

Jarosita y minerales afines en el depósito epitermal de Palai-Islica (Carboneras, Almería): geoquímica e implicaciones genéticas

S. Morales Ruano¹, F.J. Carrillo Rosúa¹, A.J. Boyce² y A.E. Fallick²

¹ Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Avda Fuentenueva s/n, 18002 Granada. smorales@ugr.es

² Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Reino Unido.

ABSTRACT

Barite and great quantities of Fe±Al sulfates (jarosite, natrojarosite, natroalunite and alunite) together gypsum characterize the latest stages of the Au-Cu, Tertiary volcanic related, epithermal mineralisation of Palai-Islica. The Fe±Al sulfates present at the top of the mineralisation have a complex chemistry: an almost complete Na+K+, an incomplete Fe³⁺-Al³⁺ solid solutions and uncommon substitution vector (Pb_(2-x)S₂(NaK)_(2-x)). The textural relations show an Al→Fe, accompanied for a pH decrease, and a more hypothetical K→Na trends. The S and O isotope study is in accordance with a evolution from warm marine waters (± magmatic input) which precipitate barite after the ore episode to meteoric relatively cool waters. The product of these last waters are gypsum and the Fe±Al sulfates. As show the isotope results, the source of S for this sulfates is the oxidation of sulfides. In addition, a H₂S input from hydrothermal fluids has also been deduced to exist since the great abundance of the sulphates, the scarcity of sulfide oxidation features and the presence of fluid inclusions in gypsum that not homogenize until gypsum dehydration.

Key words: Jarosite, sulfates, gold, epithermal, stable isotopes.

INTRODUCCIÓN

La jarosita es un sulfato hidratado de Fe y K (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) que ha adquirido muy recientemente un gran interés entre la comunidad científica, e incluso entre la opinión pública en general, debido a que ha sido identificado en la superficie del planeta Marte por la sonda de exploración espacial Mars Express. Su presencia es de gran relevancia puesto que para su génesis es imprescindible la intervención del agua y este agua, a su vez, es requisito necesario para el desarrollo de la vida. La jarosita y minerales afines forman un amplio grupo mineral que presenta una gran complejidad química y un contexto genético muy variable (e.g. Dill, 2001). Sin embargo, queda mucho por conocer acerca de la relación existente entre el quimismo de este mineral y las condiciones de formación.

En el presente trabajo se describen las características texturales, químicas e isotópicas de la jarosita y de distintos sulfatos relacionados del depósito epitermal de Au-Cu de Palai-Islica (Almería) y se discute su significado e implicaciones genéticas.

EL DEPÓSITO DE PALAI-ISLICA

El depósito epitermal de Palai-Islica (Carboneras, Almería) encaja en andesitas-dacitas de afinidad calcoalcalina y edad Miocena pertenecientes al cinturón volcánico de Cabo de Gata-Cartagena (Fernández Soler, 1996). En dicho depó-

sito, estrechamente asociado con las rocas volcánicas intensamente alteradas hidrotermalmente, se han caracterizado dos tipos de mineralización de intermedia y de alta sulfuración respectivamente: (a) en forma de venas de cuarzo con sulfuros situada a una cota por debajo de los 70 m.s.n.m. y (b) como silicificación masiva de la roca volcánica localizada por encima de los 70 m.s.n.m.

En las venas de cuarzo con sulfuros, las fases metálicas son abundantes y variadas siendo mucho menos abundantes en la silicificación masiva. En el proceso mineralizador se reconocen tres fases fundamentales, que se suceden en el tiempo: etapa pirítica→etapa de metales base→etapa de sulfatos (Carrillo Rosúa *et al.*, 2003). En relación con esta última fase del proceso mineralizador se han encontrado distintos sulfatos: yeso, barita, sulfatos de Fe±Al (jarosita, natrojarosita, natroalunite) y sulfatos de Al (alunite).

MINERALOGÍA Y QUIMISMO MINERAL DE LOS SULFATOS

El yeso es una fase muy abundante, presentándose como cristales de gran tamaño (hasta centimétricos) rellenando espacios abiertos, formando venillas monominerálicas o sellando las venas de cuarzo con sulfuros. En la silicificación masiva, el yeso, además de formar venas, ocupa los espacios vacíos dejados por la disolución de antiguos fenocristales volcánicos.

