

DOS ESTUDIOS SOBRE DEPOSITOS DE AZUFRE

POR F. AHLFELD

I. OBSERVACIONES EN AZUFRRERAS VOLCÁNICAS

Una extensa zona de las azufreras volcánicas, relacionada con el vulcanismo cuaternario, está desarrollada en los Andes Occidentales, desde el Sur del Perú al Sur de Chile y de la Argentina. Sobre el origen de estos yacimientos, principalmente en las azufreras poco estudiadas de Bolivia, hice algunas observaciones que pueden ser de interés general.

Los yacimientos azufreros que se hallan ubicados en las cenizas volcánicas de los cráteres, en sus bordes, en las laderas del cono volcánico y al pie del mismo, alcanzan una profundidad muy pequeña, la que no pasa, generalmente, de los 50 a 70 metros.

En muchos lugares, donde todavía existen fumarolas, se puede observar la formación de azufre sublimado perfectamente bien. Junto al vapor de agua y ácido carbónico, el hidrógeno sulfurado en pequeña concentración alcanza la superficie bajo grandes presiones. Gran parte de este H_2S se mezcla con el aire, perdiéndose; el resto, por oxidación incompleta, forma azufre y agua ($2 H_2S + O_2 = 2 H_2O + 2 S$). El azufre impregna generalmente las capas de ceniza muy porosa o rellena las grietas en las lavas.

En la azufrera de Caite en Bolivia, ubicada a $20^{\circ}31'$ latitud Sur, los gases calientes salen por las grietas de las tobas, las que se ensanchan en la superficie, formando cuevas irregulares. En las paredes de dichas grietas se observa la formación de cristales aciculares de azufre. Estos cristales muestran, a veces, un desarrollo esqueletiforme, otros son pirámides muy agudas, hasta de 5 cm de longitud, los que, en contacto con el aire, se oxidan inmediatamente. Los cristales, en corrientes de gases, crecen rápidamente.

El mismo fenómeno observé en una cueva cerca de la cumbre del volcán Aucaquilcha, ubicado al NW de Ollague, en Chile, a $21^{\circ}13'$ lat. Sur, a 6000 metros de altura. En ambos casos he determinado la tempera-

tura de los gases, siendo ella de 60 a 85°C. Como el azufre β (monoclínico prismático) se forma a una temperatura de más de 95°C, y en los casos citados la temperatura de los gases resultó inferior, por lo tanto no dió lugar al desarrollo de esta modificación del azufre.

En Caite las azufreras pasan hacia el Norte debajo del nivel del Salar de Empexa. En esta región existen fumarolas sublacustres, y los manantiales de aguas calientes alcanzan una temperatura de 62 a 74°C, conteniendo sus aguas grandes cantidades de ácido sulfúrico libre y de cloruro de sodio.

Un fenómeno muy interesante pude observar en el cráter del volcán Irruputuncu, ubicado en la frontera chileno-boliviana a 20°43' lat. Sur. Desde el fondo del cráter se ven ascender poderosas fumarolas, dejando las paredes del cráter cubiertas de azufre sublimado. Visitando de noche el lugar, se observan numerosos incendios con llama de color azulino, las que con frecuencia se apagan para encenderse nuevamente en distintos lugares del cráter. Aquí la temperatura de las fumarolas alcanza el punto de inflamación del azufre (270°C) desprendiéndose en este caso anhídrido sulfuroso cuyo olor fuerte se distingue. Una parte del azufre, en estado flúido, baja por las cenizas porosas, impregnándolas.

Observaciones análogas hice en la fuerte fumarola del volcán Ollague, en la frontera chileno-boliviana (21°15' lat. Sur).

El azufre formado de esta manera se distingue del precipitado directamente de las fumarolas, por no ser cristalino o pulverulento, sino « amorfo », compacto y de color cuero. Este azufre es el llamado « azufre quemado » o « fundido » de los mineros, adquiriendo importancia en varias azufreras.

