muestra. La temperatura se mantuvo dentro de los límites prefijados del experimento, con una variación de $\pm 2^{\circ}\text{C}$, utilizando un controlador PID. Sin embargo, la temperatura interna en el tubo porta muestra es alrededor de 40 a 50°C más baja que la medida en las paredes externas del tubo, poniendo temperaturas exteriores entre 300°C y 350°C. Debido a este gradiente, es necesario medir además directamente la temperatura

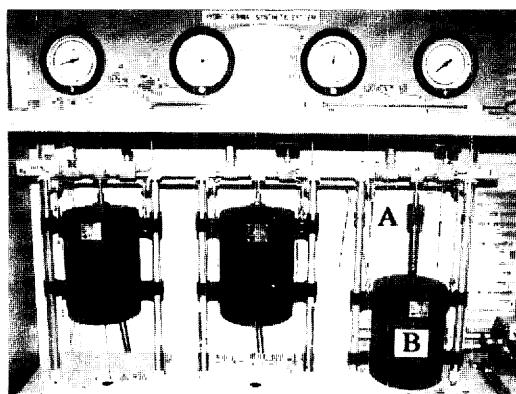


Fig.2. Equipo de síntesis hidrotermal. A, Bomba de prueba tipo vessel; B, Horno eléctrico.

interior del tubo porta muestra, lo cual se logra insertando una termocupla en la línea presurizada, tan cerca como sea posible del extremo superior del tubo de oro, en su interior.

Identificación de las fases sintetizadas.

Los materiales sintetizados, se encuentran normalmente en forma de agregados de cristales de sulfuros, adheridos a las paredes de oro en el extremo superior más frío del tubo. Ellos fueron identificados usando, microscopio óptico, cámaras de rayos-x Guinier y Gandolfi y microsonda electrónica (EPMA). Debido al desarrollo de cristales euhedrales, los crista-

les pueden ser rápidamente identificados mediante una simple inspección con la lupa binocular. Por ejemplo, la bornita aparece como cristales cúbicos polihedrales (Fig. 4-B), la calcopirita aparece con formas tetraédricas (Figs. 3-F y 4-A) y la pirrotina como placas hexagonales (Fig. 3E y F). Nukundamita ocurre en formas aplanadas hexagonales (Fig. 4-C). El estudio microscópico, montando en resina y puliendo cuidadosamente los cristales sintetizados, proporciona un excelente método de identificación de los cristales, ya que la gran mayoría de los productos sintéticos tienen propiedades ópticas similares a los minerales naturales.

Debido a las pequeñas cantidades de materiales sintetizados, se utilizaron cámaras Guinier y Gandolfi para identificar las fases presente (Kitakaze, 1992). Ocasionalmente se utilizó una cámara de precesión para analizar la estructura, sistema cristalino, grupo espacial y constantes de la celda unitaria, en cristales aislados. La microsonda electrónica se utilizó para determinar la composición química de los productos intermedios de series de solución sólida.

Los resultados experimentales.

Se sintetizaron una gran variedad de sulfuros y sulfosales, tales como piritita, pirrotina, esfalerita, greenockita, alabandita, covelina, calcosina, galena, estibnita, bismutinita, calcopirita, bornita, nukundamita, pirarginita, proustita, formatinita y enargita. Estos se muestran en las figuras 3 y 4. Las temperaturas