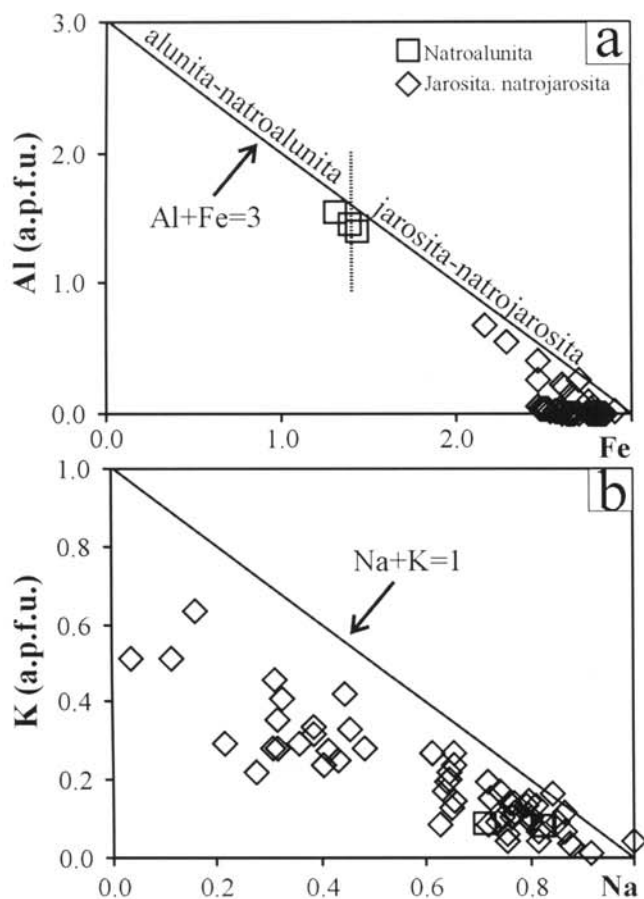


FIGURA 1. Diagramas binarios de jarositas, natrojarosita y natroalunita.

La barita es una fase típica asociada a los sulfuros de metales base de las venas de cuarzo con sulfuros aunque también se encuentra en la silicificación masiva formando microvenillas y pequeñas bolsadas. Su formación ocurriría entre la etapa de metales base y la etapa de sulfatos.

La alunita ($\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se encuentra como pequeños cristales formando venillas cercanas a la superficie del depósito.

Finalmente, los distintos sulfatos de $\text{Fe} \pm \text{Al}$ (natrojarosita, jarosita y natroalunita) se encuentran exclusivamente en la parte superficial del depósito. Estos minerales han sido identificados mediante difracción de rayos X y por microanálisis SEM-EDX. La natrojarosita, jarosita y natroalunita se encuentran formando venas de sulfatos microcristalinos que atraviesan tanto a la silicificación masiva como a la alteración argilítica que la rodea, y también como cristales diseminados y reemplazando antiguos fenocristales volcánicos en la silicificación masiva. En estos dos últimos emplazamientos solo se ha detectado natrojarosita y jarosita con tamaño de grano mayor y en algunos casos desarrollando cristales idiomorfos con un hábito cúbico. Mediante el estudio de SEM se ha podido observar que la natroalunita, y ocasionalmente la jarosita, están recrecidas por la natrojarosita. También se ha puesto de manifiesto que estos sulfatos

presentan un quimismo complejo: Fe (1,33-2,90 a.p.f.u.), Al (0,00-1,53 a.p.f.u.), Na (0,46-0,90 a.p.f.u.), K (0,01-0,57 a.p.f.u.), Pb (0,00-0,10 a.p.f.u.), As (0,00-0,09 a.p.f.u.) y P (0,00-0,07 a.p.f.u.) (calculados a 2 átomos de S+As+P). De estos resultados se deduce que estos sulfatos no son fases puras, sino que presentan composiciones intermedias entre los extremos de las soluciones sólidas: jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), y alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y natroalunita ($\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Uno de los principales vectores de intercambio es el de $\text{Fe}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, observándose que existe una buena correlación inversa entre ambos, un margen de solución sólida bastante limitado y la existencia de dos poblaciones de datos, una correspondientes a natrojarosita- jarosita y otra población correspondientes a la natroalunita (Fig. 1a). Otro vector de intercambio es el de Na^+-K^+ . El Na y K presentan también una buena correlación inversa de tipo 1:1 y cubriendo en este caso un amplio margen de solución sólida (Fig. 1b). También se han encontrado significativos contenidos de Pb (hasta 0,11 a.p.f.u.), que ocupa las mismas posiciones que el Na y K. Puesto que la suma de $\text{Na}+\text{K}(\text{+Pb})$ es frecuentemente inferior a 1 puede indicar la presencia de H_3O^+ (Jambor, 1999), que llegaría en estos sulfatos de Palai-Islica hasta un valor de 0,5 a.p.f.u. Finalmente, As y P presentan aproximadamente una relación directa, siendo la suma de ambos, inversamente proporcional al S y directamente proporcional a la concentración de Pb con una pendiente que oscila entre 0,5 y 1. Esto puede implicar que hay una sustitución acoplada de $x(\text{Na}+\text{K})^+ - x\text{Pb}^{2+}$ (oscilando x entre 2 y 4) que genera la existencia de entre dos y cuatro cargas positivas que son compensadas por la sustitución $4\text{SO}_4^{2-} - ((\text{AsO}_4^{3-})(\text{AsO}_4\text{OH}^{2-}))_2 + ((\text{PO}_4^{3-})(\text{PO}_4\text{OH}^{2-}))_2$. Estos enriquecimientos en As+P+Pb originan una zonación en las imágenes de electrones retrodispersados, en las que se aprecian núcleos de cristales de natrojarosita más brillantes (Fig. 2).