Como ejemplo puede citarse la importante azufrera de Napa, ubicada a 3800 metros de elevación en una planicie cerca de la terminación Sur del Salar de Empexa (20°30' lat. Sur). Este yacimiento forma una capa casi horizontal de 4 a 8 metros de espesor en la superficie de la planicie. La capa está formada de azufre y de material volcánico. La cantidad de azufre de Napa ha sido calculada por el autor en 5 millones de toneladas de mineral con un 60% de azufre, aproximadamente. Aquí, ya ha desaparecido la actividad fumarólica. Por lo tanto, es de suponer que el azufre de este yacimiento, que pertenece al tipo de « azufre quemado », se ha formado en un extenso campo de fumarolas, por el autoincendio del azufre sublimado y la impregnación de las cenizas volcánicas con azufre en estado flúido.

Los yacimientos de azufre, formados por sublimación, por encontrarse muy cerca de la superficie, están expuestos a un desgaste y oxidación muy intensa y rápida. Por la oxidación del azufre se forma la « tiza », cuyas manchas blancas en el faldeo de los volcanes, desde lejos indican la existencia de las azufreras. La tiza es una mezcla de ceniza volcánica

con alumbres y yeso. Estos sulfatos, fácilmente solubles en agua, son arrastrados por las aguas de lluvias y transportados por los arroyos a bolsones cerrados, en los cuales se concentran los sulfatos, cloruro de sodio y otras sales.

De esto se entiende que solamente los volcanes cuaternarios cuya actividad solfataria recién se ha apagado, contienen azufreras; en cambio en zonas de vulcanismo pleistocénico los yacimientos de azufre son raros e insignificantes. La existencia de azufreras, por esto, puede servirnos de indicio para calcular la edad de los volcanes.

2. FORMACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE AZUFRE DE ORIGEN SEDIMENTARIO

Los grandes yacimientos de azufre de Sicilia, de Italia continental, de Gulf Coast y muchos otros, se encuentran sin excepción, en sedimentos tales como calizas, margas, arcillas y yeso.

A pesar de su importancia económica (en Luisiana y Texas encuéntrase las concentraciones de azufre más grandes que se conocen en el mundo), las condiciones de su formación constituyen un problema geológico sumamente interesante, aun no bien explicado en todos sus detalles. Se han publicado sobre el origen de este tipo de yacimientos las teorías más variadas.

Generalmente el azufre se halla acompañado por yeso, lo que conducía a la opinión general de que aquél se había formado por la reducción de éste, con la contribución de bacterias o sin ellas. De esta manera se explicó la formación de los yacimientos sicilianos por medio de la reducción bacteriana de yeso a CaS y polisulfuros de calcio, los que reaccionando con aguas ricas en CO_2 forman azufre y calcita.

Las temperaturas que exige esta reacción deben ser muy elevadas, las que no pudieron haber existido en los yacimientos naturales. Esta teoría hoy en día está abandonada.

En 1911, O. Stutzer emitió una teoría basada en el origen netamente sedimentario de estos yacimientos, por cierta clase de simbiosis de bacterias anaerobias que reducen sulfatos y viven en aguas carentes de oxígeno, produciendo H_2S y otras que oxidan H_2S acumulando en sus células y que viven en aguas oxigenadas, encima del ambiente de las bacterias sulfato reductoras anaerobias.

En contra de esta teoría se ha dicho que, a pesar de haberse encontrado en los sedimentos sapropelíticos del fondo del Mar Negro, H_2S y sulfuro de hierro en abundancia, les falta totalmente el azufre, el que tendría que formarse en este ambiente. A Stutzer corresponde el mérito de haber sido el primero en reconocer el papel decisivo que desempeñan

las reacciones bioquímicas en la formación de estos yacimientos. La acción de bacterias en la formación de hidrógeno sulfurado en sapropelias marinos, hoy en día es generalmente aceptada.

