## ACCOPIOS An Iberian Mineralogist Journal ISSN 2171-7788

# V12010





#### **ACOPIOS**

An Iberian Mineralogist Journal Revista Digital de Mineralogía Topográfica Ibérica MTIEDIT ISSN 2171-7788

#### ACOPIOS An Iberian Mineralogist Journal Revista Digital de Mineralogía Topográfica Ibérica

Volumen 1, 2010 ISSN 2171-7788

#### DIRECTOR

J. Alonso Museo de Ciencias Naturales de Álava

#### EDITOR JEFE

C. Menor Centro de Astrobiología (CSIC-INTA)

#### **COMITÉ ASESOR**

J. González del Tánago Universidad Complutense de Madrid C. Curto Museo de Ciencias Naturales de Barcelona H. Cócera Museo de Geología de la Universidad de Valencia J. Viñals Universidad de Barcelona J. Fabre Fabre Minerals

G. García Ingeniero de Minas

EDITA MTIEDIT, Vitoria-Gasteiz, 2010

Versión impresa de su original on line WWW.MTI-ACOPIOS.BLOGSPOT.COM ACOPIOS-2010.PDF

#### Sumario

EDITORIALi-ii
H. CÓCERA, C. MENOR-SALVÁN y R. MUÑOZ-ALVARADO Mineralogía de la concesión San Rafael, Villahermosa del Río, Castellón, España1-51
C. MENOR-SALVÁN Mineralogía de Plomo-Zinc en Madridejos (Toledo)
C. MENOR-SALVÁN y J. GONZÁLEZ DEL TÁNAGO Churchita-Y y Uranocircita de mina "Diéresis" (Sierra Albarrana, Córdoba)
C. MENOR-SALVÁN Laurionita y otros cloruros de plomo de la Sierra de Cartagena (Murcia)
C. MENOR-SALVÁN Hidroxicarbonatos de cobre y zinc del filón "La Cruz" Linares (Jaén)
R. JIMÉNEZ, R.P. LOZANO y R. GONZÁLEZ Recorridos mineralógicos por la sierra de Madrid. El embalse de El Atazar (I)
C. MENOR-SALVÁN, I. CARRASCO y G. GARCÍA Los minerales del grupo de la Calcosina en la mina "Las Cruces". Gerena (Sevilla)

En este mes de diciembre de 2010 cerramos el primer volumen de la revista digital "Acopios". Es momento de hacer balance de una pequeña aventura que iniciamos con la presentación oficial de la revista, en marzo de este año. Y es oportuno, además, en un tiempo de debate acerca de las nuevas formas de distribución y acceso a la cultura que nos ha brindado la tecnología; nuevas formas a las que la tradición, la tristemente llamada "industria cultural" y los portadores de los estandartes de la producción artística y cultural miran con recelo. Nosotros, como amantes de la Ciencia en general y de la Mineralogía en particular, tenemos la suerte de formar parte de una minoría que puede mirar las ventajas que la tecnología pone a nuestro alcance como un regalo en forma de un gran canal de distribución y comunicación gratuito. Esta ha sido una de las motivaciones para crear Acopios: crear una nueva vía accesible, sin barreras, acorde con los tiempos en que vivimos y que tenga el máximo poder de difusión posible. Nuestro objetivo no es la permanencia, no es la acumulación de ejemplares en viejas estanterías. Es la transmisión, no la fijación, y esta es la tendencia actual de los medios de comunicación de resultados y divulgación en Ciencia. La tecnología nos permite ser al mismo tiempo autores, editores y nuestros propios distribuidores. Incluso, si somos capaces de generar una publicación electrónica al mismo tiempo atractiva en diseño y amigable con la impresión en papel, el acceso a impresoras domésticas capaces de realizar una impresión de alta calidad permitirá que quien quiera pueda tener la revista completa en su biblioteca. En efecto, al cierre de este primer volumen, la estadística de descargas se cuenta en miles y el número de impresiones en papel en cientos, un nivel de distribución, tanto en volumen como en tiempo, nunca imaginado para una revista de temática tan restringida y en lengua española.

La otra motivación surgió con la desaparición de nuestra querida revista Bocamina. Algunas personas vimos la necesidad de llenar en parte el vacío que dejaba Bocamina creando una revista que recogiera el testigo de aquella en mineralogía descriptiva, en la taxonomía mineral de los yacimientos peninsulares. La mayor parte de los coleccionistas y aficionados se limitan a recoger minerales y como mucho fotografiarlos. Algunos son grandes conocedores de la historia y argueología de los yacimientos, pero hemos visto que los conocimientos reales de mineralogía y temas afines son muy escasos en general. Necesitamos canales donde se pueda ir mas allá y en el que las personas con capacidad o interés para ello puedan generar "opinión mineralógica", tanto para contribuir al rigor de las colecciones privadas como para dignificar la actividad del aficionado a la mineralogía, demostrando que tiene mucho que decir en el ámbito de la divulgación de las Ciencias de la Tierra y el patrimonio natural de la Península Ibérica. Así pues, Acopios nace no como una revista científica, sino como un medio de divulgación para el aficionado y el público interesado en general. Pero, dado que en la revista se pretende presentar producción científica de primera mano en forma de descripciones mineralógicas y de yacimientos, análisis de minerales y divulgación en mineralogía general, creemos que puede constituir un puente entre las personas que practican la Ciencia a nivel profesional, las que lo hacen como aficionados y el público.

Con estas ideas en mente, nos planteamos que Acopios cubra las temáticas de descripción mineralógica de yacimientos de la Península Ibérica (entendida en sentido geográfico, sin fronteras nacionales o políticas), descripción de hallazgos de nuevas especies en la Península y divulgación en Mineralogía y campos afines en general. El objetivo no es que la revista sea un álbum de imágenes de ejemplares bellos y fotografías impecables, primando el contenido y el rigor a la estética, de modo que algún día podamos conseguir el ideal de completar el catálogo de especies mineralógicas peninsulares.

Acopios se enfrenta a partir de ahora a varias amenazas. La principal amenaza es que su supervivencia descansa sobre los hombros de únicamente dos personas. En un momento en el que la Ciencia en España atraviesa momentos difíciles, tanto económicamente como por el desprecio público y la falta de comprensión de los políticos hacia las actividades científicas, las posibilidades de que el "alma" de la revista pueda seguir dedicando tiempo y recursos a ella disminuyen peligrosamente. El escaso feedback recibido por parte de los lectores, a pesar del optimismo generado por el número de descargas, muestra que los trabajos presentados se sitúan en una peligrosa frontera: no son de interés primario para los científicos profesionales, entrando en la zona de la "divulgación científica", un área en la que aún hay mucho que hacer en lengua española. Por el contrario, el aficionado medio, interesado generalmente en la estética mineral y el mero coleccionismo, ve los artículos "demasiado científicos". Pocas personas tanto en un lado y el otro disponen de la sensibilidad y tiempo necesario para situarse en esta interfase y trabajar en la generación de nuevos contenidos y trabajos que aseguren la supervivencia y maduración de esta iniciativa. A esta escasez hay que sumar el hecho de que Acopios choca contra el recelo a un medio de publicación no tradicional, al recelo tradicional que genera cualquier persona que intenta trabajar en algo, a la que se suele criticar más que ayudar y al hecho de que publicar en Acopios no tiene beneficio económico ni curricular (esto al menos de momento o según se mire). Pero lo peor es que se mezcla y confunde con el enorme ruido generado en la red por la infinidad de blogs, foros y otros esfuerzos dispersos personales, que confiere a las publicaciones en red un halo de falta de rigor y solidez.

¿Qué nos motiva entonces para seguir adelante? Meramente, el amor por las Ciencias en general y por la Mineralogía en particular. La fascinación, no solo por la belleza estética de los minerales, sino por su belleza interna, su estructura, sus secretos, su historia natural. Esta fascinación se une al hecho de que tener un espécimen mineral guardado en un cajón, ya sea de un museo o de una casa particular, es algo que no tiene valor en sí mismo por muchos euros o dólares que alguien pretenda obtener por ellos, sino que hay que dotarlo de un valor añadido en forma de cultura, su verdadero valor. El verdadero valor de un ejemplar mineral es que posibilite generar contenidos y comunicar a muchas personas. Y en este aspecto, los ejemplares más humildes, los micromounts todavía tan denostados en España, son los que más valor tienen. Esto es lo que nos motiva a abrir el segundo volumen de la revista Acopios, con la esperanza de poder ir abriendo los cajones. Aunque nuestro currículum no engorde con ello.

> César Menor Salván Editor Jefe 31 de diciembre de 2010

### Mineralogía de la concesión San Rafael, Villahermosa del Río, Castellón, España

Honorio CÓCERA<sup>(1, 2)</sup>, César MENOR-SALVÁN<sup>(3)</sup>y Rafael MUÑOZ-ALVARADO<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Museo de Geología de la Universitat de Valencia. Doctor Moliner, 50 E-46100 Burjassot (Spain) E-mail: <u>holocapa@postal.uv.es</u>

<sup>(2)</sup> Museo de Ciencias Naturales de Álava. Siervas de Jesús, 24 E-01001 Vitoria-Gasteiz (Spain) E-mail: <u>mcna@alava.net</u>

<sup>(3)</sup> Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

#### RESUMEN

Las minas "Cueva de la Guerra Antigua" y "La Amorosa" se enclavan dentro de la concesión San Rafael situada en el término municipal de Villahermosa del Río, Castellón. Estas minas muestran una paragénesis compleja de Cu-Zn-Pb-Sb-As-S, dominando la presencia de carbonatos, arseniatos y antimoniatos de cobre procedentes de la alteración oxidativa de la tennantita y la enargita, y su interacción con el medio que la rodea. El presente trabajo pretende hacer una revisión de los minerales presentes y dar a conocer los últimos hallazgos realizados en esta localidad, entre ellos la yakhontovita, theisita, claraíta, attikaita, strashimirita y rruffita que hasta el momento aún no habían sido descritos en España.

#### INTRODUCCIÓN

La concesión San Rafael se encuentra al sur de la población de Villahermosa del Río, Castellón (Fig. 1), en ella se enclavan la mina "Cueva de la Guerra Antigua" y la mina "La Amorosa". Los primeros registros de estas minas datan de mitad del siglo XIX, en sus comienzos fueron explotadas por la compañía Nuevo Potosí (Cabanillas, 1846) para el beneficio de cobre.

La mina "Cueva de la Guerra Antigua" se sitúa al oeste del Río del Carbón, junto al cruce que asciende hasta la población de Villahermosa, a unos pocos metros antes de llegar a dicha población y nada más rebasar la primera curva. La mina está formada por una serie de galerías (Fig. 2) abiertas a ambos lados de una gran grieta de origen tectónico (Fig. 3), que ha sido afectada por procesos cársticos presentando coladas de aragonito. Accediendo por esta grieta se llega a dichas galerías, generalmente de poca longitud y accesibles casi en su totalidad, en dónde afloran pequeños filones de tennantita. La explotación aprovechó igualmente algunas cavidades de origen natural.



Figura 1: Villahermosa del Río, Castellón (Fot. R. Muñoz, 2003).



Figura 2: Interior en mina Cueva de la Guerra Antigua (Fot. R. Muñoz, 2003).



Figura 3: Falla en la que se encuentra la mina Cueva de la Guerra Antigua (Fot. R. Muñoz, 2003).

La mina "La Amorosa" se sitúa justo enfrente de la anterior (Fig. 4), desde donde son visibles sus trabajos, pero al lado este del Río del Carbón, junto a un puente de nueva construcción que cruza este río. El acceso a ella se realiza a través de una galería secundaría que se encuentra a media montaña. Las galerías tienen algo más de desarrollo que la anterior y presenta dos pequeñas cámaras (Fig. 5). Ambas explotaciones carecen de escombreras.



Figura 4: Vista de una de las galerías de mina La Amorosa comunicando con el exterior (Fot. R. Muñoz, 2003).

La mineralización es similar en ambas minas, es de tipo filoníana y esta encajada en dolomitas del mulschelkalk superior, triásico medio, muy fracturadas y fuertemente tectonizadas, de color gris oscuras, negras, con alguna pequeña intercalación margosa, generalmente con aspecto tableado en capas de escasos centímetros, aunque en otras ocasiones lo hace en potentes bancos de hasta 1 metro. Su espesor aproximado es de unos 70 metros. El mineral principal que fue objeto de la explotación y que se presenta mayoritariamente es la tennantita. Esta aparece en forma de masas, filoncillos y venas

concordantes con la estratificación, el grosor varia desde varios centímetros a unos pocos milímetros, acompañada minoritariamente por calcopirita. En la mina "La Amorosa", también apareció una pequeña zona en la que la enargita se encuentra abundantemente junto con calcopirita.

El yacimiento se ha formado por procesos de reemplazamiento en los que la dolomita es sustituida por la mineralización de cobre. La dolomita se forma por procesos postsedimentarios a partir de calizas, estas al entrar en contacto con fluidos ricos en magnesio se produce la dolomitización por la cual parte del calcio de las calizas es sustituido por magnesio; la dolomita resultante es más densa y su estructura cristalina es más compacta, esto implica una disminución del volumen y un aumento de la porosidad de la roca. El aumento de la porosidad favorece la entrada de los fluidos favorece su inclusión en la roca al ser esta de carácter básico, produciéndose el depósito de la mineralización y la sustitución de la dolomita. El depósito es posterior al proceso diagenético de la dolomitización, prueba de ello es la presencia en la mina "La Amorosa", de cristales de tennantita idiomorfos que se han formado sobre grietas tapizadas de cristales de dolomita formados durante la dolomitización. Otra prueba es la presencia de relictos de la roca encajante, incluida en las masas de los sulfuros y sulfoarseniuros.

La oxidación de estos sulfuros y sulfuarseniuros, y la posterior lixiviación y depósito de sus elementos constituyentes, ha generado una amplia variedad de minerales secundarios. La *Tabla 1* recoge un resumen de las especies minerales encontradas hasta el momento así como su distribución.



Figura 5: Interior de mina La Amorosa (Fot. R. Muñoz, 2003).

Especie	Cueva de la Guerra Antigua	La Amorosa
Aragonito	Х	Х
Atacamita	-	Х
Attikaita	-	Х
Azurita	Х	Х
Bindheimita	-	Х
Calcita	Х	Х
Calcopirita	Х	Х
Calcosina	Х	Х
Chenevixita	Х	Х
Cinabrio	Х	Х
Claraíta	-	Х
Clinoatacamita	Х	Х
Cobre	Х	Х
Conicalcocita	Х	Х
Crisocola	Х	Х
Cuarzo	Х	Х
Cuprita	Х	Х
Dolomita	Х	Х
Enargita	-	Х
Galena	-	Х
Liroconita	-	Х
Malaquita	Х	Х
Mimetita	-	Х
Mixita	-	Х
Parnauita	-	Х
Partzita	-	Х
Óxidos de Mn	Х	Х
Richelsdorfita	-	Х
Romeíta	-	Х
Rruffita	Х	Х
Rosiaíta	-	Х
Strashimirita	Х	Х
Tennantita	Х	Х
Tenorita	Х	-
Theisita	-	Х
Tirolita	Х	Х
Yakhontovita	-	Х
Yeso	-	Х
Zincolivenita	Х	Χ

Tabla 1

Tabla 1: Especies encontradas hasta el momento.

También aparecen mineralizaciones semejantes a esta de tennantita encajada en dolomitas del mulschelkalk, en las poblaciones de Bejís, Castellnovo y Vall de Almoacid, pero hasta el momento han sido poco estudiadas.



Figura 6: **A**: Vista de la falla desde la mina La Amorosa (Foto R. Muñoz 2003); **B**: Acceso a la mina La Amorosa (Foto H. Cócera); **C**: Picando en el filón (Foto R. Muñoz 2003); **D**: Extrayendo ejemplares (Foto H. Cócera, 2003); **E**: Mineralización en el interior de la mina Cueva de la Guerra Antigua (Foto R. Muñoz 2003); **F**: Geoda de conicalcocita en el interior de mina la Amorosa (Foto R. Muñoz 2003)

#### **MINERALES**

#### Aragonito

Aparece como diminutos cristales prismáticos blancos, tapizando pequeñas superficies o como agregados de cristales divergentes, formando pequeñas erizos (Fig. 7), acompañando normalmente a azurita, conicalcocita y zincolivenita. En la mina "Cueva de la Guerra Antigua" también se presenta como coladas de origen kárstico tapizando las paredes de la enorme grieta que conduce a las galerías.



Figura 7: Aragonito, zincolivenita y azurita. Mina de la Cueva de la Guerra Antigua. 10 x 8 cm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera)

#### Atacamita

La atacamita (Fig. 8) es un hidroxicloruro de cobre,  $Cu_2(OH)_3Cl$ , que cristaliza en el sistema rómbico, y es polimorfo de la clinoatacamita, paratacamita y botallackita. Fue encontrado por primera vez en la provincia de Atacama, Chile, de donde recibe su nombre. Se origina como producto de alteración en zonas de oxidación de depósitos de cobre en ambientes áridos.

En España la atacamita ha sido citada en poco más de una decena de localidades, destacando por su belleza los procedentes de dos localidades de la provincia de Almería, los ejemplares provenientes del barranco del Jaroso, en las escombreras de una mina que podría corresponder con la antigua mina "La Estrella", aunque dado el enorme número de minas de la zona y la confusión de las labores es difícil saberlo con seguridad; la otra localidad a destacar son las minas "San José" y "Sol", situadas en el cerro de Los Guardias, Rodalquilar, Almería. En la mina "San José" aparece como cristales de hábito alargado, con {010} como figura principal, acompañada por {110} y {120}. Los cristales están terminados por dos caras de {011}, son de color verde intenso y con frecuencia transparentes. En la mina "Sol" también aparece como cristales prismáticos, ocasionalmente alterados total o parcialmente alterados a malaquita, raramente pueden aparecer asociados a boleita.

