

Elementos Traza y Tierras Raras en el Azufre Rojo de Hellín (Albacete): Interpretación Paleoambiental

/ MATÍAS REOLID (1), ISABEL ABAD (1,*), ANTONIO SELVA (2)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn. 23071, Jaén (España)

(2) Instituto de Estudios Albacetenses 'Don Juan Manuel', Calle de las Monjas sn. 02005, Albacete (España)

INTRODUCCIÓN.

El denominado azufre rojo disfrutó durante la Edad Media de una gran fama en el mundo árabe por sus propiedades místicas relacionadas con la alquimia. El azufre rojo era el principal componente de la piedra filosofal, que convertiría teóricamente los metales en oro. En el año 1154, al-Zuhrī habla de un yacimiento de azufre rojo en la confluencia de los ríos Segura y Mundo, que considera único en el mundo y que se exporta a Irak, Yemen y Siria. El yacimiento mencionado por al-Zuhrī corresponde al paraje conocido actualmente como Las Minas (Hellín, provincia de Albacete), donde hasta hace poco tiempo existían unas minas de azufre.

El azufre es un mineral que, pese a su carácter nativo, presenta cantidades variables de impurezas que le pueden proporcionar color gris, verde o rojo (Mandeville, 2010). En este trabajo se analizan los elementos traza de azufres nativos de color amarillo y rojo obtenidos de las antiguas minas de Hellín, con el objetivo de identificar las impurezas responsables del cambio de coloración. Las observaciones realizadas se enmarcan en el contexto paleoambiental del medio de depósito.

CONTEXTO GEOLÓGICO.

Las muestras estudiadas proceden de Las Minas, pedanía de Hellín localizada en el Sur de Albacete. Fue el yacimiento de azufre nativo más importante del suroeste europeo durante el siglo XIX. Los materiales pertenecen a la Formación Las Minas, constituida por margocalizas con yesos, azufre, nódulos de sílex y, hacia techo, margas diatomíticas. Calvo et al. (1978) interpretaron que durante el Mioceno superior (Vallevisense tardío-Turoliense temprano), la cuenca lacustre de Hellín

fue un área parálisis restringida, ocasionalmente invadida por inundaciones marinas, con episodios ocasionales de anoxia en el fondo.

El yacimiento, asociado a yesos evaporíticos, es estratiforme con texturas macrocristalina, nodular y laminar. El azufre nativo aparece en distintos horizontes estratigráficos a lo largo de más de 200 m de secuencia y la presencia de azufre rojo es realmente escasa.

MÉTODOS.

Las dos muestras estudiadas, correspondientes a azufre rojo y amarillo (Fig. 1), se han analizado por difracción de rayos X (DRX). Además, se ha realizado un análisis geoquímico de elementos minoritarios y tierras raras por ICP-masas de ambas y del contenido en azufre en análisis elemental (EAN).

RESULTADOS.

En el yacimiento estudiado, el azufre se asocia a depósitos evaporíticos de yeso que presentan texturas primarias en agregados seleníticos y yeso laminado y texturas diagenéticas con cristales en bancos carbonatados que cortan las estructuras sedimentarias. Pese a estar asociado a yeso, aragonito, calcita y dolomita, el análisis por DRX de las

variedades amarilla y roja indica que estas muestras son monominerálicas.

El contenido en azufre obtenido por EAN de la variedad amarilla (99,83%) es superior al de la roja (99,71%). A partir del análisis geoquímico por ICP-masas se advierte un enriquecimiento en elementos minoritarios y traza en el azufre rojo respecto al amarillo (Fig. 2). El azufre amarillo sólo presenta valores más altos para Ni, Cu, Sn, La y Ce. Sin embargo, destacan los valores mucho más altos en la variedad roja para el Zn (14,945 vs. 2,567 ppm), Sr (7,655 vs. 0,000 ppm), Pb (4,820 vs. 1,527 ppm) y Mo (0,869 vs. 0,021 ppm). La suma de las tierras raras también es mayor en el azufre rojo (0,463 vs. 0,326 ppm, Fig. 2).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

La precipitación de azufre nativo en cuencas evaporíticas se produce bajo condiciones reductoras y está controlada por el tipo de sales presentes en la solución y su grado de saturación. Sin embargo, habitualmente los medios evaporíticos son ambientes oxidantes, donde el azufre precipita como sulfato. De acuerdo con Calvo y Elizaga (1985) la cuenca de Hellín, durante parte del Mioceno tardío, estuvo constituida por un lago somero ligeramente salino con alta productividad de carbonato y

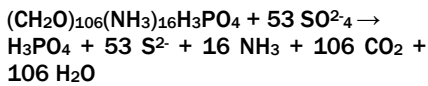


fig. 1. Muestras de azufre nativo de color rojo (izquierda) y amarillo (derecha) de Las Minas de Hellín.

palabras clave: Azufre, Evaporita, Bacteria, Mioceno.

key words: Sulfur, Evaporite, Bacteria, Miocene.

escaso aporte detrítico. Esto lleva aparejado una alta productividad de materia orgánica, cuya degradación en el fondo conllevaría un alto consumo de oxígeno, que junto a una mala circulación de las aguas, derivaría en condiciones euxínicas en el lecho del lago. La materia orgánica, básicamente de origen vegetal, contiene S en cantidades notables, necesario para su ciclo vital. En condiciones euxínicas, la degradación de esta materia orgánica se realiza por medio de bacterias sulfato-reductoras que favorecen la precipitación de azufre (Tribovillard et al. 2006):