El autor tuvo la oportunidad de estudiar varios yacimientos eurasiáticos de este tipo, y desarrolla en base a sus observaciones, una teoría menos complicada que las ya publicadas hasta la fecha sobre esta materia. Se basa en la existencia de cierto paralelismo entre la formación del petróleo y la del azufre.

El azufre, en esta clase de yacimientos, está acompañado, sin excepción, por hidrocarburos líquidos, gaseosos y, a veces, sólidos, ya sea en cantidades pequeñas como ocurre en Sicilia y en la parte continental italiana, o en cantidades importantes, como sucede en algunos de los domos de sal en Gulf Coast y en los yacimientos de Turkestán.

Excelentes ejemplos de la concurrencia de petróleo y azufre, ofrecen los yacimientos en el borde meridional de la cuenca de Fergana en Turquestán, siendo estos yacimientos especialmente, los que me han dado la clave para fundar mi teoría.

En la mina Chor Su, al Sud de Kokand, que tuve oportunidad de estudiar en 1933, observé lo siguiente: en la zona axial de un anticlinal regular se explota a profundidades de 300 a 700 m petróleo pesado, rico en H_2S y componentes orgánicos-sulfúricos, de capas de areniscas oligocénicas marinas. En el techo de los estratos impregnados por petróleo se encuentran capas de margas y calizas miocénicas que afloran cerca del eje del anticlinal. En éstas se encuentran acumulaciones irregulares de azufre que se explota por canteras. En cuanto a su contenido en minerales, el yacimiento se asemeja mucho a los del tipo siciliano. El azufre es cristalino, a veces estalactítico, y en las geodas está cristalizado, acompañándole calcita, yeso y, en pequeñas cantidades, celestina.

Lo más interesante es que las geodas y fisuras están llenas de agua cargada de H_2S , y en las fisuras se encuentra petróleo pesado, osokerita e hidrocarburos gaseosos, principalmente metano. El bitumen impregna a veces al azufre. Las concentraciones de H_2S son tan fuertes, que es necesario trabajar en las canteras munidos de máscaras. Todavía hoy se forma azufre en pequeña cantidad por oxidación de H_2S de las aguas residuales.

Las perforaciones han demostrado que los yacimientos de azufre están limitados a zonas superficiales, alcanzando una profundidad de 80 metros aproximadamente.

Como se acepta generalmente la formación del azufre en esos yacimientos por oxidación del H_2S , habría que discutir dos problemas parciales: 1º) el origen del H_2S ; y 2º) la formación del azufre.

Origen del H_2S : Es bien conocido que lagunas o cuencas marinas cerradas donde las corrientes en la profundidad son deficientes y la can-

tividad de oxígeno disminuye y que contienen sulfatos y materia bituminosa en solución, se cargan de H_2S producido por reducción bacteriana de los sulfatos en presencia de materia orgánica. Este ambiente existe por ejemplo en el Mar Negro, cuyos fenómenos han sido ampliamente estudiados. Los sapropeles de su fondo son ricos en H_2S y monosulfuro negro de hierro (hidrotroilita, $FeS \cdot n H_2O$) y sus aguas de unos 200 m de profundidad hacia abajo se hallan cargadas de H_2S y sin vida.

Harder, en su importante estudio realizado sobre las bacterias que depositan hierro, menciona bacterias que reducen sulfatos, entre éstas *Vibrio-hydrosulfureus* y *Bacterium hydrosulfureum ponticum*. Estas bacterias anaerobias, en presencia de materia orgánica descendente de la zona superficial de la cuenca, absorben el oxígeno de los sulfatos, tiosulfatos y sulfitos, formando hidrotroilita y H_2S .

En las aguas que acompañan al petróleo en sus yacimientos madres (aguas petrolíferas), originadas por el mismo proceso de la formación del petróleo, se encuentra generalmente fuera de Cl, sulfatos, Br, I, ? Sr. y H_2S . Como ejemplo cito los manantiales, a veces calientes, de aguas alcalinas, ricas en NaCl y H_2S , las que salen de los estratos madres del petróleo de edad devónica, en muchísimos lugares de la zona subandina boliviana. También hay que mencionar los « Salsen », pseudovolcanes de lodo, en las zonas petrolíferas de Rumania y Bakú. En muchos casos, estas aguas cargadas de H_2S y otros gases, no salen a la superficie, sino han sido encontradas por perforaciones, acompañando a hidrocarburos.