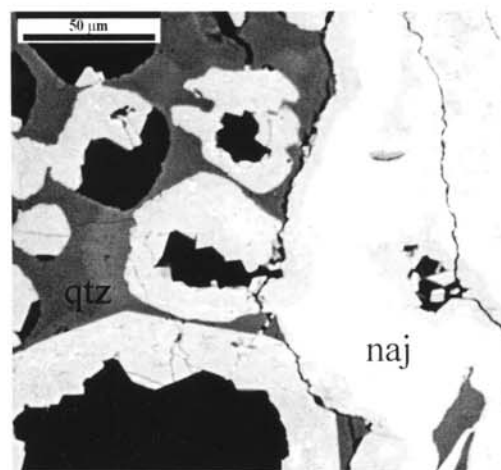


FIGURA 2. Imagen de electrones retrodispersados de cristales de natrojarosita (naj) con núcleos enriquecidos en As, Pb y P intercrecida con cuarzo (qtz).

ISÓTOPOS ESTABLES DE LOS SULFATOS

Los análisis de isótopos de S y de O (Tabla 1) muestran la existencia de tres poblaciones: a) una pequeña población de yeso con valores de $\delta^{34}\text{S}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ (alrededor de -4% y 1% , respectivamente); b) el grueso de los valores de yeso y la totalidad de los valores de jarosita+natrojarosita y natroalunita, con valores de $\delta^{34}\text{S}$ intermedios y relativamente constantes ($4,1-8,7\%$) y muy variables de $\delta^{18}\text{O}$ ($4,2-12,1\%$); c) la barita con valores relativamente constantes y elevados de $\delta^{34}\text{S}$ ($19,3$ y $24,2\%$) y de $\delta^{18}\text{O}$ ($10,2-12,6\%$), notablemente mayores que los del resto de sulfatos y que los sulfuros.

TABLA 1. Resumen del estudio isotópico de sulfatos.

	$\delta^{34}\text{S}$				$\delta^{18}\text{O}$			
	Min	Max	Med	n	Min	Max	Med	n
Barita	19,3	24,2	22,2	8	10,2	12,6	11,6	7
Yeso	-4,0	8,7	4,2	12	1,3	6,4	3,9	10
Jarosita+natrojarosita	4,8	7,7	6,1	6	7,8	7,8		1
Natroalunita	6,2	7,3	6,7	2	6,8	12,1	9,5	2

Así pues, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para el yeso, la jarosita+natrojarosita y la natroalunita son coincidentes con el intervalo encontrado para los sulfuros del depósito de Palai-Islica (entre -8 y 12% , Carrillo Rosúa *et al.*, 2003), aunque si se tienen en cuenta los valores medios y el máximo de frecuencias (6% respecto al 8%) son apreciablemente inferiores los valores de los sulfatos a los valores de los sulfuros. Cabe destacar también que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de yeso y jarosita+natrojarosita presentan una tendencia de disminución con la profundidad. Para la barita hay que reseñar que sus valores $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ están próximos a los del sulfato marino para el Mioceno Medio-Superior ($19-21\%$ y $10-12\%$, respectivamente; Claypool *et al.*, 1980), aunque también es posible obtener sulfatos con similares características isotópicas a partir de SO_2 exsuelto directamente de una fuente magmática a temperaturas de entre $300-400^\circ\text{C}$ para valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{magma}}$ entre 8 y 11% , que son los que presentan las rocas volcánicas de Cabo de Gata (López Ruiz y Wasserman, 1991).

