

# Los Sulfatos de Mina Rica (Pulpí, Almería)

/ÀNGELS CANALS (1\*), ALEXANDER E.S. VAN DRIESSCHE (2,3), FERNANDO PALERO (2,4), JUAN MANUEL GARCÍA-RUIZ (2)

(1) Dpt. Mineralogía, Petrología i Geologia Aplicada. Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Barcelona (España)

(2) Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Granada (España)

(3) ISTerre, Centre National de la Recherche Scientifique–University Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble, (France)

(4) Geocalci, Avenida Carlos III, 13, 1B, Pamplona (España)

## INTRODUCCION

A los pies de la Sierra del Aguilón, en el sector oriental de la Cordillera Bética (SE Península Ibérica) se encuentra la Mina Rica, una mina activa de manera discontinua desde finales del siglo XIX hasta 1970 beneficiando primero el hierro y más tarde el plomo argentífero (Palero et al., 2001). En el año 1999 se descubrió en el interior de la mina una geoda de 11m<sup>3</sup> con las paredes cubiertas de grandes cristales de yeso (Palero et al., 2001; García-Guinea et al., 2002).

El objetivo final de la investigación realizada en la Mina Rica es llegar a deducir el mecanismo de formación de la geoda. A tal fin se ha llevado a cabo una cartografía geológica detallada de las labores mineras, junto con un estudio estructural y petrológico, lo que ha permitido situar la formación del yeso de las geodas en el complejo contexto geológico de la zona (Palero et al., 2015). En este trabajo presentamos los resultados de la geoquímica isotópica de los sulfatos presentes en la mina con el propósito de establecer su relación con la geoda. Para avanzar en la comprensión de la formación de estos cristales únicos hacemos la comparación con el mecanismo propuesto para los cristales gigantes de Naica.

## LAS GEODAS DE MINA RICA

En Mina Rica, además de la gran geoda mencionada (aproximadamente 8 m de largo, 2 m de ancho y 2 m de altura), se han reconocido fragmentos de hasta otras nueve geodas de tamaño similar. Desafortunadamente, las actividades mineras han destruido parcialmente estas geodas, por lo que una descripción detallada de su tamaño y forma es difícil, pero todas presentan una morfología similar en forma de embudo

y miden varios metros de largo. Las geodas están presentes en los tres niveles mineros que se estudiaron en detalle durante la cartografía y la mayoría se localizan en las zonas de borde de tres unidades litológicas, siendo una de ellas la de yesos microcristalinos, donde es posible reconocer colapsos gravitatorios debido a cavidades inducidas por disolución. La gran geoda se localiza en el borde suroeste de la mina, a unos 55m de profundidad, en una zona donde domina un horizonte con carbonato poroso y en parte dedolomitizado. Las paredes de la geoda están cubiertas con cristales de selenita de tamaño homogéneo (~ 0,5 m), solo en el centro se distingue una viga de yeso de ~2 m de largo. En los pocos lugares donde las paredes son visibles aparece un material fino de color verdoso que corresponde a sulfuros (marcasita principalmente) de grano fino con evidencias de oxidación, o bien cintas de cristales de varios centímetros de celestina (Fig. 1). Estos componentes también son visibles en otras geodas, aunque algunas están desprovistas de ellos.

## GEOQUIMICA ISOTÓPICA DE LOS SULFATOS

En la Mina Rica, además de los cristales seleníticos de yeso, yeso microcristalino

y celestina, también se encuentra baritina y anhidrita como fases sulfatadas. Se han analizado un total de 65 muestras encontrándose valores de  $\delta^{34}\text{S}$  que varían entre 17,2 y 21,4 ‰ y  $\delta^{18}\text{O}$  entre 13,7 y 20,2 ‰. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  se hallan entre los del sulfato marino Triásico y Terciario, mientras que buena parte de las  $\delta^{18}\text{O}$  se sitúa fuera de ellos (Claypool et al., 1980) (Fig. 2).

Tanto los yesos microcristalinos como los yesos seleníticos y las baritinas presentan valores isotópicos variables tanto en  $\delta^{34}\text{S}$  como en  $\delta^{18}\text{O}$ . No ocurre lo mismo con los datos de las celestinas, estas con independencia de su situación en la mina, dan valores muy constantes en la  $\delta^{34}\text{S}$  y muy poco variables en  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 2).

Si bien el rango de variación de los yesos seleníticos es similar al de los yesos microcristalinos, estos últimos presentan habitualmente valores más ligeros. En los lugares donde ha sido posible analizar pares de yesos selenítico y microcristalino, ninguno de ellos responde al valor del fraccionamiento esperado para un proceso simple de disolución reprecipitación (Van Driessche et al., 2016). Las diferencias entre las  $\delta^{34}\text{S}$  son siempre mayores que la esperada.



fig. 1. Gran geoda de los cristales de yeso. A) pared con cristales de celestina, B) pared con sulfuros.

**palabras clave:** Yeso, Sulfatos, Cordilleras Béticas, Geoda, Geoquímica Isotópica

**key words:** Gypsum, Sulfates, Betic Chain, Geode, Isotope Geochemistry.

**NAICA vs PULPI**

Si bien la geoda de yeso de Pulpí es un lugar excepcional, geodas con cristales gigantes de yeso han sido reconocidas y estudiadas en otros lugares (García-Ruiz et al., 2008). Hoy sabemos que el crecimiento de los grandes cristales de yeso de Naica responde a un mecanismo de disolución de anhidrita y precipitación de yeso en condiciones muy cercanas al equilibrio (García-Ruiz et al., 2007). Una alimentación continua y constante de sulfato a la solución, a temperaturas próximas a las que se iguala la solubilidad de la anhidrita y el yeso propiciaría la baja nucleación así como el gran crecimiento de los cristales (García-Ruiz et al., 2007). Tanto la composición química e isotópica del agua actual de la mina, la composición isotópica de los yesos que precipitan en la actualidad, así como los datos de las inclusiones fluidas y los isótopos estables de los grandes cristales corroboran dicha hipótesis (García-Ruiz et al., 2007; Krüger et al., 2013; Van Driessche et al., 2016).