Muy interesante es la demostración de Bastin que encontró en las aguas petrolíferas bacterias anaerobias que reducen los sulfatos, a profundidades considerables.

Pero ni en los sedimentos del fondo del Mar Negro, ni en los sedimentos bituminosos madres del petróleo se llegó a observar azufre. Para su formación es indispensable la intervención de fenómenos tectónicos, principalmente plegamientos que afectan los sedimentos sapropelíticos cargados de H_2S . Por efecto de plegamientos, bajo presión lateral, resulta la separación de gases y aguas sulfhídricas, las que migran al igual que el petróleo de sus sedimentos de formación primitiva hacia arriba, acumulándose en estructuras favorables, como ser anticlinales, techos de domos de sal, etc.

Origen del azufre a partir del H_2S : El segundo problema a discutir lo constituye la formación del azufre de H_2S . Para su oxidación es indispensable la intervención del oxígeno, siendo esta reacción anorgánica o bioquímica. Necesario es, pues, que las aguas hidrosulfuradas acumuladas en ciertas estructuras, lleguen a establecer contacto con el oxígeno del aire, es decir a las regiones superficiales en las que circulan aguas meteóricas. Esto ocurre generalmente por levantamiento y erosión.

Generalmente se cree que en la formación del azufre de H_2S partici-

pan sulfobacterias aerobias, de las cuales se conocen varias clases. Algunas de éstas acumulan azufre en sus células, al cual oxidan, dando por resultado sulfatos y ácido sulfúrico libre. Pero en mi investigación microscópica de azufre « amorfo » procedente de yacimientos italianos, no comprobé la existencia de tales bacterias. Probablemente hayan existido, pero sus contornos han desaparecido. Faltaría realizar un estudio más detallado y prolijo a este respecto.

En los yacimientos de Fergana mencionados más arriba, se observa perfectamente bien la formación de azufre por oxidación de H_2S , en la cúspide erosionada del anticlinal. El azufre se ha constituido aquí en forma cristalina, reemplazando yeso y otros sulfatos, fácilmente solubles en agua.

En los domos de sal de Louisiana y Texas, el azufre se halla concentrado en el techo, junto con anhidrita, yeso, caliza, dolomía y algo de celestina, minerales residuales que generalmente se observan en la cúspide de tales estructuras. Estos yacimientos se conocen únicamente por el estudio de muestras testigos que resultan de las perforaciones, siendo por ello deficiente nuestro conocimiento. De la descripción del « sulphur salt dome » por P. K. Kelly y de otras investigaciones se pueden sacar las siguientes conclusiones :

De profundidades desconocidas han subido y suben todavía, grandes cantidades de aguas cargadas de H_2S y sulfatos en los flancos muy parados de los domos, acumulándose en el techo debajo de capas terciarias cuyo espesor es muy variable, alcanzando en algunos domos un máximo de 500 m. El azufre es posterior al yeso al que reemplaza. Junto con el azufre se encuentran frecuentemente materias bituminosas o petróleo. Cantidades grandes de éste se observó a veces en los sedimentos terciarios fracturados circundando a los domos.

De las reacciones que han actuado para la formación del azufre, no sabemos nada en concreto. Principalmente nos falta saber, si la oxidación del H_2S resultó de procesos bioquímicos y si las cúspides de los domos de sal en ciertas épocas estaban al alcance de aguas oxigenadas, necesarias para la acción de sulfobacterias.

