

Solubilidad de wolframita y casiterita en fluidos hidrotermales: modelo termodinámico

Iñigo Borrajo (1*), Fernando Tornos (1)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC-UCM, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: iborrajo@ucm.es

Palabras Clave: casiterita, wolframita, solubilidad. **Key Words:** wolframite, cassiterite, solubility.

INTRODUCCIÓN

Casiterita y wolframita se encuentran desigualmente enriquecidos en yacimientos de Sn-W asociados a rocas graníticas. En la mineralización de tipo filoniano, ambos metales pueden estar igualmente enriquecidos o uno predominar claramente sobre el otro. Sin embargo, su distribución sigue un patrón bien definido en casi todos los depósitos. La wolframita aparece confinada en las venas de cuarzo. Por otro lado, la casiterita se localiza principalmente diseminada en el borde de reacción entre las venas y el encajante granítico o metapelítico, donde se desarrolla una salbanda de moscovita o de moscovita-cuarzo. En este estudio, proponemos un modelo termodinámico que explica este desacoplamiento como resultado del diferente transporte hidrotermal del Sn y W.

CÁLCULO TERMODINÁMICO

El cálculo de equilibrio en sistemas acuosos es fundamental para entender y modelizar las características de sistemas hidrotermales fósiles, así como la mineralización y alteración hidrotermal asociada a estos. La aproximación numérica a este equilibrio se fundamenta en el cálculo del balance de carga y masa para diferentes reacciones. Estas se basan en un conjunto de constantes termodinámicas obtenidas experimentalmente o extrapoladas teóricamente para los complejos acuosos, gaseosos y minerales participantes en el sistema. En este estudio se utiliza el programa SOLVEQ-XPT para computar el equilibrio (distribución de especies acuosas) en fluidos acuosos a partir de unas determinadas condiciones (pH, salinidad, temperatura, etc.), en el sistema: W-Sn-Na-Fe-K-Cl. El programa también permite forzar el equilibrio con minerales o determinadas fugacidades de especies gaseosas. SOLVEQ-XPT trabaja a partir de una base de datos termodinámicos llamada SOLTHERM-XPT. Esta incluye los coeficientes de actividad para las especies incluidas, los datos de entalpía del agua y las constantes de estabilidad para todas las especies acuosas, gases y sólidos empleados. Todo esto da lugar a un modelo simplificado, pero capaz de generar información sobre el comportamiento del Sn y el W durante su transporte y precipitación hidrotermal.

CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES

Heinrich (1990) y Wood & Samson (2000) realizaron una amplia revisión sobre las condiciones de formación de los depósitos de Sn-W. Estos autores proponen que: tanto la casiterita como la wolframita precipitan principalmente durante una etapa oxidada y temprana en la paragénesis de estos yacimientos; la salinidad de los fluidos relacionados con este evento varía mayormente entre el 0 % y 15 % en peso, y más frecuentemente entre el 5 % y el 10 % (Fig. 1); la temperatura de precipitación de casiterita y wolframita oscila principalmente entre los 280 °C y los 400 °C y la presión entre los 30 MPa y los 300 MPa; la fugacidad de O₂ varía entre -37 y -27 (entre 300-400 °C), principalmente en el estrecho margen definido por los tampones cuarzo-fayalita-magnetita (QFM) y Ni-NiO (NNO) (Fig. 2A).

SOLUBILIDAD DE LA WOLFRAMITA Y LA CASITERITA EN FLUIDOS HIDROTERMALES E IMPLICACIONES EN SU TRANSPORTE Y PRECIPITACIÓN

La solubilidad de la casiterita y wolframita correlaciona positivamente con la temperatura y la salinidad y negativamente con el pH (Fig. 1). Un descenso en la temperatura de 350 °C a 280 °C en el fluido (a pH = 3.5 y 50 MPa), reduce la solubilidad de ambos minerales drásticamente, desde miles de ppm a decenas de ppm (Fig. 1A). Sin embargo, una neutralización del pH de 3.5 a 4.5 precipita prácticamente todo el Sn disuelto, mientras que, más de

100 ppm de W en equilibrio con wolframita son transportables a $\text{pH} < 5.5$ (a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 50 MPa ; Fig. 1B). Similarmente la fugacidad de O_2 influye severamente en la solubilidad de la casiterita, pero no en la de la wolframita (Fig. 2B).