En la Comunidad Valenciana se ha encontrado también formando costras e impregnaciones pulverulentas, de color verde sucio, sobre areniscas rojizas en la mina "José", situada en el paraje de la "Solana de la Majadita", en el término municipal de Chovar, Castellón (Casanova et al., 2002).



Figura 8: Microcristales de atacamita. Fotografía SEM. Foto: C. Menor.

En Villahermosa ha sido encontrada en la mina "La Amorosa". Su identificación ha sido realizada mediante SEM-EDS (Fig. 8). Aparece como costras y más raramente microcristales pseudos-octaédricos de apenas unas décimas de milímetro, como combinación de {011} y {110}, recubriendo masas de tennantita, justo en el contacto de la tennantita con la roca dolomítica encajante, acompañada de diminutos cristales de yeso.

#### Attikaita

Este rarísimo arseniato de formula  $Ca_3Cu_2Al_2(AsO_4)_4(OH)_4\cdot 2H_2O$ , identificado en 2006, solo se ha descrito hasta la fecha en la mina "Christiana", del famoso distrito de Laurion en Grecia (Chukanov et al., 2007), apareciendo en tapices, botroides y esferulas de agregados de cristales aciculares submicroscópicos.

En la mina "La Amorosa" se han observado pequeñas esférulas y botroides de color blanco verdoso formados por cristales aciculares (Fig. 9) cuya composición parece coincidir con la de este mineral. Sin embargo, dada la pequeña cantidad y tamaño presentes, no se ha realizado la confirmación por técnicas alternativas.



Figura 9: Attikaita y calcita sobre conicalcocita. Mina La Amorosa. Colección C. Menor (Foto C. Menor).

#### Azurita

La azurita es muy abundante en ambas minas, donde forma tapices de cristales milimétricos de un color azul intenso sobre grietas de la dolomita o geodas sobre la tennantita y la enargita (Figs. 10, 11 y 12). Aparece acompañando a la práctica totalidad de los minerales presentes, la azurita es uno de los primeros minerales en formarse sobre los que posteriormente cristalizan el resto; es muy abundante la asociación de azurita, tirolita, conicalcocita y zincolivenita que forman bellas combinaciones; también es común, aunque menos abundante, la asociación azurita-theisita cuando el sulfuro a partir del que se ha formado es la enargita.

#### Bindheimita

La bindheimita es un mineral relativamente común en yacimientos de sulfosales de plomo y antimonio. Tiene como formula general  $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$  y cristaliza en el sistema cúbico. Forma parte del grupo de la estibiconita y es el análogo de plomo de este. Frecuentemente aparece pseudomorfizando otros minerales de plomo y antimonio, reemplazándolos en forma de masas criptocristalinas o también como costras.

En la Comunidad Valenciana también se ha encontrado en las minas de Campoy, en la población de Vall D'Uxo, Castellón, donde se presenta como masas terrosas de color amarillo junto con cerusita y asociada a mimetita y malaquita.

Se encuentra en Villahermosa de forma escasa en la mina "La Amorosa". La determinación se ha llevado a cabo mediante microscopia electrónica SEM-EDS. Se presenta en forma de costras pulverulentas de color amarillo a amarillo-naranja, acompañando a galena y junto a enargita.



Figura 10: Azurita sobre malaquita. Mina de la Cueva de la Guerra Antigua. 4,5x3 cm. Colección H. Cócera. (Foto H. Cócera).



Figura 11: Azurita y zincolivenita. Mina de la Cueva de la Guerra antigua. 6 x 4 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera)



Figura 12: **A**: Azurita y zincolivenita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. 3 x 2 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera); **B**: Azurita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. 5 x 4 cm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera); **C**: Azurita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. 11 x 6 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera); **D**: Azurita y zincolivenita. Mina Cueva de la Guerra antigua. 5 x 4 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera); **E**: Azurita sobre calcita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. 5 x 5 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera); **F**: Azurita sobre malaquita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. 6 x 5 cm. Colección H. Cócera).

#### Calcita

Se presenta, bien como recubrimientos y costras tapizando diferentes superficies, o como cristales romboédricos, ocasionalmente muy agudos, de color blanco. No se observan tinciones de los cristales; se encuentra acompañando a la dolomita y en ocasiones la azurita cristaliza sobre ellos, dando bellas cristalizaciones. También aparece como grandes masas espáticas, blancas, opacas, de hasta 15 cm ocupando huecos en la mineralización (Fig. 13).



Figura 13: Calcita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Cristal de 2 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

#### Calcopirita

Presente en todo el yacimiento, aparece diseminada en pequeña cantidad como venillas o enrejados incluidos en tennantita o en enargita.

#### Calcosina

Ochando et al. (1997) cita la presencia de calcosina como trazas en la tennantita. Nosotros también hemos podido constatar su presencia como pequeños gránulos microscópicos incluidos en la enargita.

#### Chenevixita

Aparece como producto de la descomposición de la tennantita, como masas pulvurentas de color verde claro a verde-amarillento, pseudomorfizando los cristales de tennantita. Sobre ella crecen cristales de azurita, zincolivenita y tirolita.

#### Cinabrio

Es relativamente frecuente en forma de granos de tamaño microscópio incluidos en enargita y en el contacto entre esta y la dolomita. Es observable de visu, ocasionalmente, en forma pulverulenta, pero siempre en pequeñas cantidades.

#### Claraíta

La claraíta es un raro carbonato de zinc y cobre,  $(Cu,Zn)_3(CO_3)(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$ . Encontrado por primera vez en la mina "Clara", Oberwolfach, Schwarzwald, Alemania, de donde recibe su nombre; ha sido encontrada en unas pocas localidades en todo el mundo, siendo esta la primera cita para España.



Figura 14: Claraíta y tirolita. Mina La Amorosa. Encuadre 5 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).



Figura 15: **A**: Claraíta. Mina La Amorosa. Encuadre 3 mm. Colección R. Muñoz (Foto H.Cócera); **B**: Claraíta y Richelsfordita. Mina La Amorosa. Encuadre 9 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figuras 16 y 17: Claraíta y tirolita ocupando huecos dejados por la alteración de la tennantita. Mina La Amorosa. Encuadre 10 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

En Villahermosa la claraíta aparece en la mina "La Amorosa". Su identificación se ha llevado a cabo mediante SEM-EDS y DRX. Todas las muestras analizadas indican la presencia de una pequeña cantidad de arsénico y azufre en la composición, pero los datos de difracción de rayos X indican, sin ninguna duda, que se trata de una fase consistente con la claraíta.



Figura 18: Claraíta, cristales tabúlales. Encuadre 0.5x0.75 mm. Colección R. Muñoz, foto H. Cócera.

Se presenta de dos formas diferentes, la primera como cristales tabulares transparentes de color azul muy delgados y habito rectangular, tapizando pequeñas geodas que generalmente no pasan de uno o dos milímetros; la segunda, más común y bastante abundante, se presenta como costras o masas de aspecto pulvurento de color azul celeste, como recubrimientos sobre otros minerales o rellenando junto a tirolita los huecos en la dolomita dejados por la alteración de cristales de enargita. Aparece asociada a enargita, richelsorfita, partzita, theisita, conicalcocita, parnauita y azurita (Figs. 14, 15, 16, 17 y 18)



Figura 19: Clinoatacamita. Mina La Amorosa. Encuadre 4 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera)



Figura 20: Clinoatacamita. Mina La Amorosa. Encuadre 5 mm. Colección H. Cócera. (Foto H. Cócera).

#### Clinoatacamita

Casanova et al. (2002) cita la presencia de paratacamita. Esta se ha redefinido recientemente (Braithwaite et al., 2004), de tal forma que la mayoría de los ejemplares identificados anteriormente por difracción de rayos X como pertenecientes a paratacamita deben considerarse como clinoatacamita, ya que el patrón oficial de referencia utilizado para esta técnica correspondía realmente al de la clinoatacamita, y el ejemplar "tipo" era realmente una mezcla de dos especies. Por lo que estos ejemplares deben ser etiquetados más correctamente como clinoatacamita.

La clinoatacamita, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl (monoclínico), es polimorfo de la atacamita (ortorrómbica) también presente en este yacimiento. Aparece también en el yacimiento de cobre y cobalto de "Cerro Minado", Huercal-Overa, Almería; como pseudomorfosis completa o parcial de cristales de azurita, de color verde relativamente claro, brilló céreo, y traslúcida. (Viñals et al. 2004). En villahermosa aparece en ambas minas, como costras de color verde oscuro constituidas por pequeños grupos de microcristales aciculares (Casanova et al., 2002). En la mina "La Amorosa "aparece como costras recubriendo la dolomita o como cristales tabulares agrupados formando rosetas en abanico, de color verde oscuro, asociada a yeso, zincolivenita, yakhontovita, conicalcocita y tirolita (Figs. 19 y 20)

#### Cobre

El cobre es el único elemento nativo presente en el yacimiento. Aparece en ambas minas como filamentos dendríticos, pudiendo llegar a alcanzar unos pocos centímetros de longitud. En la mina "Cueva de la Guerra Antigua" el cobre aparece asociado a una zona calcárea, ocupando grietas o pequeñas geodas en la caliza, estando parcialmente o totalmente alterado a cuprita y malaquita, o incluido en cristales de calcita. Su formación es debida a que el entorno calizo proporciona un ambiente reductor, el ión  $Cu^{2+}$  producido en la oxidación de los sulfuros primarios es reducido al entrar en contacto con los carbonatos, dando lugar a la formación de cobre nativo. En la mina "La Amorosa" el cobre ha sido encontrado en pequeña cantidad, en un filón de calcita espática sobre tennantita, en la parte exterior, en contacto con la dolomita (Bartol, J.M., 2010).

#### Conicalcocita

La conicalcocita es una arseniato de cobre y calcio, de formula CaCu(AsO<sub>4</sub>)(OH) (rómbico). Es un producto de alteración típico de minerales primarios arsenicales, que se encuentra ampliamente distribuido. En la Comunidad Valenciana ha sido citado también en la mina "Santa Gertrudis", en Pavías, como agregados esféricos verdes y tamaño milimétrico asociada a azurita y asbolana. También en la cantera situada en el paraje de La Corraliza en Vall D'Uxo, como costras de color verde asociada a malaquita y cornwallita (Casanova et al., 2002). En Villahermosa se presenta como costras globulares o pequeñas esferas aisladas, de color verde vivo translúcido, acompañando o recubriendo principalmente a azurita, zincolivenita y tirolita (Fig. 21).

#### Crisocola

Aparece abundantemente en todo el yacimiento, acompañando a la azurita, tirolita y zincolivenita o recubriéndolos. En la mina "La Amorosa" ha sido uno de los últimos minerales en formarse, como una capa muy fina, sobre otros minerales (Figs 22 y 23), llegando incluso a sustituirlos totalmente.



Figura 21: Conicalcocita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Ancho 4 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera)



Figura 22: Crisocola. Mina La Amorosa. 5 x 5 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 23: Crisocola. Mina La Amorosa. 5 x 4 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 24: Cuarzo. Mina La Amorosa. Grupo de 1 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera)

#### Cuarzo

Aparece como diminutos cristales bipiramidales con algo de desarrollo del prisma hexagonal (Fig. 24), incoloros, de transparentes a translucidos, en las grietas acompañando a los cristales de dolomita. Excepcionalmente se ha encontrado un ejemplar que alcanza los 5 cm de longitud por 3 cm de anchura en la mina "Cueva de la Guerra Antigua". De aspecto lechoso. La ausencia de inclusiones y tintes indican una génesis anterior a la mineralización metálica, formándose durante los procesos de dolomitización.

#### Cuprita

Presente en ambas minas, aparece principalmente pseudomorfizando filamentos de cobre dendrítico. Siempre presenta una capa de malaquita superficial debido a la carbonatación, pudiendo llegar a sustituirla completamente.

#### Dolomita

La dolomita es la principal componente de la roca encajante. Aparecen también pequeños cristales, romboédricos o como cristales en silla de montar, de color blanco a marrón, con un tamaño medio de unos pocos milímetros, tapizando grietas o cavidades producidas durante los procesos diagenéticos, acompañada de cuarzo y calcita. Posteriormente estas grietas han permitido la circulación de los fluidos y la precipitación de los diferentes secundarios.

#### Enargita

La enargita, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> (ortorrómbico), se ha encontrado únicamente en la mina "La Amorosa". Se presenta en pequeños filones que no sobrepasan el centímetro de grosor,

formados por un entramado de cristales tabulares a prismáticos, de color negro, con reflejos metálicos y con una marcada exfoliación perfecta según {101}, lo que la hace fácilmente distinguible de la tennantita. Se encuentra acompañada minoritariamente por venillas de calcopirita, galena y gránulos microscópicos de calcosina y cinabrio. Presenta zonados heterogéneos de antimonio en su composición, dando lugar, en las zonas donde esta se encuentra alterada, a una rica paragénesis de antimoniatos (Fig. 25).



Figura 25: Cristal de enargita completamente alterado. Mina La Amorosa. Encuadre 12 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).



Figura 26: Galena. Cristal de 3 mm junto con clinoatacamita. Mina La Amorosa (Colección y foto H. Cócera)

#### Galena

A pesar de la abundancia de este mineral y la presencia de plomo en la paragénesis secundaria, hasta este momento no había sido localizada en estas minas debido a su escasez y pequeño tamaño, aunque en las poblaciones cercanas de Cedramán y Puerto Mingalvo si que existen yacimientos en los que la galena fuera la principal mena explotada.



Figura 27: Cristales de galena incluidos en dolomita. Mina La Amorosa. Encuadre 5 mm (Fotografía y colección H. Cócera).



Figuras 28 y 29: Galena junto con bindheimita. Mina La Amorosa. Encuadre 10 mm (Colección y foto H. Cócera).

La galena se ha localizado en la mina "La Amorosa". Se presenta en masas espáticas de color gris acero que no suelen pasar de varios milímetros de tamaño incluidas en enargita masiva con diferentes grados de oxidación-alteración (Figs. 26, 27, 28 y 29). La galena aparece poco alterada ya que es mucho más resistente a la oxidación que los otros sulfuros de cobre. También se presenta como cristales idiomorfos sobre dolomita, como combinación del cubo con el octaedro, que no sobrepasan los 3 mm, recubiertos por cristales de clinoatacamita.

#### Liroconita

La liroconita es un rarísimo arseniato hidratado de cobre y aluminio,  $Cu_2Al(AsO_4)(OH)_4 4H_2O$ , que cristaliza en el sistema monoclínico. Es un mineral secundario que se forma en la zona de oxidación de yacimientos de cobre.



Figuras 30 y 31: Liroconita. Izquierda: cristales de 0,1 mm. Derecha: grupo de cristales de 1 mm (Colección y foto H. Cócera).



Figura 32: Liroconita. Encuadre 1,2 mm. Mina La Amorosa. Colección H. Cócera. (Foto H. Cócera).

Fue identificado primeramente en las minas de cobre y estaño de Devon y Cornwall, Inglaterra; la localidad tipo es Wheal Gorland en St Day, Cornwall, donde han aparecido los mayores y mejores cristales conocidos hasta el momento.



Figura 33: Liroconita sobre crisocola y strashimirita. Mina La Amorosa. Encuadre 3 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).

En España ha sido ciada la presencia de liroconita en la mina "Valle", en el término de Salamón, León (Fadón, O., 2001). En Villahermosa del Río, la liroconita, ha sido encontrada en la mina "La Amorosa". La determinación ha sido realizada mediante SEM-EDS. Aparece como agrupaciones milimetricas de diminutos cristales algo distorsionados de color azul celeste. Los cristales están formados por combinación de los prismas {011} y {110} estriados a lo largo del eje a. Aparece acompañada de enargita, azurita y crisocola y strashimirita (Figs. 30, 31, 32, 33 y 34).



Figuras 34 y 35: Izquierda: Liroconita sobre crisocola, strashimirita y enargita. Mina La Amorosa. Encuadre 7 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera); Derecha: Dibujo de cristal de liroconita (Tomado de www.webmineral.com, 2008)

#### Malaquita

Menos abundante que la azurita, se presenta como costras formadas por varias capas concéntricas (Fig.36) bien aisladas sobre dolomita o junto con azurita y zincolivenita, sobre la que han crecido. Poco abundante, también como pseudomorfosis de azurita.



Figura 36: Malaquita pseudomorfica de cobre. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Grupo de 1 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

#### Mimetita

Muy poco común en este yacimiento, la mimetita se ha observado en algunas muestras de mina "La Amorosa" como pequeñas costras y manchas terrosas de color verde amarillento y, también, en forma de cristales submicroscópicos de simetría hexagonal.



Figura 37: Mimetita. Mina La Amorosa. Fotografía SEM (H. Cócera).



Figura 38: Mimetita. Mina La Amorosa. Fotografía SEM (H. Cócera).



Figura 39: Mimetita. Mina La Amorosa. Grupo de 0,15 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 40: Mimetita. Mina La Amorosa. Grupo de 0,15 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).