Los yacimientos sicilianos muestran estructuras muy diferentes a las descritas anteriormente. El azufre, está aquí concentrado en capas miocénicas de calizas y margas con algo de yeso, alternando con arcillas bituminosas sapropelíticas. Todo el conjunto ha sido plegado y fracturado en bloques con distintas inclinaciones durante la orogénesis alpina, actuando posteriormente la erosión.

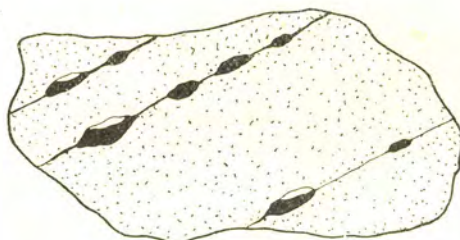
Según las descripciones de Stutzer, Hunt y otros y mis observaciones, se puede sacar la siguiente conclusión para la formación de estos yacimientos :

La sedimentación del conjunto miocénico se efectuó en lagunas o estuarios de poca profundidad, desconectados entre sí y temporalmente

conectados con el mar abierto, en otras épocas sin acceso al mar. Durante las épocas en que se hallaron en conexión con el mar, se depositaron sedimentos marinos. Cuando la comunicación era menor, se depositaron arcillas sapropelíticas, y al obstruirse totalmente esta comunicación, se formaron caliza y yeso por evaporación.

En los sedimentos sapropelíticos ricos en sulfatos hubo acción de bacterias anaerobias que por reducción de los sulfatos formaron H_2S . Recién durante el plegamiento, las aguas cargadas de H_2S migraron desde sus capas madres hacia arriba, acumulándose en las capas de caliza porosa debajo de una capa potente de margas impermeables pliocénicas. Estos sedimentos, por levantamiento y erosión, llegaron a ponerse en contacto con el oxígeno del aire, comenzando la oxidación de H_2S .

En parte, por efecto de la recristalización del azufre debido a presiones laterales, es imposible reconocer la estructura primitiva. Pero cierto es que los cristales de azufre que se encuentran juntos con los de ara-



Muestra de la azufrera de Formignano ($1/4$ tamaño natural)
Margas, puntos; azufre, negro; huecos con agua, blanco

gonita, yeso, celestina, estroncianita, baritina y con calcedonia en las geodas y fisuras, se hayan depositados por las aguas residuales por procesos anorgánicos.

En algunos de los yacimientos, el petróleo está presente impregnando azufre y caliza.

Del mismo tipo que los yacimientos sicilianos son los de la Italia continental. En algunos yacimientos de la Romagna, en donde no han sido afectados por una fuerte tectónica, se pueden estudiar los fenómenos de la formación del azufre con más claridad que en Sicilia. En la mina Formignano, al Sud de Cesena, observé lo siguiente (véase la fig.):

Margas ligeramente bituminosas en capas inclinadas y regularmente desarrolladas, contienen en sus junturas de estratificación, burbujas elongadas, en forma de rosario, de azufre « amorfo » de color de cuero. A veces las cavidades no están completamente rellenas de azufre, sino contienen huecos con restos de agua. Las muestras desprenden un fuerte olor de H_2S . De este hallazgo se deduce: 1° El azufre « amorfo » indica formación por oxidación de aguas cargadas de H_2S , las que se

encontraban bajo presión en las capas margosas; 2° El yeso está ausente y por lo tanto no pudo haber desempeñado papel alguno en la formación del azufre; 3° El azufre es posterior a las margas, en cuyas capas se encuentra, dando lugar así a la formación de yacimientos epigenéticos.

CONCLUSIONES

En este estudio traté de comprobar la existencia de cierto paralelismo entre las condiciones de formación del petróleo y de los yacimientos de azufre.