Tabla 1. Resumen de los resultados de los experimentos de síntesis hidrotermal

Experimento N°	Nutrientes	Condiciones de Síntesis	Calentamiento (días)	Productos
H047	PbS		7	Galena
H027	CdS		7	Greenockita
H054	ZnS		5	Esfalerita
H031	Zn _{0.8} Fe _{0.2} S		5	Esfalerita
H055	MnS		5	Alabandita
H004	CuS		4	Covelina
H008	FeS		4	Pirrotina
H017	FeS ₂ +FeS		4	Pirita +Pirrotina
H037	Ag ₂ S		4	Argentita
H016	Bi ₂ S ₃	350°C	4	Bismutinita
H002	Sb ₂ S ₃	300 kg/cm ²	4	Estibnita
H003	CuFeS ₂		4	Calcopirita
H026	Cu ₂ FeS ₄		6	Bornita
H034	Cu ₃ 39Fe _{0.61} S ₄		5	Nukundamita
H045	Cu ₃ SbS ₄		7	Formatinita
H046	Cu ₃ AsS ₄		7	Enargita
H029	Ag ₃ SbS ₃		7	Pirarginita
H036	Ag ₃ AsS ₃		4	Proustita
<hr/>				
H043	PbS		8	Galena
H052	ZnS		5	Esfalerita
H053	MnS		5	Alabandita
H021	CuS		5	Covelina
H015	FeS	300°C	4	Pirrotina
H014	Cu ₂ S	300 kg/cm ²	4	Calcosina
H039	CuFeS ₂ +FeS		4	Calcopirita+Pirita
H049	Cu ₂ FeS ₄		5	Bornita
H048	Cu ₂ FeS ₄ +CuFeS ₂		6	Bornita+Calcopirita
H044	Cu ₃ SbS ₄		8	Formatinita
H040	Ag ₃ SbS ₃		4	Pirarginita
H042	Ag ₃ AsS ₃		8	Proustita

Tabla 2. Datos de difracción de rayos-X de minerales sintetizados hidrotermalmente

Calcopirita	Tetragonal, I42d, Z=4	a= 5.2900(2), b= 5.2900(2), c=10.4213(5) Å
Pirrotina	Hexagonal, P, Z=2	a= 3.4506(1), b= 3.4506(1), c= 5.7557(6) Å
Galena	Cúbica, Fm3m, Z=4	a=5.9365(2), b= 5.9365(2), c= 5.9365(2) Å
Greenockita	Hexagonal, P63mc, Z=2	a= 4.1360(1), b= 4.1360(1), c= 6.7147(4) Å
Estibnita	Orthorhombica, Pbnm, Z=4	a=11.2285(4), b=11.3113(7), c= 3.8373(2) Å

experimentales usadas fueron de 300 °C o de 350 °C ± 2 °C con presiones de 300 ± 5 kg/cm², durante 4 a 8 días (Tabla 1). La morfología y las propiedades ópticas de las fases sintetizadas resultaron similares a aquellas observadas en minerales naturales. Los análisis de difracción de rayos X, utilizando la cámara Guinier, muestran valores de acuerdo a aquellos sugeridos por el registro de datos