#### Mixita

Pertenece al grupo de la mixita formado actualmente por 10 miembros de formula general  $ACu_6[(OH)_6|(XO_4)_3]$  3H<sub>2</sub>O. La posición X puede ser ocupada por arsénico o fósforo, mientras la posición A puede ser ocupada por aluminio, bismuto o Calcio y algunas tierras raras. Los análisis indican la presencia de calcio y bismuto ocupando la posición A, con predominancia del Bi. La mixita de Villahermosa es una solución sólida entre mixita y zalesiita. Como Bi>Ca, debe ser clasificada como mixita.

La mixita se ha encontrado en la mina "La Amorosa" como un entramado de cristales aciculares de color verde-azulado acompañada de azurita y zincolivenita recogida en la zona rica en enargita.

#### Parnauita



Figura 41: **A**: Parnauita, crisocola y enargita. Mina La Amorosa. Encuadre 12 mm. Colección H. Cócera; **B**: Parnauita. Mina La Amorosa. Encuadre 4,5 mm. Colección H. Cócera; **C**: Parnauita pseudomorfizando un cristal de tennantita. Mina La Amorosa. Ancho 3 mm. Colección R. Muñoz; **D**: Parnauita. Mina La Amorosa. Encuadre 4,5 mm. Colección H. Cócera; **E**: Parnauita pseudomorfizando tennantita. Mina La Amorosa. Encuadre 5 mm. Colección H. Cócera; **F**: Parnauita y tennantita. Mina La Amorosa. Encuadre 10 mm. Colección H. Cócera. (Fotos A-F: H. Cócera).



Figura 42: Parnauita pseudomorfizando un cristal de tennantita. Mina La Amorosa. Ancho 3 mm. Colección R. Muñoz. (Foto H. Cócera)

La parnauita es un raro sulfoarseniato de cobre que presenta la fórmula general  $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10}$  7H<sub>2</sub>O y cristaliza en el sistema ortorrómbico. La primera descripción se realizó a partir de muestras procedentes de Majuma Hill, Pershing County, Nevada, USA.

En España fue citada la presencia de panaruita por primera vez en Cerro Minado, Huercal-Overa, Almería, donde se presenta como cristales aciculares aplanados muy finos de color verde claro a veces en crecimiento radial o desordenado, pero más frecuentemente en crecimiento subparalelo, formando agrupaciones que presentan aspecto escamoso y de contorno irregular (Viñals, J., 2004). Posteriormente ha sido encontrada en la mina "La Preciosa" en Vall de Almoacid, Castellón, como cristales verdes tabulares muy diminutos que le otorgan también ese aspecto escamoso.

La parnauita ha sido hallada en la mina "La Amorosa" (Fig. 41). Es común en las aureolas de alteración de enargita, junto con azurita, richelsdorfita y claraíta. Aparece siempre pseudomorfizando cristales de tennantita (Fig. 42), a la que sustituye ocupando huecos tetraédricos, como masas formadas por cristales laminares de color verde claro. A pesar de que la tennantita se haya distribuida a lo largo de toda la mina, únicamente se ha encontrado junto a la enargita y siempre peseudomorfizando a la tennantita.

#### Partzita

La Partzita fue descrita en 1867 como un mineral formado por alteración de sulfosales conteniendo cobre y antimonio, en el distrito minero de Blind Spring Hill, Mono County, California, USA. Es un óxido de antimonio y cobre, de fórmula  $Cu_2Sb_2O_6(O,OH,F)$ , que cristaliza en el sistema cúbico. Al igual que la bindheimita forma parte del grupo de la estibiconita y es el análogo de cobre de este.



Figura 43: Partzita. Encuadre 10 mm. Mina La Amorosa. Colección R. Muñoz (foto H. Cócera).



Figura 44: Espectro de difracción de la partzita (Cócera, H., 2008)

Ha sido citada en la Comunidad Valenciana en la provincia de Castellón, en las minas de plomo de Campoy en la población de Vall D'Uxo por Beltrán Bigorra en 1925, pero en la actualidad no ha sido posible confirmar su presencia. Los ejemplares estudiados han dado como resultado ser una mezcla de bindheimita y malaquita, por lo que es posible que esta cita sea errónea.

En Villahermosa ha sido encontrada en la mina "La Amorosa" en forma de masas pulverulentas de color verde claro, apareciendo con enargita muy alterada (Fig. 43). La determinación se ha realizado mediante DRX y SEM-EDS. Hasta el momento, en España, no se ha citado nunca la partzita bien confirmada mediante difracción de rayosX. Se ha atribuido ese nombre a materiales más o menos amorfos producidos por alteración de tetrahedrita.

#### Óxidos de manganeso

Aparecen masas pulverulentas de color negro que corresponden a una mezcla indeterminada de diferentes óxidos de manganeso. Estas masas suelen estar asociadas a cristales de azurita o zincolivenita. Se forman cuando el pH de los fluidos ácidos ha sido neutralizado por los carbonatos de la dolomita, por lo que suelen aparecer fuera del contacto con los sulfuros.

#### Richelsdorfita

La Richelsorfita es un arseniato hidratado de calcio, cobre y antimonio, de fórmula  $Ca_2Cu_5Sb(AsO_4)_4Cl(OH)_6\cdot 6(H_2O)$ , que cristaliza en el sistema monoclínico. La descripción de este mineral fue realizada a partir de ejemplares procedentes de Richelsdorf, Hessen, Alemania, lugar por el que recibe el nombre, siendo aprobado por la I.M.A como nueva especie en 1982. Es un mineral secundario que suele presentarse como costras de color azul turquesa y más raramente como cristales tabulares de color azul pálido, azul turquesa o verde azulado.

En España se ha citado su presencia en la mina "La Espuela de San Miguel" situada en la población de Villanueva de Córdoba, en la provincia de Córdoba (Schnorrer, G., 2000).

En Villahermosa la Richelsdorfita se ha encontrado en la mina "La Amorosa" en la zona rica en enargita (Tabla 2). Aparece asociada a la enargita junto con partzita, parnauita y otros minerales secundarios de cobre más comunes (Figs. 45, 46 y 47). Se presenta como diminutas esferas o costras con un tamaño medio de un milímetro, de color azul pálido y brillo mate, y como bandeados en aureolas de alteración del mineral primario.

Su identificación de visu, dada su similitud con azurita alterada u otros minerales secundarios, puede ser dificultosa. Una ayuda para su diferenciación es que siempre aparece junto con enargita alterada, parnauita, romeíta y otros compuestos de antimonio.



Figura 45: Richelsdorfita. Costra de 2 mm de Richelsfordita. Mina La Amorosa (Colección y foto H. Cócera).



Figura 46: Richelsfordita sobre dolomita. Encuadre 3mm. Mina La Amorosa. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).


Figura 47: Richelsdorfita (azul) con parnauita (verde) sobre tennantita antimonial (60x). Mina La Amorosa (Coleccion y foto: César Menor).

Elemento	Teórica	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Ca	6.07	6.13	6.02	5.04
Cu	24.05	23.01	24.31	26.4
Zn	-	0.18	-	-
Sb	9.22	9.08	9.25	8.1
As	22.69	20.54	23.1	23.6
CI	2.68	2.71	2.46	2.1
0	33.91	36.42	33.43	31.3

Tabla 2

Tabla 2: **Teórica:**  $Ca_2Cu_5Sb(AsO_4)_4Cl(OH)_6\cdot 6(H_2O)$ ; **Muestra 1:** Richelsdorf Montains, Hesse, Alemania; **Muestra 2:** Triembach-au-Val, Francia; **Muestra 3:** Mina la Amorosa, Villahermosa del Río, Castellón, España.

### Romeíta

La romeíta es un raro antimoniato de fórmula (Ca,Fe,Mn,Na)<sub>2</sub>(Sb,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O,OH,F), que cristaliza en el sistema cúbico y forma parte del grupo de la estibiconita junto con la partzita y la bindheimita, también presentes. En España se ha citado en las minas de estibina del cerro de las Cogullas, en Losacio (Zamora), como masas compactas, a veces de textura porcelanosa, de color amarillo o amarillo ligeramente verdoso, asociadas con cuarzo (Calvo, 2010).



Figura 48: Romeíta, richelsdorfita y azurita. Mina La Amorosa. Encuadre 4 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera)

En Villahermosa aparece en la mina "La Amorosa", como costras blancas, verdosas o azuladas, de aspecto terroso o con brillo nacarado, asociado principalmente a

richeldorfita, theisita, tirolita, azurita, crisocola y enargita (Fig. 48). La composición de la romeíta es muy variable, conteniendo en ocasiones cantidades muy pequeñas o careciendo de otros metales aparte de antimonio y calcio. A la variedad con titanio se la conoce como "lewisita".

En Villahermosa, la romeíta carece de titanio, manganeso y sodio y contiene cantidades variables de plomo. Un análisis instrumental detallado del material indica que se corresponde con una solución sólida de romeíta y bindheimita, con cantidades variables de cobre, que le aportan la coloración característica.

### Rosiaíta

La rosiaíta es un óxido mixto de plomo y antimonio que cristaliza en el sistema trigonal y tiene por fórmula PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Esta especie fue encontrada por primera vez en la mina "La Cetine di Cotomiano Rosia", Chiusdino, Sirena (Italia). Recibe su nombre de la localidad en la que fue encontrada. Fue aceptada como nueva especie en 1995 por la I.M.A. En la mina "La Cetina", la rosiaíta aparece como agregados que no exceden los 2 mm en tamaño, formados por cristales que no sobrepasan los 0,3 mm. Presentan hábito tabular y aparecen asociados a valentinita, tripuhyita y bindheimita. (Basso, R., 1996)

En España ha sido citada la presencia de rosiaíta en el cerro de las Cogullas, en Losacio, Zamora, encontrándose muy ocasionalmente como diminutos cristales tabulares de contorno hexagonal, casi incoloros, tapizando pequeñas cavidades en el cuarzo (Calvo, M., 2009).

La rosiaíta ha sido hallada en la mina "La Amorosa" en la zona rica en enargita. Su determinación se ha llevado a cabo mediante SEM-EDS. Aparece como diminutos cristales solo visibles al microscopio electrónico, algo deformados, acompañando a la galena y la bindheimita.

# Rruffita

La rruffita, a sido aprobada por la I.M.A. como nuevo mineral en enero de 2010 (Peter et al. 2010). Recibe el nombre en honor al "The Rruff Project" ya que la rruffita fue encontrada durante los trabajos de descripción de los minerales para este proyecto. Ha sido descrita a partir de ejemplares de la mina "María Catalina", distrito de Panpa Larga, Tierra Amarilla, provincia de Copiapo, Chile. De fórmula CuCa<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, cristaliza en el sistema monoclínico, pertenece a la familia de la roselita y es isoestructural con esta. En la mina "María Catalina" aparece como cristales diminutos de color azul pálido asociado a conicalcocita.

Durante la preparación de este trabajo, la rruffita habia sido encontrada en muestras de la mina "La Amorosa", quedando en principio como un arseniato de cobre y calcio no identificado y no siendo posible realizar un estudio descriptivo completo, dada la escasez de muestras. Afortunadamente, la publicación de la descripción de la rruffita en enero de 2010 ha permitido identificar la especie e incluirla en la variada paragénesis de la mina "La Amorosa". Aparece como cristales muy pequeños, de hábito pseudohexagonal, de color verde azulado y brillo entre vitreo y nacarado, que pueden confundirse fácilmente con theisita o tirolita, si bien es de menor tamaño y aparece más raramente que estas dos últimas especies.

### Strashimirita

La strashimirita, es un raro arseniato hidratado de cobre, de fórmula  $Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 2.5H_2O$  que cristaliza en el sistema monoclínico. Fue descrito por primera vez en 1968 por Mincheva-Stefanova a partir de ejemplares procedentes de la

zona de oxidación del depósito de cobre de Zapachitsa, Stara-Planina, Bulgaria; donde aparece como finas láminas, agregados fibrosos y esférulas de hasta medio milímetro, de color blanco a verde claro, con brillo sedoso o nacarado a craso.



Figura 49: Strashimirita. Mina La Amorosa. Colección C. Menor (Foto C. Menor).



Figura 50: Strashimirita y conicalcocita. Mina de la Cueva de la Guerra Antigua. Encuadre 7 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 51: Strashimirite y conicalcocita. Mina de la Cueva de la Guerra Antigua. Encuadre 7 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

Hasta el momento no ha sido citada su presencia en España, siendo esta la primera cita. La strashimirita ha sido identificada por Juan Viñals, que ha aportado la muestra y datos necesarios para añadir la especie en este trabajo. En Villahermosa aparece en ambas minas, como costras fibrosas compuestas de infinidad de cristales aciculares, de aspecto aterciopelado, brillo sedoso en su superficie pero terroso al corte, de color blanco a verde pálido (Figs. 49, 50 y 51). Se suele encontrar sobre el sulfuro primario alterado, asociada a parnauita, azurita y conicalcocita, que a veces la recubre. Puede ser confundida con las costras de claraíta o parnauita de las que se diferencia por el aspecto fibroso.

### Tennantita

La tennantita es el mineral primario más abundante. Ha sido ampliamente estudiado por Ochando et. Al. (1998). Los datos de difracción de rayos X y datos químicos sugieren como formula general para la tennantita de este yacimiento Cu<sub>6</sub>(Cu<sub>0.48</sub>,Fe<sub>5.52</sub>)As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. Los microanálisis SEM-EDS indican un contenido en hierro del 5% en peso y la total ausencia de plata (Ochando, 1998). La tennantita aparece en forma de masas, filoncillos y venas concordantes con la estratificación. El grosor varía desde unos pocos milímetros a varios centímetros, acompañada minoritariamente por calcopirita y calcosina (Casanova, 2002); además, en la mina "La Amorosa" también aparece acompañada de enargita. Más Raramente aparece como cristales tetraédricos idiomorfos incluidos en calcita que raramente alcanzan los 10 mm, de color gris acero. Gran parte de la Tennantita se encuentra en diferentes grados de alteración, llegando en muchas ocasiones a estar totalmente reemplazada por parnauita y otros productos de alteración. Los elementos constituyentes de esta han sido movilizados y posteriormente han precipitado generando una gran variedad de minerales secundarios, destacando por su abundancia la azurita, tirolita, crisocola, zincolivenita y conicalcocita.

En la Comunidad Valenciana existen otras mineralizaciones muy semejantes en la mina "Carmencita" en Castellnovo, en la mina "La preciosa" en Vall de Almoacid y en los Cloticos, en Bejís. Se trata igualmente de una mineralización mayoritaria de tennantita encajada en dolomitas del mulschelkak, presentando una paragénesis similar pero más sencilla. No se ha constatado hasta el momento la presencia de antimoniatos en estos yacimientos.



Figura 52: Tenorita pseudomórfica de azurita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Encuadre 3 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 53: Tenorita pseudomórfica de azurita. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Encuadre 4 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

### Tenorita

Junto con la cuprita, es el otro óxido de cobre presente en el yacimiento. De fórmula CuO, cristaliza en el sistema monoclínico. Hasta el momento en Villahermosa solo ha aparecido en la mina "Cueva de la Guerra Antigua" Aparece como masas terrosas (Casanova, 2002) o pseudomorfizando cristales de azurita o clinoatacamita (Figs. 52 y 53). Su formación se ha producido en las últimas etapas, seguramente debido a una alcalinización del medio, transformándose los carbonatos y cloruros de cobre en óxidos.

### Theisita

Citado en España por primera vez, este arseniato-antimoniato de formula  $Cu_5Zn_5(AsO_4,SbO_4)_2(OH)_{14}$  es relativamente común en la mina "La Amorosa", presentándose en forma de agregados esferoidales o en forma de roseta de cristales micáceos de color entre verde esmeralda pálido y azul turquesa y brillo vítreo o nacarado. Si bien el mineral es ortorrómbico, los cristales tienen evidente simetría pseudohexagonal, rasgo distintivo en la observación de visu. El brillo nacarado y el aspecto micáceo de los cristales permiten distinguirla de la tirolita, con la que podría confundirse ocasionalmente.

Desde el punto de vista coleccionístico, es el mineral antimonial más interesante observado en esta mina, configurando interesantes cristalizaciones para el *micromounting* (Figs. 54 a 61).

Una de las cuestiones pendientes es la fuente primaria de antimonio que permite la formación de estos minerales arsénico-antimoniales. El análisis de los restos de mineral primario presente en el yacimiento muestra que está formado fundamentalmente por enargita y tennantita. La enargita es no uniformemente antimonial, distribuyéndose este

metal en zonados del sulfuro primario. La alteración de la enargita da lugar a especies antimoniales únicamente en las zonas donde la enargita es rica en antimonio, resultando una distribución irregular de los minerales secundarios en el yacimiento.



Figura 54: Theisita. Mina La Amorosa. Grupo de 0,5 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 55: Theisita sobre azurita. Mina La Amorosa. Encuadre 7 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figura 56: Theisita y azurita. Mina La Amorosa. Grupo de 1,2 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).



Figura 57: Theisita. Mina La Amorosa (Fotografía SEM, C. Menor).



Figuras 58 y 59: Theisita. Mina La Amorosa. Izquierda: Ancho 4 mm. Colección C. Menor (Foto H. Cócera); Derecha: Grupo 2 mm. Colección H. Cócera (Foto H. Cócera).



