Asoc. Paleont. Arg., Publ. Espec. № 3 PALEOGENO DE AMERICA DEL SUR: 75-82. Buenos Aires, 1995. ISSN 0328-347X

## UUES UNES D 301

# CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LAS SECUENCIAS CARBOGENICAS DEL SUR DE CHILE: EL YACIMIENTO DE PUPUNAHUE $^1$

### S. HELLE<sup>2</sup>, M. E. CISTERNAS<sup>2</sup>, G. ALFARO<sup>3</sup> y D. MÉNDEZ<sup>2</sup>

ABSTRACT: GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF CARBOGENIC SEQUENCES IN THE SOUTH OF CHILE: PUPUNAHUE DEPOSIT. The coal-bearing sequence of Oligo-Miocene age has been studied in the Pupunahue Basin, in order to establish a model type of study to be applied to other deposits of similar characteristics in the south of Chile. The following elements were analyzed in coals: B, S, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Cd and Pb. In shales were determined: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb. The contents of sulphur and boron indicate a moderate marine influence in comparison with other deposits of the region (e.g. Catamutún). Elements of economic importance, such as Ge, V and Ti, display no interesting concentrations. The level of arsenic, sulphur, zinc and cadmium is not significant enough to consider them as potential contaminants.

KEY WORDS: Trace elements in coals, Pupunahue, Chile.

PALABRAS CLAVE: Elementos traza en carbones, Pupunahue, Chile.

#### INTRODUCCION

El presente trabajo es el primer estudio geoquímico de sondajes completos, P3 (230 m), P5 (172 m) y P7 (168 m), en el yacimiento de Pupunahue, que servirá de modelo para entender el comportamiento de los elementos en términos de: la afinidad de ellos con la fase orgánica o inorgánica de los carbones (Nicholls, 1968; Goodarzi, 1988); mostrar su variación vertical, tanto en lutitas como en los mantos de carbón intercalados (Dilles y Hill, 1984; Hill, 1990); buscar el posible enriquecimiento, en relación al clarke (Goodarzi, 1988); comparar el valor medio de los elementos analizados con carbones procedentes de otras localidades (Gluskoter et al., 1977; Gumz et al., 1958; Leutwein et al., 1956; Collao, 1982); usar elementos como el boro y el azufre en carbones, como indicadores de paleosalinidad (Bohor y Gluskoter, 1973; Bouska y Pesek, 1976; Casagrande et al., 1977;

© Asociación Paleontológica Argentina

Cody, 1970; Couch, 1971; Swaine, 1971; Helle *et al.*, 1990b); pesquisar elementos con potencialidad económica (V, Ti, Ge) al ser recuperados de cenizas o sublimados y conocer el impacto ambiental en relación al uso de los carbones (S, As, Zn, Cd) (Pickhardt, 1989; Swaine, 1989; Gay, 1989).

El yacimiento de carbón de Pupunahue, de edad oligomiocénica, se encuentra en la provincia de Valdivia (Lat. 40°45'S, Long. 72°50' W), X Región, en excepcionales condiciones geográficas que justifican el interés que ha habido para su explotación (figura 1).

En 1988, la Compañía San Pedro de Catamutún, actual propietaria, llevó a cabo un programa de sondajes, de donde proviene el material analizado. Las coordenadas UTM de los pozos estudiados son: P3: 5594,59 N/680,08 E; P5: 5594,46 N/680,03 E; P7: 5597,50 N/676,16 E.

Las columnas estratigráficas (figuras 2, 3 y 4) muestran la litología y ubicación de las muestras analizadas, las cuales han sido tomadas, tanto en las facies continentales inferiores como en las facies marinas superiores.

#### METODOS DE TRABAJO

Se analizó un total de 32 muestras, de las cuales 20 corresponden a arcillolitas y limolitas (lutitas) y

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contribución al Proyecto IGCP 301 "Paleógeno de América del Sur".

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Integrantes Proyecto FONDECYT 91-305, Instituto de Geología Económica Aplicada GEA, Universidad de Concepción, Casilla 4107, Concepción, Chile.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Compañía Carbonífera San Pedro de Catamatún, Casilla 47, La Unión, Chile.