Es interesante destacar que si bien los valores isotópicos ( $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) de las anhidritas de Naica son variables, los de los yesos son casi constantes y su valor corresponde al del fraccionamiento esperado entre el sulfato disuelto en el agua actual de Naica y el yeso precipitado en soluciones poco salinas y temperaturas como las del agua actual o las medidas en las inclusiones fluidas. Todo ello está en consonancia con un sistema hidrogeológico que es capaz de homogenizar las distintas fuentes de sulfato (Van Driessche et al., 2016).

Si a la variación en la composición isotópica de los yesos seleníticos en Mina Rica se le añade las bajas temperaturas de homogenización medidas en las inclusiones fluidas ( $T_h=18.8\pm 4.7$ ,  $n=53$ ), muy por debajo de la temperatura de transición anhidrita-yeso ( $\sim 58^\circ\text{C}$ ), resulta difícil invocar el mecanismo de Naica, i.e. disolución de anhidrita y precipitación de yeso, para explicar el origen de las geodas de yeso de Mina Rica. Por ello, en función de los datos de campo, mineralógicos y geoquímicos proponemos un mecanismo de formación alternativo del tipo maduración de Ostwald, ayudado por oscilaciones de temperatura.

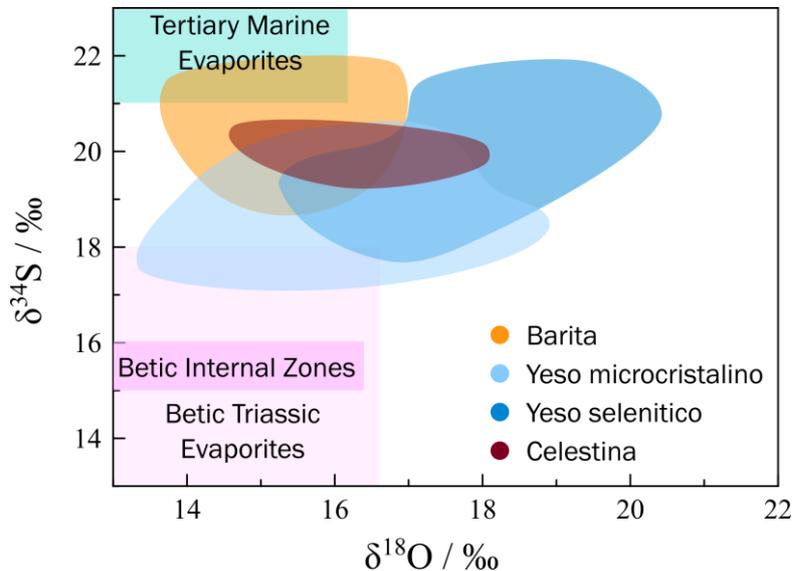


fig. 2. Valores isotópicos de los sulfatos de Mina Rica. Las cajas de referencia para los valores de las evaporitas del Triásico y del Terciario proceden de Ortí et al. (2014) y Playà et al. (2000) respectivamente.

**AGRADECIMIENTOS**

Este estudio ha sido financiado por los proyectos CGL2010-16882 y CGL2016-78971-P (MEC). Agradecemos a Magí Baselga el apoyo logístico durante el trabajo de campo.

**REFERENCIAS**

- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, **28**, 199-260.
- García-Guinea J., Morales S., Delgado A., Recio C., Calaforra J.M. (2002): Formation of gigantic gypsum crystals. *J. Geol. Soc. London*, **159**, 347-350.
- García-Ruiz, J.M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A., Otálora, F. (2007): Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. *Geology*, **35**, 327-330.
- García-Ruiz, J.M., Canals, A., Ayora, C. (2008): Gypsum Megacrystals. *McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology* 154-156.
- Krüger, Y., García-Ruiz, J. M., Canals, À., Martí, D., Frenz, M., Van Driessche, A. E. (2013): Determining gypsum growth temperatures using monophasic fluid inclusions—Application to the giant gypsum crystals of Naica, Mexico. *Geology*, **41**, 119-122.
- Ortí F., Pérez-López A., García-veigas J., Rosell L., Cendón D.I., Pérez-Valera F. (2014): Sulfate isotope compositions ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) and strontium isotopic ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) of Triassic evaporites in the Betic cordillera (SE Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **27**, 79-89.
- Palero, F.J., Gómez, F., Cuesta, J.M. (2001): Pilar de Jaravía. La Geoda Gigante de la Mina Rica. *Bocamina*, **6**, 54-67.
- Palero, F., Canals, A., Van Driessche, A., García-Ruiz, J. M. (2015). Interpretando la Mina Rica (Pulpí, Almería): estructura, mineralogía y geoquímica. *MACLA*, **20**, 113-114.
- Playà, E.; Ortí, F. and Rosell, L. (2000): Marine to non-marine sedimentation in the upper Miocene evaporites of the Eastern Betics, SE Spain: sedimentological and geochemical evidence. *Sediment. Geol.*, **133**, 135-166.
- Van Driessche, A. E. S., Canals, A., Ossorio, M., Reyes, R. C., García-Ruiz, J. M. (2016): Unraveling the Sulfate Sources of (Giant) Gypsum Crystals Using Gypsum Isotope Fractionation Factors. *The Journal of Geology*, **124**, 235-245.