Figuras 60 y 61: Izquierda: Theisita. Mina La Amorosa. Ancho 4 mm. Colección C. Menor (Foto H. Cócera); Derecha: Theisita y azurita. Mina La Amorosa. Encuadre 12 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

### Tirolita

Casonava et al. (2002) cita la presencia de clinotirolita. La clinotirolita no es una especie aprobada por I.M.A y fue publicada sin su aprobación por Ma Zhesheng et al. (1980) y desacreditada en 2006 (Burke 2006); descrita como un mineral parecido a la tirolita, libre del grupo  $CO_3^{2^2}$  y con un porcentaje en peso del 0.73% de SO<sub>4</sub>, de fórmula  $Ca_2Cu_9(AsO_4,SO_4)_4(OH,O)_{10}\cdot10H_2O$  y simetría monoclínica [grupo espacial *P2/a*, *a*=10.513, *b*=5.56, *c*=27.61 Å,  $\beta$ =94.01<sup>a</sup>], como un polimorfo de la tirolita.



Figura 62: Tirolita. Mina La Amorosa. Encuadre 4 cm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

Las estructuras cristalinas de ambas, tirolita y clinotirolita, eran anteriormente poco conocidas, principalmente debido a falta de muestras adecuadamente cristalizadas, además es conocida la existencia de tirolitas libres de  $CO_3^{2-}$  Berry (1948) reporta la tirolita como ortorrómbica [grupo espacial *Pmma*, *a*=10.50, *b*=54.71, *c*=5.59 Å, V=3211<sup>a</sup> Å<sup>3</sup>, con Z=4 y fórmula Cu<sub>9</sub>Ca<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>·10H<sub>2</sub>O]. Krivovichev et al.

(2006) estudia la química y estructura de la tirolita, concluyendo en la existencia de dos politipos diferentes, tirolita-1M [*P2/a*, *a*=27.562(3), *b*=5.5682(7), *c*=10.4662(15) Å,  $\beta$ =98.074°, V=1590.3 Å<sup>3</sup>], y tirolita-2M y que presentan la formula [Ca<sub>2</sub>Cu<sub>9</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>8</sub>·11H<sub>2</sub>O](H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> donde x=0-1 y que pertenecen al sistema monoclínico, no al ortorrómbico como proponía Berry. La presencia de dos politipos para la tirolita explicaría las dificultades asociadas con la caracterización estructural. La clinotirolita de Ma Zhesheng et al. (1980), presenta grandes similitudes con la tirolita-1M descrita por Krivovichev et al. (2006), por lo que probablemente se trate del mismo mineral. Así pues, hasta que no se reexamine la clinotirolita, todo este material debe ser clasificado como tirolita.

La tirolita es muy abundante, aparece como grupos hojosos de cristales laminares, ocasionalmente con simetría pseudohexagonal, dispuestos en abanicos, brillantes, de color verde-azulado, de tamaño no superior a los 5 mm (Fig. 62). Recubriendo cristales de dolomita asociada principalmente a azurita, zincolivenita, conicalcocita y crisocola. Forma bellos ejemplares de interés coleccionístico, aunque es difícil extraer piezas de cierto tamaño dada la fracturación interna de la roca.

### Yakhontovita

Es la primera vez que esta especie se cita para España. La yakhontovita es un raro filosilicato que contiene hierro y cobre en su composición. De fórmula  $(Ca,Na)_{0.5}(Cu,Fe,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$  3H<sub>2</sub>O, cristaliza en el sistema monoclínico y forma parte del grupo de las esmectitas. Fue encontrado por primera vez en los depósitos de estaño de Pridorozhnoye, en la región de Komosomolsk, al este de Rusia, donde aparece como venas o costras en los filones oxidados de casiterita.



Figura 63: Masas de yakhontovita marrón oscuro pseudomórficas de tennantita, junto con Tirolita y clinoatacamita. Mina La Amorosa. Encuadre 15 mm. Colección R. Muñoz (foto H. Cócera).



Figura 64: Yakhontovita junto con Tirolita. Mina La Amorosa. Encuadre 5 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).



Figuras 65 y 66: Yakhontovita pseudomórfica de tennantita. Mina La Amorosa. Encuadre 8 mm (Colección y foto H. Cócera). A la derecha, imagen 3D en la que se puede apreciar perfectamente la forma del tetraedro de tennantita posteriormente pseudomorfizando a yakhontovita.

En la concesión San Rafael de Villahermosa del Río se ha encontrado en la mina "La Amorosa". Principalmente aparece pseudomorfizando a cristales o masas de tennantita, sustituyéndola totalmente, o como costras sobre cristales alterados (Figs. 63 a 66). Es de color marrón oscuro y brillo graso. Las masas son blandas y quebradizas, de aspecto plástico.



Figura 67: Espectro de difracción de la yakhontovita (Cócera, H., 2008)

Se presenta acompañada de clinoatacamita, clinotirolita y en menor medida de conicalcocita, que crecen sobre ella recubriéndola en muchas ocasiones. Como hemos dicho anteriormente, la tennantita de estas minas presenta una gran cantidad de hierro en su composición. Este hierro sometido a los procesos de oxidación, en condiciones normales, sería solubilizado y transportado fácilmente en forma de sulfato ferroso en disolución fuera de la zona mineralizada. Sin embargo, la presencia de cobre hace que el ión ferroso sea oxidado rápidamente a férrico; por otra parte los ácidos producidos son neutralizados por el carbonato de la dolomita, dando un valor de ph en torno a 4 ó 5. El Fe<sup>3+</sup> al ser insoluble en este medio, no puede ser transportado, permaneciendo in situ, quedando en forma de óxidos e hidróxidos en el lugar que antes ocupaba la tennantita. Posteriormente la interacción con fluidos cargados en sílice, daría lugar a la formación de costras y masas de yakhontovita.

### Yeso

Aparece ocasionalmente en la mina "La Amorosa" como producto de la descomposición de los sulfuros, como cristales milimétricos, muy toscos y corroídos, también aparece formando triquitas.

# Zincolivenita

Este mineral era considerado siempre como una variedad cincífera de olivenita, Chucanov et al. (2007) la define como una nueva especie intermedia en el grupo de la olivenita y la admita, de fórmula CuZn(AsO<sub>4</sub>)(OH), a partir de ejemplares procedentes de las minas de Kamareza, del distrito minero de Lavrión en Grecia. Estructuralmente diferente de la olivenita, los átomos Zn y Cu están predominando en dos diferentes posiciones de coordinación de la red cristalina; sin embargo, cuando esta posiciones están ocupadas indistintamente por átomos de Zn o Cu, sin que uno predomine sobre otro, entonces se tratará de una olivenita rica en cinc. Para determinar exactamente la especie a la que pertenece sería necesario un análisis estructural para determinar las posiciones de cada catión.



Figura 68: Zincolivenita. Mina La Amorosa (Fotografía SEM, C. Menor).

En el caso ideal la relación Cu:Zn para la zincolivenita es de 1:1. Chukanov et al. (2007) sugiere que el rango de composición para la zincolivenita puede variar desde Cu:Zn=2:1 hasta 1:2. Casonova et al. (2002) citan la presencia de olivenita. Los análisis efectuados sobre estas indican la presencia de un alto contenido en cinc sustituyendo al cobre, pudiendo llegar a una relación próxima Cu:Zn=1:1, por lo que los ejemplares de olivenita de Villahermosa deberían ser clasificados más correctamente como zincolivenita (Fig. 68).



Figura 69: Zincolivenita pseudomórfica de aragonito. Mina Cueva de la Guerra Antigua. Ancho 3,5 mm. Colección R. Muñoz (Foto H. Cócera).

La zincolivenita aparece ampliamente distribuida por todo el yacimiento, como cristales aislados prismáticos, asociaciones de cristales aciculares en disposición radial formando pequeños erizos, o también como agrupaciones de cristales dando formaciones globulares, de color verde claro, brillantes, siempre de pequeño tamaño (Fig. 69). Aparece principalmente asociada a azurita, sobre la que crece, a tirolita, malaquita y conicalcocita.

# CONCLUSIONES

Las minas "Cueva de la Guerra Antigua" y "La Amorosa" presentan una paragénesis secundaria compleja hasta ahora poco estudiada, dominando la presencia de carbonatos y arseniatos de cobre procedentes de la alteración oxidativa (supergénica) de la enargita y la tennantita y su interacción con el medio que la rodea.

El presente trabajo da a conocer los últimos hallazgos realizados en esta localidad, que añaden la presencia de especies de plomo y antimonio, movilizado a partir de la enargita antimonial primaria, a los minerales secundarios de cobre clásicos hasta el momento no descritos previamente para estos yacimientos y que incluyen la mixita, cinabrio, galena, mimetita, romeíta, bindheimita, liroconita, parnauita y chenevixita.

También se ha confirmado la presencia de cinco especies no citadas hasta el momento en España, theisita, attikaita, claraíta, strashimirita, rruftita y yakhontovita, un mineral del grupo de las esmectitas. Los trabajos de investigación aún no han concluido y esperamos, en un futuro próximo, poder presentar nuevas novedades de este rico y fascinante yacimiento.

# AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la ayuda prestada para la realización de este trabajo al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) donde se ha llevado a cabo la mayoría de los análisis; a Francisco Velasco, por su asistencia en la confirmación de la romeíta, a Juan Viñals, que ha aportado la muestra y los datos para añadir la strashimirita; a Miguel Calvo, Juan Maria Bartol, Rafael Galera, Carlos Martínez y Miguel Ángel Martínez.

# BIBLIOGRAFÍA

ANTHONY, J.W.; BIDEAUX, R.A.; BLADH, K.W. & NICHOLS, M.C. (2000). *Handbook of Mineralogy*, Vol. IV, Arsenates, Phosphates, Vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, AZ, 680 p.

BASSO, R.; LUCCHETTI, G.; ZEFIRO, L. & PALENZONA, A. (1996). Rosiaite, PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, a new mineral from the Cetine mine, Siena, Italy. *European J. Mineral*, **8**: 487-492

BARTOL, J.M. (2010). Comunicación personal.

BATEMAN, A.M. (1957). *Yacimientos de minerales de rendimiento económico*. Ediciones Omega. 976p.

BERRY, L.G. (1948). Tyrolite, higginite, and cornwallite. *American mineralogist*, **33**: 193.

BELTRÁN BIGORRA, F. (1925): [Cuproplumbita, Trombolita e Hialofilita de "La Torrasa", Vall de Uxó]. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Actas de la Sección de Valencia*. Comunicación Verbal en la sesión celebrada el 29 de enero, **25**: 66-67.

BURKE, E.A.J. (2006). A mass of discreditations of GQN minerals. *Canadian Mineralogist*, **44**: 1557-1560

CALVO, M. (2006). *Minerales y Minas de España*, Vol. III. Halogenuros. Ed. Departamento de Cultura, Diputación Foral de Alava. Vitoria-Gasteiz. 267 pp.

CALVO, M. (2009). *Minerales y Minas de España*. Vol. IV, Óxidos e Hidróxidos. Ed. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid - Fundación Gómez Pardo. Madrid. 752 pp

CASANOVA HONRUBIA, J.M. Y CANSECO CABALLÉ, M. (2002). *Minerales de la Comunidad Valenciana*. Ed. Caja de Ahorros del Mediterráneo, Alicante. 237 p.

CANSECO M.; CASANOVA, J.M. Y SANCHIS, J.M. Rutas Mineralógicas de la Comunidad Valenciana. CD inédito.

CAVANILLAS, R. (1832). Memoria sobre el estado de la minería del Reino en fin de año de 1845, presentada al gobierno de S.M. por el Director general del Ramo. *Anales de minas*, **4**: 403-505.

CHUKANOV, N.V.; PEKOV, I.V. & ZADOV, E. (2007) Attikaite,  $Ca_3Cu_2Al_2(AsO_4)_4$  (OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, a new mineral, Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchetstva, **136** (2): 17-24

DÍAZ G-MAURIÑO, C. (1991). *Diccionario de términos mineralógicos y cristalográficos*. Ed. Alianza Editoria. Madrid.

FADÓN, O.; MORO, C.; PANIAGUA, A.; CEMBRANOS, M.L.; CRESPO, J.L.; FERNÁNDEZ, A.; CABRERA, R. Y VILLAR, P. (2001) Metazeunerita y picrofarmacolita del yacimiento de oro de Salamón (León). Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, **24**-A: 157-158.

FLEISCHER, M. (1969). New minerals names. American Mineralogist, 54: 1221.

IGME. (1981). Memoria explicativa y mapa geológico de España a esala 1:50.000, Hoja núm.592 (Villahermosa del Río).

JAMBOR, J.L.; DUTRIZAC, J.E.; ROBERTS, A.C.; GRICE, J.D. & SZYMAŃSKI, J.T. (1996): Clinoatacamite, a new polymorph of Cu2(OH)3Cl, and its relationship to paratacamite and "anarakite". *Canadian Mineralogis*, **34**: 61-72.

KRIVOVICHEV, S.V.; CHERNYSHOV, D. YU.; DOBELIN, N.; ARMBRUSTER, TH.; KAHLENBERG, V.; KAINDL, R.; FERRARIS, G.; TESSADRI, R. & KALTENHAUSER, G. (2006). Crystal chemistry and polytypism of tyrolite. *American Mineralogist*, **91**: 1378-1384.

MA ZHESHENG; QIAN RONGYAO & PENG ZHIZHONG (1980): Clinotyrolite: A new mineral of the hydrous copper arsenate discovered in Dongchuan, Yunnan. *Acta Geologica Sinica*, **54**(2): 134-143 (in Chinese with English abstract). Mineralogical Abstracts 80, 4909 (abstract).

MANSON, B. & VITALIANO, J. (1953). The Mineralogy of the Antimony Oxides and Antimonates. *Mineralogical Magazine*, **30** (221): 100-112.

MINCHEVA-STEFANOVA, I. (1968). Strashimirite, a new hydrous copper arsenate.

Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva, 97: 470-477.

OCHANDO, L.E.; CASANOVA, J.M.; ESTEVE, V.; REVENTÓS, M.M. & BASTIDA, J. (1997): Nota sobre la presencia de sulfoarseniuros de cobre en mineralizaciones filonianas del Muschelkalk de Villahermosa del Río (Castellón). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **20**A: 72.

OCHANDO, L.E., et al. (1998). Rieetveld cristal structure refinement of tennantite,  $Cu_6(Cu_{0.48} Fe_{5.52}) As_4 S_{13}$ . Anales de Química, **94**.

SÁINZ-BARANDA, B. Y VIÑALS, J. (2007). La Mina "Estrella" Pardos (Guadalajara). *Bocamina*, **19**: 12-33.

SCHNORRER, G. (2000). Die Minerale der ehemaligen Grube Espuela de San Miguel bei Villanueva de Cordoba, Prov. Cordoba in Spanien. *Der Aufschluss*, **51**: 211-222.

SÜSSE, M. & TILLMAN, B. (1987). The cristal structure of the new mineral richelsdorfite, Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>Sb(Cl/(OH)<sub>6/</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O. *Zeitschrift für Kristallographie*, **179**: 323-334.

VIÑALS, J.; CALVO, M. Y MARTÍ, J. (2004) Parnauita, Paratacamita y otros minerales secundarios de Cerro Minado, Almería. *Revista de Minerales*, Vol. II, **5**: 47-49.

WALENTA, K. (1982). Clarait, ein neues Karbonatmineral aus der Grube Clara (mittlerer Schwarzwald). *Chem. Erde*, **41**: 97-102.

WILLIAMS, P.A.; HATERT, F.; PASERO, M. & MILLS, S. (2010). New minerals approved in 2010, nomenclature modifications, approved in 2010 by the commission on new minerals, nomenclature and classification. International mineralogical association.

YANG, H.; JENKINS, R.A.; DOWNS, R.T. & EVANS, S. H. (2009). *Checklist for newmineral proposals, rruffite*. In: International Mineralogical Association, CNMMN Check-list: 1-23

# Mineralogía de Plomo-Zinc en Madridejos (Toledo)

César MENOR-SALVÁN.

Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

# RESUMEN

La presencia de vistosos cristales de arseniatos de plomo ha llamado la atención de los coleccionistas hacia el pequeño yacimiento de plomo de Madridejos (Toledo) durante varios años. Sin embargo, el yacimiento carece de estudios tanto a nivel geológico y metalogénico como a nivel mineralógico. En este trabajo se detalla la mineralogía de plomo-zinc del yacimiento, muy rica gracias a una intensa fase de alteración supergénica y la presencia de vanadatos, y en la que podemos destacar la presencia de mimetita, descloizita y especies no citadas previamente en la peninsula: la fosfohedyfana y la hedyfana.

# INTRODUCCIÓN

Las evidencias de actividad minera en la provincia de Toledo son muy antiguas, aunque nunca ha alcanzado dimensiones importantes. En el paraje de La Perdiguera se han localizado restos de explotaciones romanas, herramientas y utensilios. Pero no es hasta mucho mas tarde, entre 1565 y 1577, cuando se denuncian en el término de Madridejos, en los parajes del Silillo y La Perdiguera, una serie de minas de plomo que fueron explotadas durante largo tiempo hasta los años 60 del pasado siglo. Muy pocos documentos y ningún estudio científico se han podido localizar acerca de las minas de Madridejos, por lo que si bien se ignoran la mayor parte de los datos de explotación y producción, el tamaño de las labores sugiere una producción intermitente y escasa, seguramente más activa en el siglo XX. Atestiguando la intermitencia e importancia puntual de las labores, en 1804 Álvarez de Quindos y Baena explica:

"El plomo para las cubiertas (del palacio de Aranjuez) y las del monasterio de El Escorial se sacó de unas minas que entonces había en Madridejos y Consuegra, las cuales no existen ya. Consta por la contrata que hizo un Juan de Herrera, vecino de Toledo, en el año de 1577".