Cuadro I. Elementos (ppm) Pozo 3. Pupunahue.

12 a carbones. Todos los análisis fueron realizados en los laboratorios del GEA de la Universidad de Concepción, utilizando un pulverizador vibratorio Heiko TI-200, con vasos de carburo tungsteno para la molienda y espectrofotómetro de absorción atómica con polarización Zeeman, Hitachi Z-8100, horno de grafito, equipo evolución de hidruros HFS-2 y espectrómetro de emisión por inducción de plasma Seiko SPS 1500, para los análisis.

En las lutitas se analizó : Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr y Ti por EAA con llama, Cd y V por EAA con horno de grafito y As por EAA con evolución de hidruros.

En los carbones se analizó humedad, ceniza, S, C, H y N, según procedimiento ASTM (1981); B, Cu, Co, Cr, Ni, Zn, Ga, V, y Ge por ICP; Ti por EAA con llama; Cd y Pb por EAA con horno de grafito y As por EAA mediante evolución de hidruros.

Los resultados se presentan en los cuadros I a IV.

#### CONCLUSIONES

Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Ti, V, Cd y Ga, muestran afinidad con la fase inorgánica, Ge, B y S, con la fase orgánica y As muestra un comportamiento diferenciado según el pozo estudiado (figura 5).

El contenido de S y B, indica una influencia postdepositacional marina moderada, en comparación a otros yacimientos de la región (cuadro V).

Elementos de interés económico como el Ge (cuadro VI), V y Ti no presentan una concentración de interés, y el nivel de As, S, Zn y Cd, no es significativo en relación a su posible efecto contaminante.

La variación vertical de los elementos (figura 6) indica un comportamiento diferenciado en lutitas y carbones, sin existir un enriquecimiento en relación al clarke de concentración (cuadros I a IV).

			Profund	idad (mts)					
Elem.	Corteza	79	115	188.35	195,9	198	201,6	202	218,7
Cu	55	20	42,5	50	25,3	5,5	17,1	37,9	61
Pb	16	2,5	15	20	24,3	5,4	8,4	22,8	75
Zn	70	42,5	77,5	135	92,1	4,9	7,0	119	22,8
Cr	100	40	107,5	137,5	102,4	4,7	17,5	71,2	117,5
V	135	90	168	169	150,4	13,7	31,9	128	243
Co	25	12,5	20	15	13,5	4,3	5,6	7,7	20
Ni	75	27,5	55	75	31,9	41,8	11,8	25,9	72,5
Ti	4400	3900	8000	7400	2692	184	692	2584	11700
As	1,8	8,4	9,6	10	14,7	13,4	11,3	14,7	9,3
Cd	0,2	0,084	0,142	0,198	0,26	0,17	0,16	0,25	0,227
Ga	15				17,4	4,7	3,9	17,1	
Ge	4				< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
В	10				119	153	170	140	
S	300				0.22	1.03	0.44	0.47	



Figura 2. Columna estratigráfica del Yacimiento Pupunahue (Pozo P3). Leyenda véase en figura 4.

Figura 3. Columna estratigráfica del Yacimiento Pupunahue (Pozo P5). Leyenda véase en figura 4.

Publ. Espec. Nº 3, Paleógeno de América del Sur; 1995

S. HELLE et al.



Figura 4. Columna estratigráfica del Yacimiento Pupunahue (Pozo P7).

Publ. Espec. Nº 3, Paleógeno de América del Sur; 1995

78







Figura 6. Variación de Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, V, As, Cd y Ti en lutitas y carbones en P3, P5, P7, Pupunahue.

S. HELLE et al.

08

Cuadro II. Elementos (ppm) Pozo 5. Pupunahue.