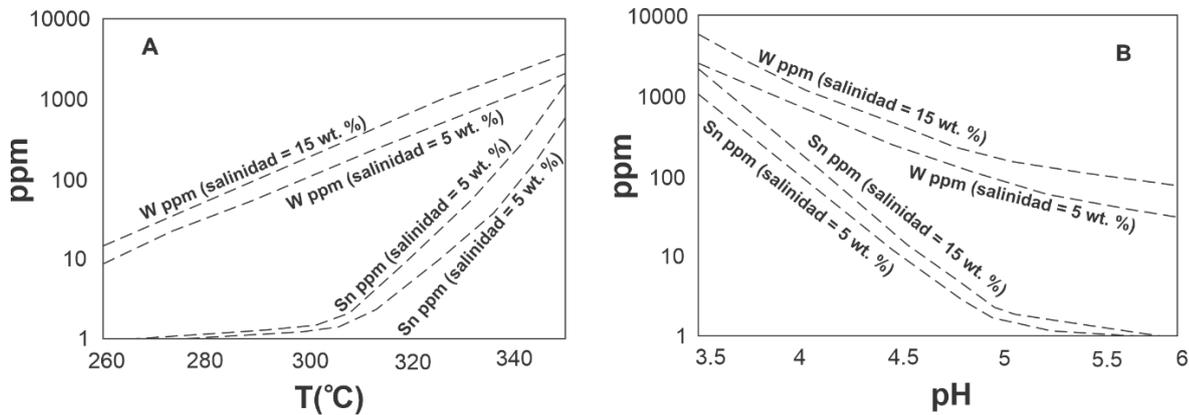


Fig 1. Solubilidad de wolframita ($W\text{ ppm}$) y casiterita ($Sn\text{ ppm}$) a 50 MPa y $f_{\text{O}_2} = -32$. A. ppm vs T , $\text{pH} = 3.5$. B. ppm vs pH ; $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$.

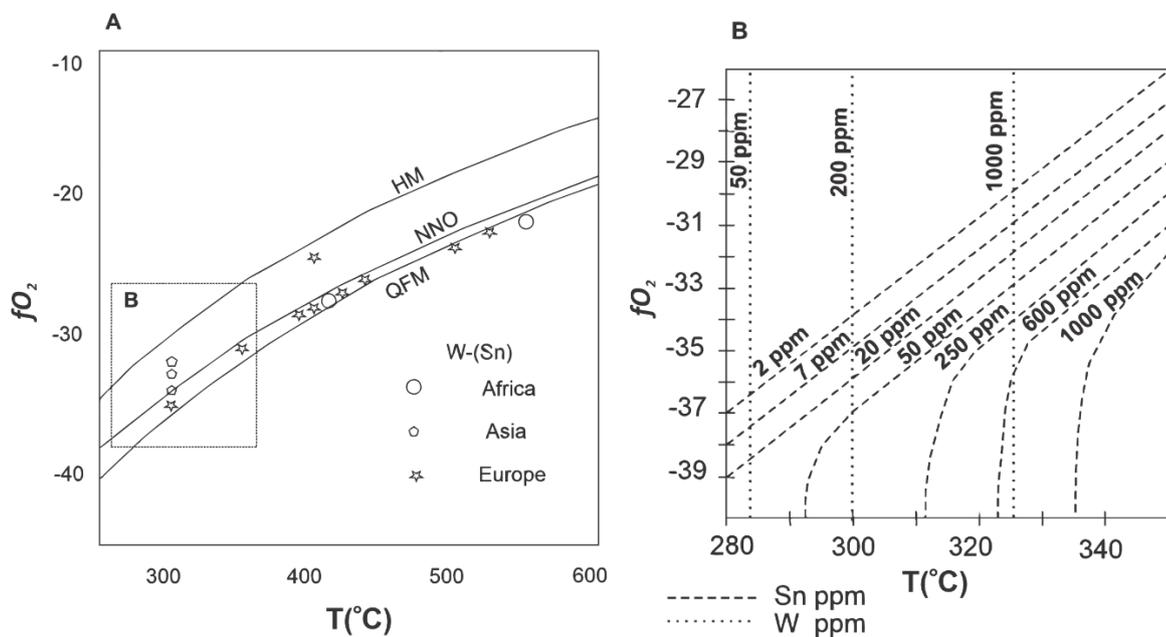


Fig 2. A. Diagrama representando las condiciones de formación de yacimientos W-Sn: f_{O_2} vs T (modificado de Wood and Samson, 2000). B. Solubilidad de wolframita ($W\text{ ppm}$) y casiterita ($Sn\text{ ppm}$): f_{O_2} vs T a 50 MPa , salinidad = 10 % en peso y $\text{pH} = 3.5$.

Los fluidos hidrotermales reducidos, ácidos ($\text{pH} < 3$) y calientes ($T > 350\text{ }^\circ\text{C}$) son capaces de transportar cientos de ppm de Sn y W. Se propone un modelo en el que la casiterita precipita durante la reacción de estos fluidos con la roca encajante. Por lo tanto, la temprana neutralización y oxidación de los fluidos, por la desestabilización de feldespatos y biotita (que contiene Fe^{3+}), a moscovita-cuarzo en el encajante, da lugar a un greisen rico en Sn y pobre en W. La wolframita precipitaría posteriormente en el interior de las venas por enfriamiento de los fluidos.

BIBLIOGRAFIA

- Heinrich, C. (1990): The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition: *Econ Geol.*, **85**, 457–481.
 Wood, S.A. & Samson, I.M. (2000): The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m. *Econ. Geol.*, **95**, 143–182.