Figura 1: Mina "Perdiguera": el zanjón ha seguido la dirección de un filón de baritina y galena, cortando trabajos más antiguos formados por un pozo y galerías. Quedan restos de mineral en la pared derecha. Foto: C. Menor, junio 2006.

Se pueden apreciar actualmente numerosos restos mineros, escombreras dispersas y pozos cegados que evidencian la minería en la zona, existiendo denuncias y pequeños trabajos de exploración de plomo y cobre. Sin embargo solo son reseñables dos explotaciones, actualmente abandonadas, de las que pueden obtenerse muestras

minerales y de indudable interés minero y geologico: la mina conocida como "La Perdiguera", situada en el centro del cerro del mismo nombre y la mina "La Pichita", situada unos pocos cientos de metros al SE de la primera. Esta mina es conocida localmente como "la mina del polvorín" (ya que albergó un polvorín durante la Guerra Civil) o "mina del Caballo".



Figura 2: Bocamina de la mina "La Pichita". Albergó un polvorín durante la Guerra Civil, cuya construcción se puede observar al acceder por el plano inclinado. En esta mina la descloizita es más abundante que en la mina de la Perdiguera, en tanto que ya no se encuentra galena. Foto: C. Menor-Salvan, junio 2006.

La primera (figura 1) es una pequeña corta alargada a cielo abierto que sigue la dirección de la caliza encajante que exploto un filón de baritina y galena que progresa en dirección NW. La corta comienza en el afloramiento en superficie del filón de baritina y va profundizando siguiendo el buzamiento de este. En el momento del muestreo para este trabajo (2006), aun era posible hallar abundantes muestras de minerales primarios y secundarios.

La mina "La Pichita" está constituida por un socavón de 12 metros accesible por un plano inclinado (figura 2) que termina en el enganche, tapiado, de un pozo de 15 metros de profundidad. Las galería recorre un filón de barita muy alterado, siendo muy abundantes los secundarios de plomo en los contactos de la galena con la matriz.



Figura 3: Imagen del interior de la mina "La Pichita", con la escalera de acceso a una galería lateral de corto recorrido que termina en una pequeña cámara donde se vació un filon de baritina.

# ASPECTOS GEOLÓGICOS Y METALOGÉNICOS

La mineralización de las minas "Perdiguera" y "La Pichita" es de tipo estratiforme, ligada a una brecha carbonatada que alcanza unos 7 metros de potencia en "Perdiguera". Los filones de barita siguen la dirección de estratificación de la brecha carbonatada, de tipo detrítico, alcanzando potencias de hasta medio metro. En la mina "Perdiguera", la barita se encuentra ricamente mineralizada por galena, que forma masas incluidas en ella. En la mina "La Pichita", el filón de baritina alcanza los 20 cm de potencia y los minerales de plomo se concentran hacia los hastiales, siendo la galena vestigial.

La falta de estudios sobre el yacimiento hacen que el conocimiento sobre el origen de la mineralización se limite a hipótesis. Los yacimientos de plomo de Madridejos están situados en calizas detríticas del Cámbrico, asentadas sobre el batolito granítico de Camuñas, no aflorante y cubierto por terrenos de edad Cámbrica afectados en algunas zonas por metamorfismo (pizarras y calizas marmóreas) y niveles terciarios y cuaternarios. La distribución de plomo y cobre en el filon pudieran hacer pensar en origen metasomatico para la mineralización: La baritina se habría formado en época posterior a la caliza cámbrica en la que se asienta, mediante el relleno por precipitación de un fluido hidrotermal cargado con metales que contacta con aguas meteoricas cargadas con sulfato o bien mediante oxidación de sulfuro hidrotermal al entrar en zonas de oxidación. Hay que tener en cuenta que la comprobación del origen de la mineralización implica estudios sobre la textura de los minerales y rocas encajantes,

isotopos y geoquímica orgánica, estudios que nunca se han realizado para este yacimiento.

# MINERALOGÍA

La mineralogía de plomo-zinc del yacimiento es muy rica, siendo los principales minerales primarios la galena y la esfalerita, aunque ofrece una amplia variedad de minerales secundarios que han dado fama al yacimiento entre los coleccionistas. En este trabajo nos limitaremos al estudio de los minerales metalicos, dejando sin tratar los minerales de la ganga, a pesar del hecho (como en el caso de la baritina y el aragonito) de que puedan proporcionar ocasionalmente ejemplares de interés.

# Anglesita

Frecuente en ambas minas, es más abundante en la mina "La Pichita", donde forma cristales idiomorfos bien formados y brillantes que alcanzan en ocasiones 1 cm, acompañada de otros minerales secundarios de plomo.

### Calcofanita

Junto con la coronadita, constituyen los dos únicos oxidos de manganeso identificados a nivel de especie en las minas de Madridejos.

Está muy extendida, especialmente en la mina "Perdiguera", formando costras y recubrimientos sobre cristales de calcita en las zonas de contacto con los filones, crecimientos botroidales en general de pequeño tamaño y esferulas de color gris parduzco a casi negro.

# Cerusita

El carbonato de plomo es el mineral de alteración de plomo mas extendido en el yacimiento, pudiendo encontrarse en numerosas formas: formando costras terrosas o con brillo graso sobre galena alterada, rellenando grietas en esta, en forma pulverulenta o costracea y también formando cristales prismaticos en [100], tabular [100] y formas pseudohexagonales. Las modificaciones con elongación en las caras [010], [021], [012], [110] y [111] que le confieren un aspecto de "balón de futbol" son muy frecuentes, especialmente en la mina "La Pichita", aunque en tamaños muy pequeños, formando tapices cristalinos sobre los que se asientan en ocasiones cristales de mimetita.

En muchos casos los cristales estan bien desarrollados, incoloros, grisáceos o blanquecinos, transparentes a traslucidos y con tamaños que ocasionalmente supera el centímetro. Las maclas no son frecuentes y se ha observado únicamente la macla de contacto en [110] (macla en codo).

# Coronadita

Muy extendida. Este oxido de manganeso y plomo se presenta en forma de granulos, costras terrosas, esferulas y crecimientos botroidales, en general en tamaño pequeño, acompañando a la mimetita o formando granos y manchas sobre baritina.

No es el único oxido de manganeso presente, siendo frecuentes las dendritas de oxidos de manganeso de especie indeterminada.

# Descloizita

La descloizita es un vanadato de plomo con cantidades variables de zinc y cobre. Forma parte de un grupo de vanadatos ortorrómbicos de plomo con anión hidroxilo y que se diferencian en el contenido de otros metales (grupo de la descloizita):

Descloizita: zinc (cobre inexistente o minoritario) Mottramita: cobre (zinc inexistente o minoritario) Cechita: hierro y manganeso Pirobelonita: manganeso

Arsendescloizita: análogo arsenical de la descloizita

La descloizita es el término más abundante del grupo y, a pesar de ser un mineral raro, se ha utilizado ocasionalmente como mena de vanadio. Fue descubierta en el año 1854 en la Sierra de Córdoba (Argentina). En España, Calderón la citó en el yacimiento de Santa Marta (Badajoz). Se ha hallado también junto con mottramita en las minas de Albuñuelas (Granada).



Figura 6: **Descloizita.** Mina "Perdiguera". Madridejos (Toledo). Interesante ejemplar que muestra los dos hábitos encontrados en Madridejos para esta especie. Los cristales blancos, de hábito pseudohexagonal, que llegan a los 3mm son los más cercanos a la composición teórica de la especie. Los cristales prismáticos pardo anaranjados, muy pequeños, son un intermedio descloizita-arsendescloizita. Los cristales están sobre calcita, en un hueco formado en el contacto caliza-baritina. Foto: C. Menor-Salvan



Figura 4: **Descloizita**, Mina Perdiguera. Típico agregado de cristales tabulares. De visu son muy brillantes y de color rojo anaranjado a pardo rojizo. Este es el habito más abundante para la descloizita en Madridejos y el que constituye un término intermedio descloizita-arsendescloizita. Foto SEM: C. Menor-Salvan

En las minas de Madridejos, la descloizita es un secundario frecuente, aunque normalmente no se encuentra en gran cantidad. Se encuentra en forma de agregados de cristales tabulares brillantes que muy raramente superan el milímetro, aunque pueden hallarse cristales de hasta 2 mm. Presenta color anaranjado, rojo granate o pardo rojizo que destaca sobre la barita, que constituye la matriz habitual de este mineral, o sobre la mimetita a la que normalmente acompaña.

Su composición se aleja de la teórica para la especie, con el zinc como metal mayoritario y con un contenido elevado de cobre y arseniato, anión que le convierte en un término intermedio entre la descloizita y la arsendescloizita. Se trata pues de un arseniato-vanadato de zinc, plomo y cobre con un contenido inusualmente bajo de anión hidroxilo y con zinc como metal mayoritario en lugar del plomo. Analíticamente, podríamos asignarle la composición Zn (Pb,Cu) (AsO<sub>4</sub>)(VO<sub>4</sub>). Es posible hallar en el yacimiento cristales de simetría pseudohexagonal y color blanco o blanco verdoso que en un principio se confundieron con piromorfita y que sin embargo presentan una composición mucho mas ajustada a la descloizita teórica, sin contenido de cobre y arsénico, aunque son mucho más raros. Se esta planteando llevar a cabo el estudio cristalográfico de los vanadatos de plomo-zinc, dado su alejamiento de las composiciones esperadas para la especie.

En cuanto a su distribución en el yacimiento, la descloizita es mucho más abundante en la mina "La Pichita", donde la alteración del plomo en el filon ha sido mas intensa. En esta mina, la descloizita forma ejemplares ocasionalmente vistosos. En "Perdiguera" es más escasa, aunque también frecuente. En el único yacimiento en el que se ha localizado la desloizita blanca no arsenical ha sido en esta mina.

Elemento	Teórica	Muestra 1	Muestra 2
V	12,59	6,00	12,10
Zn	16,16	29,70	13,26
Pb	51,22	30,36	54,83
0	19,77	20,40	19,81
Cu	-	3,40	-
As	-	5,60	-

Та	b	la	1
	~	~	_

Tabla 1: Análisis elemental de la **descloizita**. Teórica:  $Pb(Zn)VO_4OH$ ; Muestra 1: Mina Perdiguera, Madridejos (Toledo). Cristales tabulares rojo-anaranajados; Muestra 2: Mina Perdiguera, Madridejos (Toledo). Cristales hexagonales blancos. Los datos son porcentajes en peso.

Sobre la fuente de vanadio, una explicación plausible es el aporte a partir de la materia orgánica de los terrenos detríticos en los que se asienta el yacimiento o contenida en la caliza encajante, en la que ocasionalmente aparecen pequeños nódulos de material carbonoso.

Por el momento, no han podido localizarse más minerales de vanadio en el yacimiento.

# Esfalerita

Aparece en la mina "Perdiguera" en forma de masas oscuras, parcialmente alteradas y fracturadas. Es mas abundante en la zona de menor potencia del filon, formando capas alrededor de la galena y masas en la zona de contacto con la caliza. Carece de interés coleccionistico.

# Fosfohedyfana

Este mineral es mucho más frecuente de lo que pudiera pensarse, ya que desde que se definió como especie en el año 2005 (Kampf et al.), la revisión de numerosos hallazgos de piromorfita y "piromorfita cálcica" han resultado ser este clorofosfato de plomo y calcio. Es habitualmente indistinguible de la piromorfita, siendo necesaria la determinación de calcio por análisis. En todos los yacimientos donde se la ha encontrado, forma cristales de simetría hexagonal de color blanco, blanco amarillento, amarillo verdoso, verde pálido o verde parduzco. La simetría hexagonal y el color mas pálido o blanco puede ser una pista para la identificación de posibles ejemplares de esta especie. En las minas de Madridejos, la fosfohedyfana es mucho más frecuente que el análogo sin calcio (piromorfita), formando pequeños cristales hexagonales algo abarrilados de pequeño tamaño y color blanco amarillento o verdoso.



Figura 12: **Fosfohedyfana**. Mina "Perdiguera". Este mineral es prácticamente indistinguible de la piromorfita, siendo reconocible analíticamente por su contenido en calcio. Es mas frecuente que la piromorfita en el yacimiento de Madridejos.

# Galena

La galena fue el mineral de plomo explotado en la mina "Perdiguera" y es el mineral primario de este metal. Es abundante en la mina "Perdiguera", siendo, sin embargo, vestigial en toda la corrida del filón explorada en la mina "La Pichita" (por su inaccesibilidad, el pozo no ha sido investigado).

No forma cristales apreciables, aunque en ocasiones forma cristales claramente idiomorfos incluidos en la baritina. La galena de este yacimiento contiene zinc, cobre y plata, siendo el contenido en esta de hasta 900 gramos por tonelada. El contenido de cobre y plata en la galena se debe a granos de exolucion de sulfosales de plata y calcopirita, que forma granos y pequeñas masas visibles en el contacto con la baritina, observables claramente en probetas pulidas.

Es raro encontrar muestras de mineral primario fresco sin influencia de la alteración supergenica Estas muestras de mineral primario solo han podido localizarse en la mina "Perdiguera". Sin embargo, es mucho más habitual que la galena tenga diversos grados de alteración supergenica, apareciendo fracturada y con las fracturas rellenas con carbonatos, sulfatos o arseniatos de plomo. En ocasiones, la galena ha desaparecido completamente, dejando "nidos" con pequeñas cantidades de secundarios de plomo. Es reseñable el hecho de que el plomo migra hacia las salbandas del filon, precipitando en las zonas de contacto con la caliza encajante en forma de mimetita, cerusita y anglesita.

# Hedyfana

El análogo arsenical de la fosfohedyfana. Como ya ocurría con esta, usualmente es difícilmente distinguible de la mimetita, requiriéndose la determinación de calcio. Fue considerada una variedad de la mimetita, hasta que la uniformidad química en los análisis permitió definirlo como una especie independiente. En las minas de Madridejos se ha podido observar en forma de cristales bipiramidales finos, casi aciculares, de color verde palido creciendo sobre una generación anterior de mimetita o formando pequeños grupos independientes de aspecto radial. Es común en el yacimiento, sin embargo su confirmación como especie debe ser analítica.



Figura 8: *Mimetita* y *hedyfana*. *Mina* "La Pichita", Madridejos (Toledo). La hedyfana aparece en esta muestra en forma de cristales aciculares mas claros sobre una primera generación de mimetita.

# Hemimorfita

Es poco frecuente en el yacimiento, pero en la zona más rica en esfalerita de la mina "Perdiguera" (la zona de menor cota, donde el filón aun no ha profundizado) se han localizado ejemplares con vistosos cristales tabulares en gavilla típicos de la especie. Asimismo aparece en forma de costras blancas cristalinas.

# Mimetita

Con diferencia, este arseniato de plomo es el secundario mas abundante en las minas de Madridejos y el que le ha dado la fama entre los coleccionistas por sus bellas cristalizaciones de color amarillo que hacen las delicias de los aficionados al *micromount*, faceta coleccionística afortunadamente cada vez mas extendida que viene a revitalizar pequeños yacimientos como este.

La mimetita es un cloro-arseniato de plomo, descubierto en el año 1835 en la mina *Treue Freundschaf*, en Sajonia (Alemania) y denominado Mimetita por su parecido con la piromorfita, con la que fácilmente puede confundirse. Otros nombres, actualmente en desuso, para esta especie son campilita, mimetesita y arsenpiromorfita.



Figura 7: *Mimetita. Mina* "La Pichita", Madridejos (Toledo). Haz de cristales milimétricos. Encuadre 1 cm. La mimetita es muy abundante en el interior de esta mina, junto con galena alterada y otros secundarios de plomo. Fotomicrografia: C. Menor-Salvan.

El análisis de la mimetita de Madridejos revela que existe una relación entre el hábito que presenta y su composición. Es característica en esta mina la rareza de los términos puros, encontrándose normalmente la mimetita con contenidos significativos de anión fosfato, igual que la descloizita se encuentra con contenidos elevados de arseniato. Así pues, en la mayoría de las muestras, el mineral es un intermedio mimetita-piromorfita, siendo rara la mimetita pura.

Se encuentra normalmente en agregados globulares y haces formados por infinidad de cristales hexagonales. También se halla en forma de costras, cristales fibrosos y aciculares. El color varia desde el blanco hasta el amarillo anaranjado y verde, siendo los agregados cristalinos de color amarillo canario, que llegan a alcanzar tamaños de 0.5 cm, los mas apreciados por los coleccionistas.



Figura 5: *Mimetita*. *Mina Perdiguera, Madridejos (Toledo). Agregados cristalinos sobre baritina. De coloraciones entre el amarillo y el verde, este es el hábito típico de la mimetita en las minas de Madridejos. Fotomicrografia: C. Menor-Salvan* 



Figura 10: *Mimetita*. *Mina* "La Pichita". Este tipo de crecimientos botroidales es la morfología más común en las minas de Madridejos.



Figura 9: **Mimetita y Coronadita**. Mina "Perdiguera", Madridejos (Toledo). La coronadita está muy extendida en todo el yacimiento, siendo junto con la calcofanita el oxido de manganeso más frecuente.



Figura 11: *Mimetita* sobre una macla de **cerusita**. Mina "La Pichita", Madridejos (Toledo).



Figura 13: Agregados en gavilla de cristales de **mimetita**. Mina "Perdiguera". Fotografia: Jean-Marc Johannet.