			PROFUN	IDIDAD (m	nts)								
Elem.	Corteza	23	24,38	37,45	39,55	63	98,15	127	132,68	135	135,5	140,4	161
Cu	55	40	45	40	37,5	32,5	40	7	17,9	29,6	23,3	32,5	31
Pb	16	7,5	12,5	14	7,5	10	30	13,5	15,4	25,5	21,8	25	20
Zn	70	87,5	1305	82,5	85	80	77,5	5,1	13,2	14,7	35,8	47,5	85
Cr	100	122,5	120	107	127,5	102,5	137,5	20,9	29,55	54,9	47,4	137,5	95
V	135	139	194	125	135	132	134	47,8	68,4	106	87	162,5	154
Co	25	20	25	21	22,5	17,5	20	3,8	4,4	7,5	6,9	7,5	17,5
Ni	75	52,5	52,5	46	60	47,5	27,5	6,4	7,5	15,8	14,5	87,5	57,5
Ti	4400	9200	7900	8700	8800	8300	9200	1611	1975	2764	2280	12200	10600
As	1.8	8.9	10.6	8,5	7,07	7,5	10,3	13,6	13,2	14,5	13,2	8,1	7,4
Cd	0.2	0.142	0.142	0,125	0,138	0,154	0,13	0,16	0,21	0,23	0,25	0,239	0,224
Ga	15							6,1	8,8	11,7	10,6		
Ge	4							< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		
В	10							103	125	110	110		
S	300							0,28	0,66	0,44	0,38		

Cuadro III. Elementos (ppm) Pozo 7. Pupunahue.

				Profundida	d (mts)								
Elem.	Corteza	22,05	29,34	126,95	128,95	143,12	144,44	145,45	146,7	147,73	153,44	154,5	162,2
Cu	55	15	44	5,3	6,3	5	22,9	5,6	17,9	29,6	23,3	32,5	31
Pb	16	2,5	11	9,97	9,97	12,5	39,3	10,6	15,4	25,5	21,8	25	20
Zn	70	62	100	4	8,8	20	125,7	9,1	13,2	14,7	35,8	47,5	85
Cr	100	120	83	29,2	33,6	87,5	106	99,2	29,55	54,9	47,4	137,5	95
V	135	75,3	131	63,5	53,4	67,8	168	165	68,4	106	87	162,5	154
Co	25	40	25	2,1	2,3	5	16	1,6	4,4	7,5	6,9	7,5	17,5
Ni	75	55	62,5	16	34,1	25	35	19,7	7,5	15,8	14,5	87,5	57,5
Ti	4400	6100	9000	895	578	4100	3152	304	1975	2764	2280	12200	10600
As	1,8	10,1	8,3	12,5	17	12,9	14,3	20,7	13,2	14,5	13,2	8,1	7,4
Cd	0,2	0,133	0,154	0,11	0,19	0,082	0,32	0,2	0,21	0,23	0,25	0,239	0,224
Ga	15			8,7	9,4		19,9	21,3	8,8	11,7	10,6		
Ge	4			2,2	6,5		0,49	15,7					
В	10			159	103		124			188			
S	300			1,01	0,75					1,42			

Cua	IroIV.	Análisiseleme	ental de carbone	s, Mina El Laur	el. Pupunahue.

Muestra	С	н	N
1	36.03	0.57	0.56
2	36.44	1.58	0.69

Cuadro V. Contenido de Boro y Azufre promedio en cuatro cuencas con diferente influencia marina.

CUENCA	B (ppm)	% S
RUCAMANQUE * (LONQUIMAY, IX REGION)	2,5	0,41
PUPUNAHUE ** (PROV.VALDIVIA, X REGION)	134	0,64
HUEQUEN* (PROV. MALLECO, IX REGION)	315	0,67
CATAMUTUN * (PROV. VALDIVIA, X REGION)	480	2,44

\* Helle et al. (1990a,b). \*\* Este trabajo.

Cuadro VI. Contenido de Ge en carbones de diferentes localidades.

LOCALIDAD		Ge (ppm)
PUPUNAHUE	(+)	0.5 - 15.7
APALACHES, ESTE U.S.A.	(++)	1.6
OESTE U.S.A.	(++)	0.9
ILLINOIS	(++)	6.9
MONTANA, WYOMING, DAKOTA	A (+++)	22.5
RUHR, ALEMANIA	(*)	3.0
ALEMANIA ORIENTAL	(**)	18.5

(+) Este trabajo. (++) Gluskoter *et al.* (1977). (+++) Vinikas, en Collao (1982). (\*) Gumz *et al.* (1958). (\*\*) Rösler y Lange (1972).