MODELO GENÉTICO Y CONCLUSIONES

En el depósito de Palai-Islica se reconocen dos etapas principales de precipitación de sulfatos: una de la barita y otra para el resto de sulfatos. La formación de la barita está en relación con la formación de los sulfuros de metales base produciéndose en los últimos estadios del proceso mineralizador metálico. En esta etapa los fluidos serían fundamentalmente de naturaleza marina, siendo posible también que estos fluidos fueran alimentados por SO_2 magmático.

La etapa siguiente en la historia del depósito de Palai-Islica sería la de los sulfatos, en la que se formarían yeso jarosita+natrojarosita, natroalunita y alunita por invasión de fluidos meteóricos en el sistema hidrotermal y el consiguiente enfriamiento de éste. Los datos isotópicos de estos minerales indican que éstos tienen un origen supergénico, en los que el sulfato que los constituye proviene de la oxidación de sulfuros por fluidos meteóricos, vía Fe^{3+} y sin la intervención apreciable de O_2 atmosférico (Rye *et al.*, 1992). Sin embargo la ausencia de rasgos de oxidación en los sulfuros del depósito, la existencia de inclusiones fluidas en yeso que no homogeneizan antes de que el mineral se deshidrate ($\sim 110^\circ\text{C}$) y la gran abundancia de estos sulfatos, sobre todo yeso, hace difícil que sea únicamente éste el proceso causante de la génesis de los sulfatos. Por lo tanto y dado su posible compatibilidad con los datos isotópicos, se deduce que conjuntamente a una oxidación limitada de sulfuros, el proceso que proveería de Fe^{3+} a los fluidos para la precipitación de la jarosita, debió de haber un aporte significativo de H_2S de origen hidrotermal que provocaría la acidificación y el calentamiento de los fluidos meteóricos. Las variaciones de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de estos sulfatos estarían producidos por la intervención diferencial de estos procesos de oxidación tanto de sulfuros como de H_2S , así como cambios en el nivel freático. Las razones por la que los minerales del grupo de la jarosita están solo en la parte superficial del depósito puede deberse a que esta zona es donde más accesibilidad hay para el O_2 , lo cual permite la oxidación de Fe^{3+} a Fe^{2+} . De la mineralogía, relaciones texturales y quimismo de los distintos sulfatos de Fe-Al se puede deducir que existió una compleja evolución del quimismo y parámetros como el pH (y posiblemente también la temperatura) de los fluidos que los originaron.

En resumen y simplificando, se puede deducir que primero se formaron los términos más aluminicos que irían evolucionando hacia los más férricos, acompañado todo ello de un descenso del pH (la jarosita requiere un pH más bajo que la alunita, Stoffregen, 1993). Más especulativo resulta una evolución de los términos más potásicos hacia los más sódicos y que los enriquecimientos en As, Pb y P ocurrieron tempranamente dentro de la evolución de los sulfatos. Cabe destacar también que el estudio del quimismo mineral ha puesto de manifiesto un vector de sustitución no descrito en la bibliografía: $\text{PAsPb}_2\text{S}_2(\text{NaK})_2$, que implica dos sustituciones acopladas en las posiciones tetraédricas (S) y de alta coordinación (K, Na) completando así sustituciones en todas las posiciones de los cationes.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por BTE 2001-3308 y 2003-06265 (DGCYT) y RNM131 (Junta de Andalucía). Se agradece a SERRATA RESOURCES S.L. las muestras aportadas.

REFERENCIAS

- Carrillo Rosúa, F.J., Morales Ruano, S., Boyce, A.J. y Fallick A.E. (2003): High and intermediate sulphidation environment in the same hydrothermal deposit: the example of Au-Cu Palai-Islica deposit, Carboneras (Almería). En: *Mineral exploration and sustainable development* (D.G. Eliopoulos *et al.*, Eds.). Millpress, Rotterdam, 445-448.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. y Zak I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27: 43-52.
- Dill, H.G. (2001): The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth-Science Reviews*, 53: 35-93.
- Fernández Soler, J.M. (1996): *El vulcanismo calco-alcalino en el Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar (Almería). Estudio volcanológico y petrológico*. Ed.: Soc. Almeriense Historia Natural, 295 p.
- Jambor, J.L. (1999): Nomenclature of the alunite supergroup. *Canadian Mineralogist*, 37: 132-1341.
- López Ruiz, J. y Wasserman, M.D. (1991): Relación entre la hidratación/desvitrificación y el O18 en las rocas volcánicas neógenas del SE de España. *Estudios Geológicos*, 47: 3-11.
- Rye, R.O., Bethke, P.M. y Wasserman, M.D. (1992): The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Economic Geology*, 87: 225-262.
- Stoffregen, R.E. (1993): Stability relations of jarosite and natroalunite at 100-250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 903-916.