Elemento	1	2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 2
Р	-	6,85	2,41	-	1,83
As	15,10	-	9,14	12,90	10,49
Pb	69,61	76,38	54,90	56,41	48,79
0	12,90	14,15	22,52	22,69	27,68
Cl	2,38	2,61	2,69	2,61	2,27
Zn	-	-	0,5	-	-
Ca	-	-	-	1,14	2,35

Tabla	a 2
-------	-----

Tabla 2: Análisis elemental de la **mimetita** de Madridejos. 1:  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ ; 2:  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ; Muestra 1: Mina Perdiguera, Madridejos (Toledo), cristales aciculares; Muestra 2: Mina del Caballo, Madridejos (Toledo), agregado cristales hexagonales; Muestra 3: Mina Perdiguera, Madridejos (Toledo). Agregado globular de cristales hexagonales.

En la mina "La Pichita" la mimetita es muy abundante asociada a galena alterada, cerusita y ocasionalmente anglesita. Es fácil ir recorriendo los restos de filones

explotados en esta mina, de donde se pueden obtener los ejemplares con mimetita cristalizada con mas facilidad, debido a la humedad y meteorizacion del material, al contrario que en la mina "Perdiguera", donde hay que picar en caliza de gran tenacidad para poder extraer los restos de galena y secundarios de la salbanda del filón de Ba-Pb explotado. En la mina "Perdiguera", sin embargo, han aparecido los ejemplares de mayor tamaño, así como los de color verde.

### Piromorfita

Es muy rara en el yacimiento, prevaleciendo siempre la forma con mayor contenido de arsénico. Solo ha podido localizarse un ejemplar en la mina "Perdiguera", en forma de un agregado radial de cristales prismáticos muy finos cuyo análisis revela una proporción mayoritaria de fosforo.

### Smithsonita

Forma recubrimientos pulverulentos blancos en baritina y con esfalerita alterada muy extendidos en la mina "Perdiguera", aunque nunca en grandes cantidades. Sin interés coleccionistico.

# AGRADECIMIENTOS

A Antonino Bueno, que ha proporcionado ejemplares de minerales de zinc que han permitido completar este estudio. Al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) en cuyas instalaciones se ha realizado el estudio analítico de las muestras.

# REFERENCIAS

J.A. ALVAREZ DE QUINDOS Y BAENA (1804). Descripción histórica del Real Bosque y Casa de Aranjuez. Imprenta Real. Madrid.

A.R. KAMPF, I.M. STEELE, R.A. JENKINS (2205). Phosphohedyphane, the phosphate analog of hedyphane. Description and cristal structure. *American Mineralogist*, **91**: 1909-1917.
## Notas Breves

# Churchita-Y y Uranocircita de mina "Diéresis" (Sierra Albarrana, Córdoba)

César MENOR-SALVÁN<sup>(1)</sup> y José GONZÁLEZ DEL TÁNAGO<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

<sup>(2)</sup> Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense E-28040 Madrid (Spain) E-mail: <u>tanago@geo.ucm.es</u>

## INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de uranio de la Sierra Albarrana (Córdoba) son conocidos a nivel internacional tanto en su aspecto económico e industrial como mineralógico. Explotando como mineral primario la uraninita, brannerita y monacita-Ce, pronto se descubrió la gran relevancia de los cristales de brannerita presentes, los más grandes (hasta 15 cm) y mejor formados del mundo. Estos cristales se formaron a expensas de la riqueza en oxidos de titanio (rutilo e ilmeno-rutilo), ya que se forma por reacción del fluido rico en uranio con oxidos de titanio formados previamente. La mineralización de uranio se asocia a pegmatitas potásicas, que fueron explotadas principalmente en las minas "Diéresis", "Beta", "Umbría" y "Peña del Águila". Los minerales secundarios de uranio en estos yacimientos no son abundantes, siendo dominados por la uranocircita y la schoepita, que confiere la coloración amarilla a los cristales de brannerita de esta mina y acompaña a la uraninita alterada hidrotermalmente. La autunita, contrariamente a lo que se pensaba, es escasa.

### **CHURCHITA-Y**

Es un fosfato de ytrio hidratado isoestructural con el yeso, de fórmula  $YPO_4.2H_2O$ . Descubierto en 1865, su riqueza en tierras raras, que siempre acompañan al ytrio en sus minerales, hizo pensar que se trataba de dos especies, una rica en cerio y otra rica en ytrio. Es un mineral secundario, formado por meteorización de minerales primarios ricos en ytrio y tierras raras y en la mina "Diéresis" aparece junto con la uranocircita, otro fosfato formado por meteorización.



Figura 1: Agregados arracimados de churchita-Y rodeando un cristal tabular de uranocircita de 1 mm. Mina "Diéresis" (sierra Albarrana, Córdoba). Col. y foto: C. Menor-Salván

La churchita-Y es abundante en la mina "Diéresis", presentándose en fracturas y contactos entre el feldespato potásico y las masas de ilmeno-rutilo en forma de costras cristalinas de color blanco, esférulas y agregados radiales de pequeños cristales prismáticos, pequeñas masas de estructura fibrosa y brillo vítreo, nacarado o terroso. A pesar de su abundancia, el pequeño tamaño de los cristales y su contenido variable en tierras raras ha hecho su identificación difícil hasta ahora.

Elemento	Teórica 1	Muestra 1	Muestra 2		
Y	40.43	29.41	39.79		
Yb	-	5.54	1.19		
Dy	-	3.07	-		
Р	14.08	16.49	15.71		
0	43.65	45.49	44.08		
Otros	-	Ce	Ce		

Tabla 1: Análisis de la churchita-Y de mina "Diéresis". Teorica 1: YPO4.2H2O. Muestras 1 y2: mina "Diéresis", Hornachuelos (Córdoba)



Figura 2: Imagen de SEM de churchita-Y (gris claro) y uranocircita (blanco) en matriz de feldespato. Foto: C. Menor Salván-Centro de Astrobiología.

### URANOCIRCITA

Este mineral, un fosfato hidratado de uranilo y bario  $(Ba(UO_2)_2(PO_4)_2.12H_2O)$  fue descubierto en 1877 en la cantera Streuberg, en Sajonia (Alemania), un yacimiento clásico de minerales uraníferos. Forma parte de un grupo de fosfatos y arseniatos de uranilo  $(UO_2^{2^+})$  y metales bivalentes que constituyen lo que vulgarmente se conoce como "micas de uranio" por su hábito de cristalización en forma de agregados muy exfoliables de cristales tabulares y laminares ocasionalmente muy finos. La distinción *de visu* entre los diferentes miembros del grupo es muy difícil, requiriéndose en la mayoría de los casos una confirmación analítica de la especie de que se trata. No en vano, es muy frecuente la confusión de la uranocircita (contiene bario) y la saleéita (contiene magnesio) con autunita (contiene calcio) y de la torbernita (fosfato de uranilo y cobre) con zeunerita (arseniato de uranilo y cobre). Debemos advertir de nuevo que, en general, la distinción *de visu* de los minerales de uranilo es difícil, y solo puede realizarse cuando se conocen bien las especies que rinde un yacimiento en particular.

En la mina "Diéresis" se pueden recoger abundantes muestras de "mica de uranio" en fracturas del ilmenorutilo y particularmente en las zonas de contacto entre el ilmenorutilo y feldespato. Esta mica de uranio se presenta en forma de costras y cristales tabulares de color amarillo limón e intensa fluorescencia con luz ultravioleta.



Figura 3: Detalle de la morfología de los agregados esferoidales de cristales de churchita-Y (Mina "Diéresis", Sierra Albarrana, Córdoba). Foto: César Menor Salván-Centro de Astrobiología.

Elemento	Teórica 1	Teórica 2	Muestra 1	Muestra 2
U	43.49	47.07	38.67	39.79
Ba	12.68	13.58	11.35	10.19
Р	5.72	6.13	5.95	5.71
0	35.43	31.63	44.03	44.08
Otros	-	-	-	-

Tabla 2
---------

Tabla 2: **Teorica 1:** Ba(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O (uranocircita); **Teorica 2:** Ba(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (metauranocircita); **Muestra 1 y 2**: "mica de uranio", Mina Diéresis (Córdoba);

Manuscrito original recibido el 16 de marzo de 2010 Publicado: 31 de marzo de 2010 Notas Breves

# Laurionita y otros cloruros de plomo de la Sierra de Cartagena (Murcia)

César MENOR-SALVÁN

Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

## INTRODUCCIÓN

La minería en la Sierra de Cartagena tiene una historia larga que se remonta a tiempos prerromanos. A lo largo de su historia se han acumulado restos mineros, escombreras y escoriales, sometidos a meteorización en el clima de la zona, de escasa pluviosidad, ocasionalmente fuerte y ambiente litoral en el que las sales aportadas por el agua y aerosoles marinos pueden favorecer la alteración.

Un ambiente tan complejo como el de las minas del entorno de La Unión exigiría un estudio detenido de la paragénesis mineral, que aun puede arrojar sorpresas, ya que es un entorno donde típicamente las especies que se presentan raramente o en tamaños muy pequeños han pasado desapercibidas. En este caso, la influencia de agua marina o aguas cargadas de sales en antiguos escoriales hace razonable algún paralelismo con las minas de Laurion (Grecia), por lo que el autor emprendió la búsqueda de posibles especies de alteración neoformadas en escombreras o escoriales dispersos en diversos lugares de La Unión y de Portmán, resultando en el hallazgo que aquí se describe.

### LAURIONITA

Este oxicloruro de plomo ortorrombico, de formula Pb(OH)Cl, fue descubierto en antiguos escoriales de plomo de las minas de Laurion (Attika, Grecia) alterados por contacto con agua de mar. Posteriormente ha sido localizado en escoriales de numerosas localidades, como producto de alteración de la galena, asi como en zonas de oxidación con minerales de plomo expuestos a fluidos salinos.

Forma cristales prismáticos elongados en la dirección (010), resultando en un hábito tabular o plumoso. Los cristales pueden aparecer aislados cuando están bien formados o bien formar tapices, costras cristalinas o grupos más o menos radiales.



Figuras 1 y 2: Laurionita (40x). Sierra de Cartagena (Murcia). Muestra de escoria recogida en el entorno de la concesión "Cruz Chiquita", en cuyas vacuolas se han desarrollado los cristales del mineral.

Es un mineral parcialmente soluble en agua, con lo cual tanto su formación como la preservación de las muestras en su entorno está condicionada por la pluviometría o avenidas de agua marina. En este sentido, el ambiente semiárido de la Sierra de Cartagena puede favorecer la formación y el mantenimiento de cristales de este mineral.

En la zona de la Sierra de Cartagena se han encontrado algunas muestras, siempre de pequeño tamaño, en la concesión llamada "Cruz Chiquita", en La Unión, así como en algunos escoriales dispersos en la zona de Portmán, en el entorno del acceso al túnel "José Maestre" y en zonas próximas a la playa de la cola del caballo. En las muestras recogidas aparece como pequeños (1 mm e inferior) cristales incoloros, blancos o levemente amarillentos por tinción con hierro, con brillo vítreo y que pueden ser fácilmente confundidos a simple vista con costras cristalinas de yeso, muy frecuentes en los escombros de las minas de la zona. El análisis cuantitativo es compatible con el dimorfo laurionita-paralaurionita, siendo confirmada la laurionita mediante difracción de rayos X.



Figura 3: Imagen de SEM de la laurionita de la Sierra de Cartagena (Murcia). Se aprecia la morfología tabular muy fina de los cristales y la terminación prismatica de simetría aparentemente ortorrómbica.

### COTUNNITA Y PARALAURIONITA

La cotunnita, de formula PbCl<sub>2</sub>, fue descubierta en el volcán Vesubio (Nápoles, Italia), como un mineral exhalativo. Asimismo, se produce en la alteración de minerales de plomo primarios (galena) en ambientes áridos y salinos (Sierra Gorda, Chile). La cotunnita es soluble en agua y su formación en medio acuoso es improbable, tendiendo a la fijación de OH<sup>-</sup> alterando su morfología o formando laurionita.

En las muestras recogidas en La Unión se han observado esférulas y cristales cuya morfología es compatible con cotunnita, correspondiendo, sin embargo, su análisis al oxicloruro de plomo, por lo que podría tratarse de pseudomorfosis. Otras muestras, con el aspecto de costras cristalinas, si se corresponden analíticamente con el cloruro de plomo, no siendo confirmada la especie por otras vías.

La paralaurionita es el dimorfo monoclínico de la laurionita (ortorrómbico), siendo indistinguible de esta por análisis cuantitativo, siendo necesario un análisis por difracción de rayos X para distinguir ambas especies. No se ha podido confirmar analíticamente la presencia de esta especie en la Sierra de Cartagena, no siendo descartable sin embargo que pueda darse. Lamentablemente, a no ser que se aplique la difracción de RX o bien la morfología de cristales bien terminados permita distinguirlas, la paralaurionita y laurionita no son usualmente fácilmente distinguibles *de visu*.

Manuscrito original recibido el 18 de marzo de 2010 Publicado: 31 de marzo de 2010

## Notas Breves

# Hidroxicarbonatos de cobre y zinc del filón "La Cruz" Linares (Jaén)

César MENOR-SALVÁN

Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

## INTRODUCCIÓN

La presencia de monteras de óxidos y de mineralizaciones supergénicas tiene cierta importancia en el campo filoniano de Linares, si bien nunca han constituido una cantidad importante desde el punto de vista volumétrico (ver Colectivo Arrayanes et al. 2008 para una amplia revisión histórica y geológica). A pesar de su importancia relativamente escasa, los procesos de alteración supergénica han proporcionado ejemplares importantes de anglesita y cerusita, además de cantidades menores de otros minerales secundarios de plomo y/o cobre, cobalto y níquel. A pesar de la escasez actual de gossan o materiales oxidados procedentes de las zonas de oxidación en las escombreras y restos de acopios, el estudio detallado de la mineralogía del distrito de Linares aun puede deparar interesantes hallazgos. Asi, en 2008 se recogieron interesantes ejemplares de carbonatos de cobre-zinc en los restos de mineral de la zona oriental del filón "La Cruz", cuyo estudio ha permitido identificar la rosasita y en menor medida la auricalcita.

#### ROSASITA

La substitución del cobre por otros metales en la malaquita da lugar a la formación del grupo de la rosasita (Frost et al, 2007), de fórmula general  $(Me)(CO_3)(OH)_2$  donde Me puede ser uno o dos metales divalentes, como cobre (malaquita), magnesio (pokrovskita), cobre-magnesio (mcguinessita), cobre-cobalto (kolwezita), cobre-niquel (glaucosferita), niquel (nullaginita), o cobre-zinc (rosasita).

La rosasita, de formula  $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$  es un mineral relativamente común en las zonas de oxidación de depósitos de cobre-zinc, que forma grupos botroidales o mamelonares o bien esférulas formadas por cristales fibrosos, que les dan un aspecto aterciopelado o a veces acicular. El color varía entre el azul, azul verdoso o incluso verde pálido a incoloro. Usualmente se suele diagnosticar *de visu* la rosasita,

distinguiéndola de la auricalcita, a la que acompaña con frecuencia, por su color más intenso (debido al mayor contenido de cobre) y el aspecto vítreo o aterciopelado de las esferulas, frente al hábito acicular y color más pálido de la auricalcita. Esta distinción, si bien puede ser útil en algunos yacimientos, no debería ser tomada como una regla general, debiendo recurrirse siempre a la determinación analítica, ya que es frecuente que ambas especies sean indistinguibles a simple vista.



Figura 1: Rosasita sobre goethita (20x). Filón "La Cruz", Linares (Jaen). Col. y foto: C. Menor-Salvan.

La formación del carbonato de cobre o cobre/zinc dado en un yacimiento está definida principalmente por la proporción Cu/Zn del fluido mineralizante, teniendo preferencia la malaquita y la rosasita en ambientes más ricos en cobre y la auricalcita y la hidrocincita al empobrecerse en ese metal (Jagannadha Reddy and Frost, 2007).

En las muestras del filon "La Cruz", la rosasita se presenta en forma de agregados esferoidales o globulares de cristales aciculares muy finos o fibrosos, formando "sprays", de color verde azulado a verde pálido, desarrollados sobre goethita botroidal de color negro, formando ejemplares muy bellos, o en huecos en un gossan de oxido de hierro. El análisis de la proporción Cu/Zn puede orientar sobre la especie presente, si bien, como en el caso de la mera observación de visu, debería complementarse con otras técnicas, dada la gran variabilidad en el ratio de ambos metales para la auricalcita. No obstante, en general, la rosasita presenta Cu>Zn y la auricalcita Zn≥Cu. En el caso de la rosasita de Linares, el análisis es similar al de la localidad tipo (Tabla 1), correspondiendo una formula empírica Cu<sub>1,5</sub> Zn<sub>0.5</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Dada la diferencia estructural con la auricalcita, el análisis posterior mediante espectroscopía infrarroja, confirma la rosasita, presentando bandas diferenciadas tanto de la malaquita como de la auricalcita: dos bandas diferenciadas intensas a 1050 y 1100 cm<sup>-1</sup> que se corresponden con modos de streching de carbonato y deformación de OH diferenciados de la auricalcita.



Figura 2: Rosasita (40x). Filón "La Cruz", Linares (Jaen). Col. y foto: Jean-Marc Johannet.



Figura 3: Rosasita (40x). Filón "La Cruz", Linares (Jaen). Col. y foto: Cesar Menor-Salvan



Figura 4: Imagen de SEM de rosasita sobre goethita y posible calcita recubierta de sílice. Filón "La Cruz", Linares (Jaen). Foto: C. Menor-Salvan-CAB.