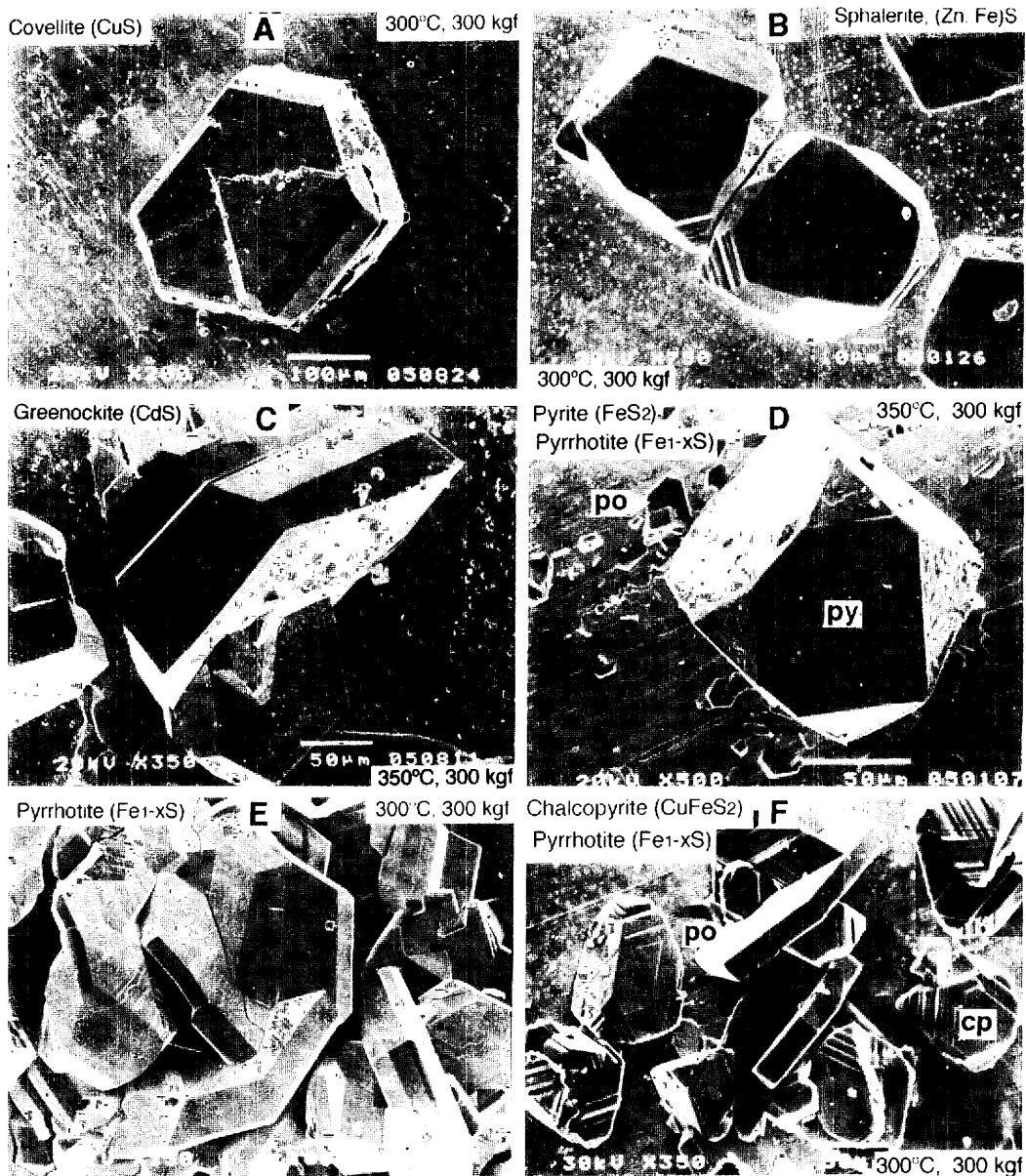


Fig. 3. Microfotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido (SEM) de minerales sintetizados hidrotermalmente y sus asociaciones.