La materia prima necesaria para ambos yacimientos, son los sedimentos sapropelíticos, formados en cuencas marinas y en lagunas cerradas con aguas estancadas, las que por acción de bacterias sulfato-reductoras anaerobias se cargan de H_2S . A consecuencia de los fenómenos dinámico-tectónicos (plegamiento, block faulting) que afectaron estos depósitos sapropelíticos, resultó la separación de las aguas hidrosulfuradas, las que migraron hacia arriba, impregnando ciertas capas porosas y fácilmente solubles (yeso) cerca de las cúspides de anticlinales o en los techos de domos de sal. Si estas capas por levantamiento y erosión llegan a regiones superficiales, resulta la oxidación paulatina de H_2S y la precipitación de azufre que reemplaza muchas veces al yeso. Esta reacción parece ser generalmente bioquímica, pero es también, en ciertos casos anorgánica.

Según su estructura, se pueden distinguir tres tipos de yacimientos, todos ellos epigenéticos:

1. *Tipo Fergana*: El hidrógeno sulfurado se formó en aguas petrolíferas, junto con hidrocarburos. Las aguas hidrosulfuradas se acumularon cerca de la cúspide de anticlinales, encima del petróleo. Su oxidación resultó cerca de la superficie erosionada por reacciones anorgánicas y posiblemente también bioquímicas.

2. *Tipo Gulf Coast*: El hidrógeno sulfurado formado en las aguas petrolíferas, migraba a lo largo de los flancos de los domos de sal, para acumularse en el techo. Las reacciones que efectuaron la oxidación del H_2S no son bien conocidas.

3. *Tipo Sicilia o Italia*: El hidrógeno sulfurado se formó en sedimentos sapropelíticos en el fondo de lagunas cerradas, de poca profundidad. Por acción de plegamiento, las aguas hidrosulfuradas migraron hacia arriba, acumulándose en capas de caliza y en margas. Estas capas, por efecto de la erosión, llegaron al alcance del oxígeno del aire y se efectuó la oxidación de H_2S .

Si se acepta esta teoría, plantéanse varios problemas todavía no bien dilucidados. No sabemos p. ej., de qué manera se formaron las gran-

des cantidades de calcita cristalina que acompaña al azufre en Sicilia.

Otra cuestión importante, todavía en duda, es a qué causa se debe que en la mayoría de los casos el azufre está acompañado por carbonatos y sulfatos de calcio. Según lo explicado más arriba, se podría esperar azufre también en otra clase de sedimentos porosos, p. ej., en areniscas. Pero, con una sola excepción (en el desierto de Kara Kum en Turkmenistan, donde el azufre forma el cemento de granos de cuarzo en arenas superficiales) nunca se llegó a observar esto. Posiblemente se deba ello a que las aguas hidrosulfuradas requerían sedimentos fácilmente solubles para depositar el azufre por reemplazo. También se puede pensar que las sulfobacterias necesitan un ambiente especial para su desarrollo. En todo caso resulta evidente que en las zonas superficiales de yacimientos de petróleo, donde sedimentos calcáreos y yesíferos están ausentes, faltan también depósitos de azufre.

Finalmente, me parece importante la indicación de que todos los grandes depósitos de azufre « sedimentario » están limitados a una faja que abarca desde los 30° a los 45° lat. Norte, que son de edad terciaria y originados en un ambiente desértico.

LISTA DE LOS TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

1. AHLFELD, F., *Die Schwefellagerstaetten in Turkestan*. Ztschr. pr. Geol. 1934.
2. — *Ueber die Genesis sedimentaerer Schwefellagerstaetten*. Ber. Ges. gesamter Naturwissenschaften, Marburg, 1935.
3. BASTIN, E. S., *The problem of the natural reduction of sulfates*. Bull. 10, Am. Assoc. Petr. Geol., 1925.
4. HARDER, E. C., *Iron depositing bacteria and their geologic relations*. U. S. Geol. Surv. Prof. paper 113, 1919.
5. HUNT, W. F., *The sulphur deposits of Sicily*. Econ. Geol. 10, 1915.
6. KELLY, P. K., *The sulphur salt dome, Louisiana*. Bull. Am. Assoc. Petr. Geol. 9, 1925.
7. STUTZER, O., *Die wichtigsten Lagerstaetten der Nichterze*, 1911.