Elemento	Muestra 1	Muestra 2
Cu	43.0	42.9
Zn	15.1	14.7
С	6.0	5.4
0	36.0	36.0

Tabla 1

Tabla 1: Análisis de la Rosasita. **Muestra 1**: Filon "La Cruz", Linares (Jaén). **Muestra 2**: Rosasita. Localidad tipo (Sardinia, Italia). Datos en porcentaje en peso.

La rosasita es relativamente común como mineral de neoformación en la propia escombrera, por acción de agua rica en zinc sobre minerales previos de cobre, siendo posibles las pseudomorfosis de malaquita u otros minerales de cobre previos. Dada la menor presencia de auricalcita y la pobreza en esfalerita del yacimiento, tal vez la formación de estos minerales constituya un fenómeno local relativamente reciente, asociado a la propia actividad minera. La búsqueda de nuevas muestras de estas especies en Linares podría aclarar si el origen del mineral es supergénico o de neoformación.



Figura 5: Rosasita y auricalcita (20x). Filon "La Cruz", Linares (Jaen). Col. y foto: César Menor-Salván.

#### AURICALCITA

Menos frecuente que la rosasita en el filon "La Cruz", se han localizado algunas muestras, de habito dificilmente distinguible de la rosasita, si bien formados por cristales aciculares algo más desarrollados, de color azulado, cuya proporción Cu/Zn y el porcentaje de carbono es diferente, correspondiendo con una formula empírica Zn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, coherente con auricalcita, si bien la confirmación por XRD no ha dado datos concluyentes, pudiendo tratarse de una fase intermedia auricalcita-rosasita o auricalcita-georgeita. No se han observado hábitos típicos de auricalcita, como los cristales tabulares finos ("lath-like" o alistonados) o cristales aciculares más desarrollados. En determinadas condiciones de ratio Cu/Zn, pH y envejecimiento del material formado, puede tener lugar la precipitación conjunta de ambas especies (Bems et al.2003). Este proceso tiene gran importancia en la fabricación de catalizadores y pudiera darse raramente en la naturaleza. Dadas las condiciones del yacimiento, la presencia menor de esfalerita como fuente primaria del zinc y la posibilidad de que estemos ante un mineral de neoformacion, es coherente con los resultados analíticos observados.

#### Agradecimientos

A Antonino Bueno, cuyo "buen ojo" buscando muestras ha sido esencial en este estudio. Al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), en cuyas instalaciones se han realizado los análisis.

#### REFERENCIAS

COLECTIVO ARRAYANES, F. PALERO, G. GARCÍA (2008). Aproximación al distrito minero de Linares. *Bocamina*, **22**: 32-55.

B. BEMS, M. SCHUR, A. DASSENOY, H. JUNKES, D. HEREIN & R. SCHLOGL (2003). Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. *Chem. Eur. J.*, **9**: 2039-2052.

R.L. FROST, D.L. WAIN, W.N. MARTENS & B. JAGANNADHA REDDY (2007). The molecular structure of selected minerals of the rosasite group-An XRD, SEM and infrared spectroscopic study. *Polyhedron*, **26**, 275-283.

N. PERCHIAZZI (2006). Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinessite. Z. Kristallogr. Suppl., 23: 505-510.

Manuscrito original recibido el 26 de abril de 2010 Publicado: 28 de abril de 2010

# Recorridos mineralógicos por la sierra de Madrid. El embalse de El Atazar (I)

Ramón JIMÉNEZ MARTÍNEZ, Rafael P. LOZANO FERNÁNDEZ y Ruth GONZÁLEZ LAGUNA

Museo Geominero. Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23 E-28003-Madrid E-mails: <u>r.jimenez@igme.es</u>; <u>r.lozano@igme.es</u>; <u>ruth.gonzalez@igme.es</u>

### RESUMEN

La riqueza mineralógica de la Comunidad de Madrid se pone de manifiesto en los numerosos yacimientos (minas y afloramientos) que aparecen en su geografía. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, este patrimonio geológico resulta totalmente desconocido, o bien ha sido descrito en publicaciones muy específicas que no llegan a los posibles interesados. En este trabajo se propone una "Ruta Petrológica y Mineralógica" por las orillas del embalse de El Atazar, a lo largo de 2,5 km, con 7 paradas de observación, donde el lector puede ir reconociendo las distintas rocas y minerales que aparecen en sus afloramientos.

#### INTRODUCCIÓN

En el Museo Geominero (IGME), se está llevando a cabo la actualización de la colección de minerales de las Comunidades de Castilla-La Mancha y Madrid. Una de las actividades realizadas consiste en la revisión de los principales yacimientos minerales que han aportado o pueden aportar ejemplares a colecciones y museos. En este sentido, uno de los puntos singulares que presenta la Comunidad de Madrid es el embalse de El Atazar, donde se han recolectado un gran número de ejemplares cristalizados de cuarzo y feldespatos en las últimas décadas.

La singularidad de este sector consiste en la presencia de una "franja" de terreno desprovista de vegetación que se renueva periódicamente, donde es más fácil la exploración de posibles "geodas".

El embalse de El Atazar se localiza en la cuenca del río Lozoya, al N de la provincia de Madrid, siendo el mayor de la Comunidad, con casi la mitad de las aguas embalsadas en la región. Estas aguas para abastecimiento, bañan los terrenos de los municipios de Berzosa del Lozoya, Cervera de Buitrago, El Atazar, El Berrueco, Patones, Puentes Viejas y Robledillo de la Jara. En sus inmediaciones se han habilitado numerosas rutas de paseo a pie o en bicicleta, zonas de recreo y merenderos, posibilitando sus aguas una amplia oferta para la práctica de deportes acuáticos, destacando las actividades del Club Náutico de Cervera de Buitrago. Además, es un enclave privilegiado para la práctica del deporte de la pesca y la observación de flora y fauna. Sin embargo, en este caso, vamos a destacar el valor que presenta como patrimonio geológico, ya que constituye un verdadero muestrario petrológico, tanto de rocas ígneas como metamórficas, donde además podemos observar una importante diversidad mineralógica.

Se propone en este trabajo un recorrido de 2,5 km con 7 paradas, que permite apreciar la riqueza mineralógica de este sector. El tiempo estimado de duración de la ruta es de 3 horas, con paradas de entre 5 y 10 minutos, dependiendo de la singularidad del punto.

Tiene una dificultad media-alta, según el nivel de las aguas embalsadas: cuando éste es bajo se camina mejor porque se generan "playas" de superficie lisa. Cuando el nivel es alto, el recorrido es más accidentado ya que hay que caminar entre rocas.



*Figura 1: Ortoimagen del SIGPAC con la ruta mineralógica y paradas de observación. Obtenida en http://sigpac.mapa.es/fega/visor/* 



Figura 2: Camino de acceso restringido.



Figura 3: Parada 1, cantera de áridos.

## DESCRIPCIÓN DE LA RUTA

La ruta aparece señalada en la ortofoto del SIGPAC mediante una línea amarilla (Fig. 1) y se inicia en una cantera de áridos abandonada (Parada 1).

Hay que señalar que el acceso a este lugar se realiza por un camino restringido, sólo permitido a vehículos autorizados, por lo que en la mayor parte de los casos será necesario recorrer 1,2 km a pie por una pista forestal. Este camino sale hacia el S unos 350 m pasada la entrada del puerto deportivo de Cervera de Buitrago por la misma carretera. Se reconoce fácilmente porque a su entrada se prohíbe el paso de vehículos sin autorización (Fig. 2).

El trayecto hasta la primera parada discurre sobre el granito biotítico de La Cabrera, sobradamente conocido por la presencia de pegmatitas. En este tramo se están revisando en la actualidad los elementos de interés, para la futura publicación de otro recorrido mineralógico.

**Parada 1:** Cantera de áridos: se inicia el recorrido en esta pequeña explotación abandonada en una zona donde el granito se encuentra arenizado, constituyendo un "lehm" granítico, por lo que es un lugar favorable para la explotación de "jabre" (áridos finos arenosos compuestos por granos de cuarzo, feldespatos y micas), (Fig. 3).

Entre el punto 1 y el 2 se puede observar la típica morfología en berruecos o grandes bolos producto del diaclasamiento y erosión de la roca granítica (Fig. 4).



Figura 4: Berrocal formado en el granito biotítico de La Cabrera.

**Parada 2:** en este saliente hacia el embalse, aparece una bolsada pegmoaplítica (Fig. 5), emplazada en el lehm formado en el granito biotítico, por lo que es relativamente fácil encontrar pequeñas geodas con cuarzo y feldespatos, siendo mucho más escasos otros minerales como prehnita y epidota (González del Tánago, *et al.*, 1986 y Lozano, 2003).



Figura 5: Bolsada pegmoaplítica en la parada 2.

Entre este punto y el siguiente, en ocasiones se observan algunas acumulaciones de cristales de cuarzo o feldespatos entre la arena, que pueden estar informando sobre la proximidad de una geoda.



Figura 6: Contacto entre el granito (izquierda) y las rocas metamórficas (derecha).



Figura 7: Venas de segregación de cuarzo.

**Parada 3:** en esta parada puede observarse el contacto entre el granito y el material metamórfico encajante (Fig. 6), constituido aquí por paraneises con lentejones de rocas de silicatos cálcicos, pertenecientes al "Dominio del Guadarrama Occidental" (Bellido y Rodríguez Fernández, 1998). En el campo se distingue perfectamente el contacto neto ya que separa rocas de diferente color y textura.

Entre el punto 3 y el 4, se discurre por paraneises con abundantes venas de segregación metamórfica (Fig. 7), que presentan una dirección de esquistosidad principal entre N-S y N20°E, con buzamientos entre 60° y subverticales siempre hacia el E.

En la parte final del sector aflora un dique de pórfido granítico de unos 20 m de potencia (Fig. 8). Este pórfido se emplaza a favor de una fractura de dirección N-S que pone en contacto los paraneises con esquistos micáceos de menor grado metamórfico. No presenta interés a nivel museístico-coleccionístico.

**Parada 4:** en esta parada los esquistos muestran una especie de "moteado" producto del metamorfismo térmico de contacto del "Plutón de La Cabrera" (Bellido, 1986). Estas manchas no son más que los minerales neoformados cuando el granito intruyó en el material metamórfico encajante y tienen un aspecto similar a "moscas", por lo que en el argot geológico se dice que estas rocas están "mosqueadas" (Fig. 9).

El tramo esquistoso presenta venas de segregación de cuarzo, que pueden contener además feldespato potásico y ocasionalmente pequeños haces milimétricos de cristales aciculares de turmalina y cristales también milimétricos de ilmenita. Estas venas pueden llegar a constituir "boudins" de varios metros de potencia.



Figura 8: Pórfido granítico en las proximidades de la Parada 4.

**Parada 5:** aunque seguimos atravesando la zona de esquistos mosqueados, llegamos a un lentejón de rocas de silicatos cálcicos, donde es posible observar anfíboles cálcicos en cristales verdosos centimétricos (Fig. 10).

Lo normal es que estas rocas aparezcan según niveles decimétricos concordantes con la esquistosidad, frecuentemente "aboudinados", es decir, estirados según la dirección de transporte tectónico.



Figura 9: Esquisto mosqueado.

El resto del tramo hasta el punto 5 está ocupado por esquistos cloríticos con granate, también con frecuentes venas de segregación, que llegan a ser tan abundantes que cubren el terreno de fragmentos de cuarzo lechoso. Ocasionalmente se han observado algunas sillimanitas asociadas a estas venas.



Figura 10: Ejemplar de anfíboles cálcicos. Colección Museo Geominero.

**Parada 6:** desde este punto hasta la séptima parada, los materiales metasedimentarios se ajustan al "Dominio de Somosierra", (Bellido y Rodríguez Fernández, 1998), disminuyendo la intensidad del metamorfismo hacia el E. Por tanto, avanzamos hacia materiales metamórficos de grado cada vez menor, con paragénesis estaurolita+granate hasta cloritoide+granate.

El punto de observación es uno de los más interesantes a nivel mineralógico. Se localiza unos 50 m al E, pasado el tendido eléctrico de alta tensión. Se trata de un afloramiento excepcional de esquistos con granate y grandes cristales de estaurolita (Fig. 11).



Figura 11: Esquisto noduloso mostrando los nódulos de estaurolita.

El granate carece de interés a nivel coleccionístico, pero la estaurolita se presenta bien cristalizada, en prismas pseudohexagonales, que a menudo sobrepasan los 5 cm de longitud. Los primeros 25 m de afloramiento son los mejores para observar buenos cristales, aunque no se han localizado maclas en cruz, tan representativas de esta especie mineral. Un poco más adelante, se puede observar una potente vena de cuarzo (Fig. 12) y pasada ésta, un nivel de esquistos con cloritoide y granate, que será muestreado en la parada 7.

Para no tener que rodear el promontorio que se adentra en el embalse, se cruza por un pequeño estrechamiento que nos comunica directamente con la siguiente parada.

**Parada 7:** la última parada constituye otro punto de interés mineralógico, con un afloramiento de esquistos con cloritoide y granate. El granate es similar al mencionado en la parada anterior, mientras que el cloritoide aparece en cristales idiomorfos de hasta 2 cm con su cara plana paralela a la esquistosidad principal de la roca. Por este motivo, las planchas de esquisto resultan muy atractivas ya que muestran buenas superficies brillantes con cloritoides (Fig. 13).



Figura 12: Vena de cuarzo.



Figura 13: Esquisto con cloritoide.



Figura 14: Tramo final del recorrido visto desde el alto de las casas del pastor.

Desde este punto cabe la posibilidad de subir hacia las casas del pastor, desde donde se tienen buenas vistas de la parte final del recorrido (Fig. 14) y regresar a Cervera de Buitrago por otra pista forestal, pero la subida entraña gran dificultad por lo escarpado del lugar, por lo que se aconseja desandar el recorrido y volver por la misma ruta.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos agradecer a Enrique Díaz Martínez por la revisión del trabajo y a Pedro Carrión Juárez, por su colaboración con la fotografía.

Este trabajo se incluye dentro del proyecto del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) "Actualización y puesta en valor de la colección por comunidades autónomas del Museo Geominero: Madrid y Castilla-La Mancha".

## REFERENCIAS

BELLIDO, F. (1980) Estudio del metamorfismo de contacto producido por la intrusión del plutón granítico de La Cabrera. *Estudios Geológicos*, **36**: 85-92.

BELLIDO, F., RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. (1998) *Mapa geológico de España, E 1:50.000 n° 484 (Buitrago del Lozoya)*. Segunda serie (MAGNA). ITGE, Madrid.

GONZÁLEZ DEL TÁNAGO, J.; BELLIDO, F., GARCÍA CACHO, L. (1986) Mineralogía y evolución de las pegmatitas graníticas de La Cabrera (Sistema Central Español). *Boletín Geológico y Minero*, **47**(1): 103-121. LOZANO, R.P. (2003) Petrología de los rellenos cálcicos hidrotermales de las cavidades miarolíticas del Plutón de La Cabrera (Madrid). Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 373 pp.

Notas Breves

# Los minerales del grupo de la Calcosina en la mina "Las Cruces", Gerena (Sevilla)

César MENOR-SALVÁN<sup>(1)</sup>, Iván CARRASCO<sup>(2)</sup> y Gonzalo GARCÍA<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200 E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain) E-mail: <u>menorsc@inta.es</u>

> <sup>(2)</sup> Cobre Las Cruces, S.A. Ctra. SE-3410, Km. 4,100 Apartado de correos, 22 E-41860 Gerena - Sevilla (Spain) E-mail: <u>ivan.carrasco@cobrelascruces.com</u>

<sup>(3)</sup> Tolsa, S.A. Ctra. Vallecas-Mejorada del Campo km 1,600 E-28031 Madrid (Spain) E-mail: <u>ggarcia@tolsa.com</u>

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Las Cruces fue descubierto en mayo de 1994 por Riomin Exploraciones, S.A. tras sondear una anomalía gravimétrica delimitada en permisos demarcados en terrenos Terciarios del valle del Guadalquivir. Como ya ocurrió con otros yacimientos en la Faja Pirítica Ibérica (p.ej. Neves Corvo), el hecho de encontrarse en áreas donde el CVS (Complejo Vulcano-Sedimentario) no afloraba, mantuvo ocultas e intactas estas excelentes minas hasta que la tecnología permitió su descubrimiento en el último cuarto del siglo XX. Caracterizada por más de 400 sondeos, se definió una masa de sulfuros secundarios formada fundamentalmente por calcosina masiva (el "negrillo" de los mineros de la FPI), con unas reservas de 17,6 Mt y una ley media de 6,2% o, de otro modo, 1 millón de toneladas de cobre contenido. Se trata del yacimiento de cobre más rico del mundo en explotación en la actualidad.

Además existen recursos adicionales como un gossan con oro, plata y plomo, formado por una mineralogía compleja con galena y siderita, y más de 30 Mt de sulfuros primarios polimetálicos de cobre, plomo, zinc y plata, así como un stockwork de cobre, pendientes de definición mediante nuevas campañas de sondeos. En 1999, el proyecto fue adquirido por la empresa MK Gold Company que creó la filial Cobre Las Cruces S.A. (CLC) con los objetivos de optimizar el proyecto de explotación y obtener los permisos necesarios para la puesta en marcha del mismo.