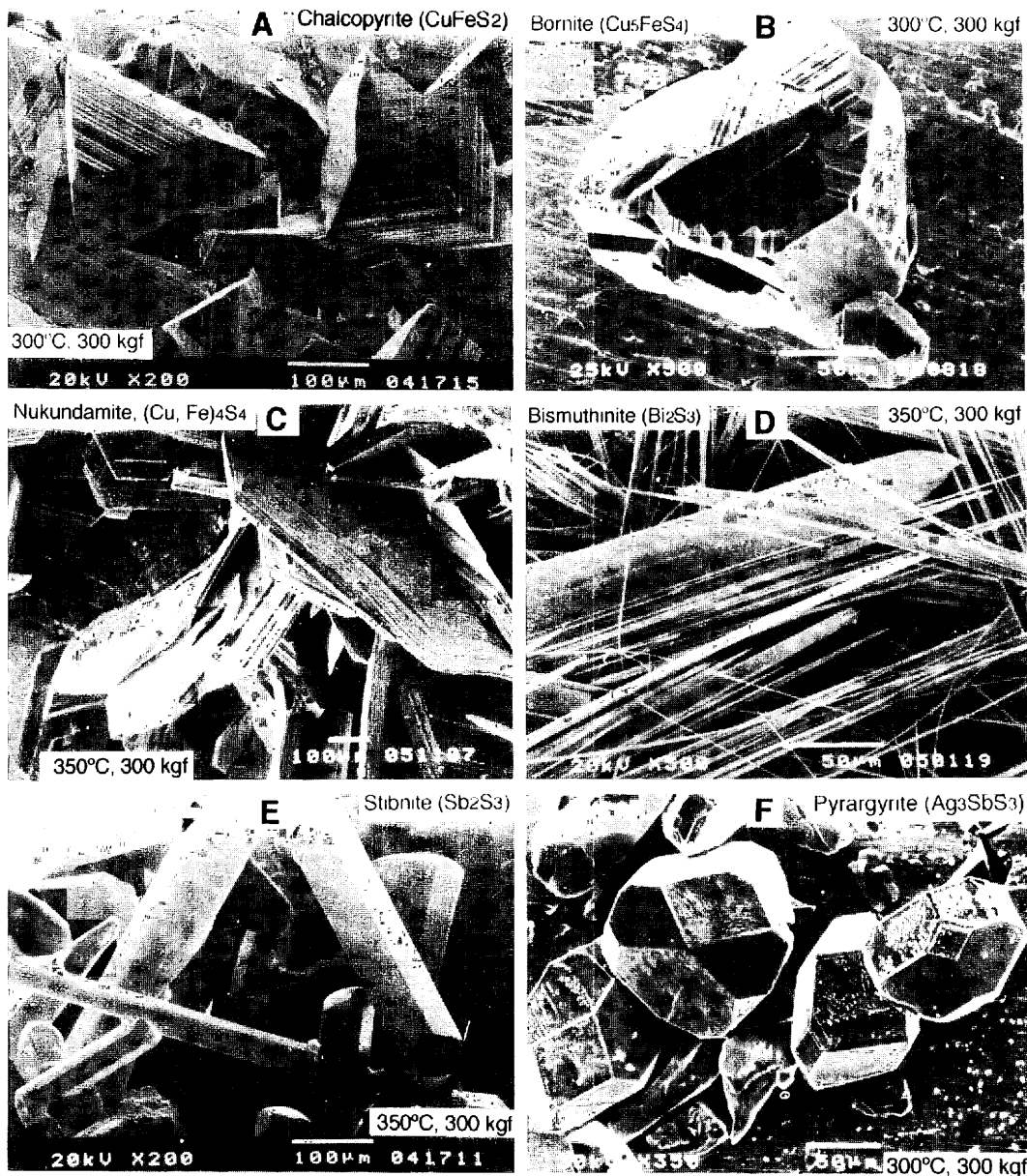


Fig. 4. Microfotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido (SEM) de minerales sintetizados hidrotermalmente.

de difracción de rayos X JCPDS. A modo de ejemplo, se muestran los datos de algunas fases sintetizadas en la tabla 2.

Referencias.

Chernyshev, L.V. & Anfilogov, V.N.(1968), Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system. Econ.Geol., 63, 841-844.

Kitakaze, A. (1992), Guinier film reading and calculation system. In Textbook for Instrumental Analyses on Economic Geology and Related Sciences. ed.A.Sugaki, JICA, N°2, 47-72.

Scott, S.D. & Barnes, H.L.(1971), Sphalerite geothermometry and geobarometry. Econ.Geol., 66, 653-669.

Scott, S.D.(1974), Experimental methods in sulfide synthesis. In Sulfide Mineralogy, Miner. Soc.Am. Short Course Notes, 1, S 1-38.

Sugaki, A. & Kitakaze, A.(1972), Chemical composition of synthetic alabandite solid solution and its phase relations in the system Mn-Fe-S. In Proc. 6th Intern.Conf. X-ray Optics and Microanalysis, Osaka, 755-761.

Sugaki, A.; Kitakaze, A. & Hayashi, K.(1984), Hydrothermal synthesis and phase relations of the polymetallic sulfide system, especially on the Cu-Fe-Bi-S system. In Material Science of the Earth's Interior, ed. I. Sunagawa, TERRAPUB, Tokyo, 545-583.

Sugaki, A.; Shima, H.; Kitakaze, A. & Harada, H.(1975), Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350° and 300°C. Econ.Geol., 70, 806-823.

Vaughan, D.J. & Craig, J.R.(1978), Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 264-272.