En cuencas sedimentarias, resulta volumétricamente significativa la precipitación de azufre nativo bioinducido por la actividad bacteriana (precipitación de tipo biosingénico). Sin embargo, al ser un ambiente evaporítico, el progresivo incremento de la salinidad del agua llega en un determinado momento a exceder los requerimientos ecológicos de las bacterias, cesando de este modo la precipitación de azufre e iniciándose la precipitación de yeso. Un nuevo episodio

de inundación (fluvial o marina) redujo la salinidad y conllevó nuevamente un incremento en la productividad del fitoplancton y la repetición de todo el proceso, siempre que llegasen a darse condiciones reductoras, al menos en la interfase agua-sedimento. La repetición del proceso explica la alternancia de yesos y azufre observada en el afloramiento.

El enriquecimiento en elementos traza y tierras raras que muestra el azufre rojo respecto al amarillo es debido a las mayores concentraciones de estos elementos en la salmuera durante los episodios de crecimiento de la variedad roja. Esto además pudo influir en la velocidad de precipitación del azufre. El Zn y el Pb forman complejos solubles con especies reducidas de S (Huerta-Díaz y Morse, 1992), que a su vez incrementan la movilidad de otros elementos en condiciones euxínicas. Dependiendo de la concentración de H_2S y polisulfuros disueltos se llega a producir la precipitación de azufre nativo que incorpora estos elementos como impurezas. La actividad de bacterias sulfato-reductoras potencia la incorporación de estos elementos. La presencia de Sr, exclusivamente en el azufre rojo, es indicativa de mayor productividad del fitoplancton en las

aguas superficiales del lago que durante la precipitación del azufre amarillo. El aporte de materia orgánica y caparazones calcáreos del plancton al fondo debió ser alto, lo que condujo a una mayor concentración de Sr en la interfase agua-sedimento, donde esta materia orgánica sería degradada por las bacterias sulfato-reductoras. Una mínima parte de este Sr entraría en el azufre nativo.

Por lo tanto, los eventos de inundación con aporte de metales disueltos al lago condujeron a un incremento de la productividad primaria en las aguas más superficiales, que a su vez conllevó mayor acumulación de materia orgánica en el fondo y la instauración de condiciones euxínicas, que favorecieron la formación de azufre. En este proceso, los episodios más acentuados derivaron en una mayor concentración de elementos en la solución, que contaminaron el azufre confiriéndole el color rojo.

AGRADECIMIENTOS.

Trabajo financiado por el proyecto RYC-2009-04316 (Programa Ramón y Cajal), y el grupo de investigación RNM-325.

REFERENCIAS.

- Calvo, J.P., Elizaga, E. (1985): *Sedimentology of a neogene lacustrine system, Cenajo Basin, SE Spain*. 6th European Regional Meeting of Sedimentology Abstracts, pp. 70-73.
- , —, López-Martínez, N., Robles, F., Usera, J. (1978): *El Mioceno superior continental Prebético externo: evolución del Estrecho Norbético*. Bol. Geol. Min., **89**, 407-426.
- Huerta-Díaz, M.A. & Morse, J.W. (1992): *Pyritisation of trace metals in anoxic marine environments*. Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, 2681-2702.
- Mandeville, C.W. (2010): *Sulphur: a ubiquitous and useful tracer in earth and planetary sciences*. Elements, **6**, 75-80.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A. (2006): *Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update*. Geochim. Geol., **232**, 12-32.

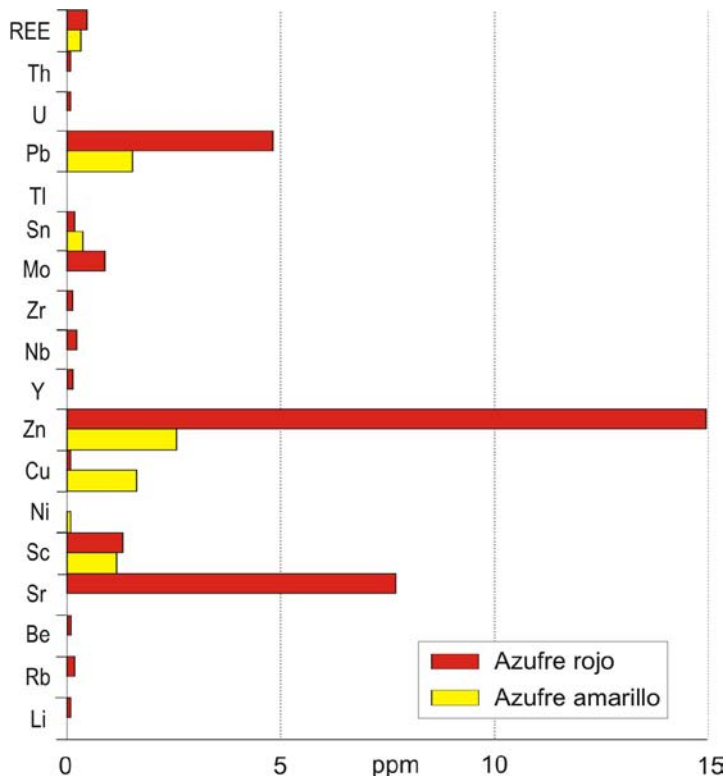


fig 2. Contenido en elementos traza y tierras raras (REE) para el azufre nativo rojo y amarillo.