81

Publ. Espec. Nº 3, Paleógeno de América del Sur; 1995

- A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) 1981. Annual book of ASTM standards 264-271. Philadelphia.
- BOHOR, B.F. y GLUSKOTER, H.J. 1973. Boron in illite as a paleosalinity indicator of Illinois coal. Journal of Sedimentology Petrology 43 (4): 945-956. Tulsa.
- BOUSKA, V. y PESEK, J. 1976. The geochemical role of boron in the carboniferous sediments of Czechoslovakia. Seventh Conference of Clay Minerals and Petrology: 203-209. Karlovy Vary.
- CASAGRANDE, D.J., SIEFERT, K., BERNSCHINSKY, C. y SUTTON, N. 1977. Sulphur in peat forming systems of the Okefenokee Swamp and Florida Everglades: origin of sulfur in coal. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 41: 161-167. Tarrytown.
- CODY, R.D. 1970. Anomalous boron content of two continental shales in Eastern Colorado. *Journal of Sedimentary Petrology* 40: 750-754. Tulsa.
- COLLAO, S. 1982. Elementos trazas en mantos de carbón de las minas Lota-Schwager, Región del Bío-Bío, Chile. *III Congreso Geológico Chileno:* E-104-134. Concepción.
- COUCH, E. L. 1971. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data. *American Association of Petroleum Geologist, Bulletin* 55: 1829-1837. Tulsa.
- DILLES, S.J. y HILL, P.A. 1984. Vertical distribution of copper and zinc in coal zones A, B, C and D: Hat Creck, British Columbia. *Economic Geology* 79: 1936-1940. Bowling Green.
- GAY, A.J. 1989. Combustion of Coal: environmental considerations, regulations and controls. *Journal of Coal Quality* 8: 82-88. Bowling Green.
- GLUSKOTER, H.J., RUCH, R.R., MILLER, W.G., CAHILL, R.A., DREHER, G.B. y KUHN, J.K. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution. *Illinois State Geological Survey Circular* 499.

- GOODARZI, F. 1988. Elemental distribution at the Fording Coal Mine British Columbia, Canadá. *Chemical Geology* 68: 129-154. Amsterdam.
- GUMZ, W., KIRSCH, H. y MECKOWSKY, M. 1958. Schlackenkunde: 50-61. Springer Berlin-Gottingen-Heidelberg.
- HELLE, S., CISTERNAS, M.E. y ALFARO, G. 1990a. Características Geoquímicas de los carbones miocénicos entre Angol y Osomo (36°30'-40°30' Lat. S). XI Congreso Geológico Argentino: 196-201. San Juan.
  - \_\_\_\_\_, PALMA, S., CISTERNAS, M.E. y ALFARO, G. 1990b. Boro, Azufre y Palinomorfos como indicadores de paleosalinidad en carbones miocénicos entre Angol y Osorno (36°30'-40°30' Lat. Sur). *Il Simposio Terciario de Chile:* 343-350. Concepción.
- HILL, P.A. 1990. Vertical distribution of elements in Deposit N°1, Hat Creek, British Columbia: a preliminary study. International Journal of Coal Geology 15: 77-111. Amsterdam.
- LEUTWEIN, F. y RÖSLER, J. 1956. Average trace element concentration in coals from German Democratic Republic. Elsevier Publishing Co. (1972), 337 p. New York.
- NICHOLLS, G.D. 1968. *The geochemistry of coal-bearing strata*. En Coal and Coal Bearing Strata: 269-307. Oliver J. Boyd. Edinburgh.
- PICKHARDT, W. 1989. Trace elements in minerals of German bituminois coals. *International Journal of Coal Geology* 14: 137-153. Amsterdam.
- RÖSLER, J. y LANGE, H. 1972. Average trace element concentration in coals from GDR. Geochemical tables. Elsevier Publishing Co., 337 pp. New York.
- SWAINE, D.J. 1971. Boron in coals of the Bowen Basin as an environmental indicator. *Geological Survey Queens*land Report 62: 41-48. Eastwood.
- \_\_\_\_\_1989. Environmental aspects of trace elements in coal. Journal of Coal Quality 8: 67-71. Bowling Green.

Publ. Espec. Nº 3, Paleógeno de América del Sur; 1995