Figura 1: Acceso a la zona de enriquecimiento secundario en la fase 1 de la corta (color negro en el fondo de la imagen). Se observa el corte de la falla F1, de 15 m de salto, a cuya derecha en la imagen se sitúa el gossan siderítico.

Desde un primer momento, el proyecto se planteó atendiendo a criterios de sostenibilidad. Las Cruces se encuentra a 130 m de profundidad bajo la serie de margas azules del Guadalquivir e inmediatamente a muro de la secuencia de arenas, calcarenitas y conglomerados Miocenos que constituyen el acuífero regional Niebla – Posadas.



Figura 2: Modelo tridimensional del yacimiento de Las Cruces generado con los sondeos de exploración. En color rosado, las reservas de sulfuros secundarios. En verde, el sulfuro polimetálico primario (Fuente: Cobre Las Cruces, S.A.).

Dada la poca profundidad a la que está el mineral, se diseñó una explotación a cielo abierto con seis fases de desmonte. Para proteger el recurso hídrico subterráneo, se planteó una infraestructura de pozos denominada Sistema de Drenaje y Reinvección (SDR) cuva misión es el drenaje preventivo del acuífero en la zona afectada por las labores mineras y la reinvección de las aguas drenadas a fin de preservar el recurso hídrico. Adicionalmente, el agua bombeada que así lo requiera será tratada por ósmosis inversa para garantizar las mejores condiciones de calidad antes de ser reinvectada en el acuífero a más de un kilómetro de la mina. Otros aspectos destacables del Proyecto son los relacionados con la protección del medio ambiente, practicándose la restauración progresiva de las escombreras y otras áreas afectadas de forma simultánea a las labores mineras. El tratamiento del mineral se realiza en una planta hidrometalúrgica: el cobre se obtiene mediante lixiviación atmosférica, extracción por solventes y precipitación por electroobtención. El producto final de CLC son cátodos de clase A que llegan a tener una pureza del 99,999%. La producción anual prevista a máxima capacidad es de 72.000 t de cátodos. Considerando las reservas conocidas en la actualidad, esto se traduce en una vida mínima de la mina de 15 años.

En agosto de 2005, la multinacional canadiense Inmet Mining Corp. adquirió el 70% de CLC y comenzó los trabajos de puesta en marcha en otoño de ese mismo año, con la perforación de los primeros pozos del SDR. En la primera mitad de 2006 comenzó el

desmonte de la corta, llegándose al primer mineral en mayo de 2009. Una semana después se producía el primer cátodo de cobre en la planta hidrometalúrgica.



Figura 3: Vista aérea de la planta hidrometalúrgica (Fuente: Cobre Las Cruces, S.A.).

En la actualidad, la corta es circular con 900 m de diámetro en la coronación y 190 m de profundidad. Se trabaja en las fases 1 (mineral) y 2 (en la que se está a punto de alcanzar el mineral) y se ha iniciado el desmonte de la fase 3.

El interés minero, metalúrgico, geológico, geoquímico y mineralógico del proyecto Las Cruces es enorme. Gracias a la política de CLC de apertura a los investigadores, Las Cruces representa una oportunidad única para mejorar nuestros conocimientos científicos sobre este tipo de yacimientos en todas estas áreas. En este artículo describiremos la ocurrencia de sulfuros de cobre cristalizados, principalmente calcosina, especie de la cual se han obtenido los mejores ejemplares de la Península Ibérica.

#### CALCOSINA

La calcosina es el primer mineral del grupo de sulfuros no estequiométricos de cobre ("sulfuros ricos en cobre"), junto con la djurleíta, digenita y roxbyita. Durante mucho tiempo se ha considerado una fase estequiométrica  $Cu_2S$ ; sin embargo el refinamiento del estudio de las estructuras de los minerales muestra que se trata de una fase  $Cu_{1.99-2}S$  y que presenta una interesante interrelación con otros miembros del grupo, en particular con la djurleíta ( $Cu_{1.95-2}S$ ), de la que usualmente es indistinguible de visu (ver apartado siguiente).

La calcosina en cristales idiomorfos comenzó a observarse en la mina de Las Cruces en junio de 2009, en el banco -120/-125 de la fase 1. Allí los cristales aparecían en su

mayoría sueltos, mezclados entre la masa de mineral, fuertemente atacada por los procesos de lixiviación natural y muy descompuesta, incluso localmente arenizada. En los bancos inferiores el mineral se vuelve más masivo. Sin embargo, existe una estructura con dirección Norte – Sur denominada F1 que divide el yacimiento en dos mitades. La presencia de abundantes cavidades y grietas relacionadas con esta estructura, ha propiciado el espacio para el crecimiento de los cristales de sulfuros de cobre, cuyo tamaño varía desde cristales submilimétricos hasta individuos de 4 cm y de color entre gris plomo, gris acero o negro. Las cavidades están en muchas ocasiones tapizadas de calcita, de color blanco, lo que unido a la extraordinaria perfección y la variedad de hábitos en los que se presentan los cristales de calcosina, da lugar a ejemplares muy remarcables. El hábito más común observado hasta ahora en Las Cruces es la forma {110}, macla de contacto de seis individuos que confiere al cristal una simetría hexagonal. Esta forma aparece comúnmente en forma tabular con escaso desarrollo de las caras (110), en forma prismática similar a los conocidos cristales de aragonito del Keuper o con forma de estrella.

La tendencia a esta forma hexagonal, a pesar de la celda unidad monoclínica de la calcosina, es consecuencia de la estructura cristalina, ya que la calcosina es realmente un compuesto intersticial de cobre en un patrón estructural hexagonal de átomos de azufre. Esta estructura, a su vez, favorece la formación de maclas, siendo así que la forma tabular pseudohexagonal puede considerarse una macla de 6 individuos rotados en múltiplos de 60° (Evans, 1981).



Figura 4: Calcosina. Cristal tabular {110} de simetria pseudohexagonal sobre calcita. En el centro de las caras (113) se observan unos "defectos" que realmente son la unión entre cristales individuales y vestigios de las caras (012). Campo de visión: 5mm (Colección y foto: Cesar Menor-Salvan)

La variedad de hábitos de la calcosina puede estar relacionada con el ambiente de formación complejo del yacimiento, ya que el mineral presenta dos polimorfos:

hexagonal, que se forma a temperaturas mayores de 103°C (Pósfal y Buseck, 1994; Evans, 1979) y monoclínico, formado a temperaturas inferiores. El polimorfo hexagonal es inestable a temperatura ambiente, transformando su estructura a monoclínica, estable. Esta circunstancia lleva a pensar a algunos investigadores que la presencia de formas tabulares hexagonales es indicativa de procesos a mayor temperatura, con transformación en polimorfo estable a temperatura ambiente y formación de djurleíta, estable a temperaturas inferiores a 93°C. En efecto, en Las Cruces la formación de ejemplares cristalizados de hábito pseudohexagonal de calcosina puede estar relacionada con una fase hidrotermal tardía de temperatura relativamente elevada (posiblemente superior a 100°C). Este proceso se evidencia por la cristalización de zeolitas de la serie harmotoma-phillipsita(Ca) durante el mismo evento y que acompañan a los cristales del sulfuro de cobre en gran parte de las muestras estudiadas. Las zeolitas con bario son frecuentes en sistemas filonianos hidrotermales, formandose por la lixiviación de bario de la roca encajante (normalmente de feldespatos) por parte del fluido caliente. La cristalización de la harmotoma suele tener lugar en el rango 60-90°C en sistemas filonianos metalicos, por lo que es habitual que los grupos de cristales de zeolitas crezcan sobre los cristales pseudohexagonales de calcosina, formados en primer lugar a temperatura más elevada, situación que nos encontramos en Las Cruces.



Figura 5: Cristal idealizado del hábito más común de la calcosina de Las Cruces, la macla {110}, pseudohexagonal. El desarrollo de las caras (113) y (110) es variable, dando lugar a individuos tabulares o prismáticos de aspecto abarrilado.

Menos común es el hábito prismático, con cristales de la forma {001}, posiblemente relacionado con cristalización a temperatura inferior a 103°C. Los cristales aislados, tanto tabulares pseudohexagonales como prismáticos, son una característica del yacimiento de Las Cruces, recogiéndose los ejemplares de mayor tamaño en grietas y cavidades tapizadas de calcita, formadas en una fase hidrotermal tardía. Sin embargo, la presencia de maclas de penetración es común en la zona de enriquecimiento secundario del yacimiento, creciendo directamente sobre sulfuro masivo. En especial se observa la macla de penetración en {032}, proporcionando ejemplares muy bellos y



característicos, con maclas de color gris acerado o negro e intenso brillo metálico, formadas por dos o más individuos, dando lugar a ejemplares de morfología compleja.

Figura 6: Calcosina. Macla de penetración en {032} de dos individuos hexagonales (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 7: En este ejemplar de calcosina (1.5 cm) se puede observar claramente el maclado que forma los cristales pseudohexagonales comunes en Las Cruces (Foto: Honorio Cócera).



Figura 8: Calcosina. Cristal prismático {001} sobre calcita (campo de visión 7 mm). El maclado de este tipo de cristal conduce a las formas pseudohexagonales comunes en el yacimiento. (Foto: César Menor-Salván)



Figura 9: *Grupo radial de cristales prismáticos de harmotoma junto a una macla de calcosina (campo de visión 2 mm; Foto: César Menor-Salván).* 



Figura 10: Calcosina. Grupo complejo de 5 mm, formado por maclas de penetración y prismas hexagonales (Foto: J.M. Sanchis).

En los primeros hallazgos de calcosina, predominaba la forma {112}. Estos ejemplares, con cristales de tamaño centimétrico y color gris plomo, pueden ser fácilmente confundidos a primera vista con galena. Con el avance de los trabajos de la corta, han ido predominando las otras formas descritas y, dadas las característica del yacimiento, es previsible que sigan apareciendo ejemplares cristalizados mientras se explote la zona de enriquecimiento de sulfuros de cobre.


Figura 11: Extraordinario cristal tabular de calcosina sobre calcita (Foto J.M. Sanchis)

Actualmente se está llevando a cabo el estudio detallado de los diferentes hallazgos de calcosina en diferentes ambientes del yacimiento, por lo que los resultados analíticos actuales deben considerarse como provisionales. Si bien los cristales analizados descritos aquí pertenecen a la calcosina, no se puede descartar la presencia de djurleíta en formas pseudohexagonales así como los intercrecimientos calcosina-djurleíta, presencia de digenita en asociación con djurleíta y en cristales aislados.



Figura 12: Vista en detalle del cristal de calcosina de la figura 11, de simetría pseudohexagonal distorsionada por elongación de algunas de sus caras. El intenso brillo metálico es habitual en los cristales de calcosina de Las Cruces (Foto César Menor-Salván)



Figura 13: Ejemplar de calcosina de 1  $\times$  0.7 cm, con una macla de penetración en  $\{032\}$  en primer plano (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 14: El intenso maclado y stacking hexagonal de calcosina puede dar lugar a crecimientos complejos, como en este caso (Foto: Honorio Cócera).



Figura 15: Apilamiento (stacking) de cristales tabulares de calcosina (Foto: Honorio Cócera).



Figura 16: Cristal pseudohexagonal de calcosina (Foto: Honorio Cócera).



Figura 17: Soberbio ejemplar de calcosina de 3x2 cm (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 18: Ocasionalmente los cristales de calcosina alcanzan dimensiones notables. El de la imagen se desprendió de su matriz tras una voladura en el banco -135 (mayo de 2010).



Figura 19: Intercrecimiento de cristales hexagonales de calcosina de 1 cm con gran desarrollo en el eje c que les confiere un aspecto piramidal (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 20: Cristal de calcosina de 1.5x1cm. (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 21: Los crecimientos complejos de cristales pseudooctaedricos muy estriados, formados por maclado polisintetico. Son frecuentes en Las Cruces. Este tipo de ejemplares están constituidos por djurleíta o mezcla de fases djurleíta-calcosina y ocasionalmente digenita (Foto: J.M. Sanchis).



Figura 22: Calcosina (grupo de 3mm) sobre calcita (Foto: J.M. Sanchis).

## DJURLEITA

El sistema formado por los "sulfuros ricos en cobre" (calcosina-djurleita-digenitaroxbyita-anilita) es muy complejo y no ha sido convenientemente estudiado hasta tiempos recientes, en los que se ha definido el diagrama de fases y establecido las relaciones entre los tres minerales. Por ello, es muy posible que muestras antiguas (>15-20 años) clasificadas como calcosina, sean realmente djurleita o viceversa, o incluso intercrecimientos de ambas, dado que las dos especies son difíciles de distinguir de visu y posiblemente sean igual de abundantes, apareciendo juntas en todos sus yacimientos y en proporciones comparables.

Las Cruces no constituye una excepción en cuanto a la abundancia de la djurleíta, siendo sin embargo un caso especial en el que esta última se distingue con facilidad de la calcosina cuando aparecen en forma de cristales idiomorfos. En efecto, se ha identificado hasta la fecha la djurleita en forma de cristales de pequeño tamaño (1 cm e inferior) con morfología en maclas {112} de simetría pseudooctaedrica, granular, masiva o en cristales subeuhedrales en los que se observan caras triangulares muy estriadas. Los cristales suelen mostrar un fuerte estriado consecuencia de *etching* provocado por fluidos posteriores a la cristalización y evidencian el maclado polisintético que da lugar a la simetría octaédrica. El ataque en ocasiones da lugar a ejemplares con cristales redondeados o parcialmente disueltos.

Los primeros ejemplares localizados (confirmados por técnicas de microscopía analítica) proceden de una zona brechificada asociada a la falla F1 en la zona centro/sur de la fase 1 (bancos -130 y -135). La djurleíta aparece acompañada por cristales de calcita que recubren los clastos de sulfuros. En ocasiones, la calcita es la que ha cristalizado sobre las drusas de djurleíta, apareciendo individuos aislados de hasta 1 cm que dan cierta vistosidad al conjunto.



Figura 23: Cristal de 4 mm de djurleíta sobre sulfuros de cobre de grano fino (Foto: Cesar Menor-Salvan).

También aparece en forma de intercrecimientos junto con calcosina, formando agregados esferoidales o crecimientos apilados de cristales tabulares de simetría hexagonal (banco -140 Sur de fase 1).

## DIGENITA

La digenita constituye el sulfuro de cobre del grupo con el mayor rango de composición  $(Cu_{1.75-2}S)$ . Cristaliza en el sistema trigonal y es raro en cristales. Cuando los forma, suelen tener hábito pseudocúbico, en forma de cubos modificados u octaedros. Habitualmente es masiva o forma intercrecimientos con djurleita y otros sulfuros de cobre.

Afortunadamente, puede distinguirse de la calcosina-djurleita por sus propiedades ópticas, teniendo un color azul característico en secciones pulidas. Es un mineral común en zonas de enriquecimiento de cobre, constituyendo un mineral secundario formado por alteración de sulfuros primarios de cobre (calcopirita y bornita) o también por alteración hidrotermal a temperatura inferior a 90°C de la calcosina-djurleíta (Hatert, 2005).

En el yacimiento de Las Cruces, la digenita es ubicua y es la fase de sulfuro de cobre prevalente en toda la zona de enriquecimiento secundario del yacimiento, apareciendo en forma masiva asociada con pirita, bornita, covellita, calcosina y djurleíta (Knight, 2000).



Figura 24: Pequeña drusa (1,8 cm) de cristales de djurleíta con calcita sobre sulfuros de cobre masivos (Foto: Cesar Menor-Salvan).

Se ha localizado recientemente en el talud sur del banco -140 de fase 1 en forma de drusas de cristales pseudooctaedricos, así como en intercrecimientos con djurleíta y calcosina. Una pista para el reconocimiento en el campo o de visu de la digenita es la presencia de líneas de crecimiento cristalino "triangulares" muy características. Se han observado interesantes ejemplares en los que hay crecimiento de una segunda generación de calcosina-djurleita, en forma de agregados esferoidales formados por multitud de cristalitos hexagonales, sobre digenita-djurleita euhedrales o subeuhedrales. Sin embargo, la digenita parece ser el menos frecuente de los sulfuros de cobre de este grupo en el yacimiento de Las Cruces, en cuanto a la aparición de ejemplares de colección, predominando la calcosina o la asociación calcosina-djurleita.

El estudio detallado del grupo de la calcosina en Las Cruces está en proceso, no estando exento de dificultad, dada la similitud morfológica y composicional de estos minerales y la aparición de intercrecimientos. Sin embargo es presumible que se logre una descripción precisa de los ejemplares cristalizados recogidos en la mina y posiblemente la identificación de más sulfuros de cobre que completen la paragénesis de sulfuros secundarios de este metal. En este sentido, la próxima finalización del desmonte de la fase 2 permitirá el acceso al 40% de la corrida mineralizada del yacimiento, lo que ofrece oportunidades de obtener nuevo material que permita continuar este trabajo.

En conclusión, la mina de Las Cruces ha permitido descubrir una asociación de sulfuros de cobre cristalizados de gran calidad y variedad, que ofrecen una oportunidad única de estudiar detalladamente los hábitos e interrelaciones de estas especies, además de constituir un hallazgo mineralógico de primer orden para la Península Ibérica.

## AGRADECIMIENTOS

A Cobre Las Cruces S.A. por las facilidades dadas para la elaboración de este trabajo y por el permiso para su publicación. Al Prof. Francisco Velasco por su ayuda y discusiones aclaratorias en torno a la mineralogía de Las Cruces.

## REFERENCIAS

H.T. EVANS (1979) The crystal structures of low chalcocite and djurleite. Z. *Kristallogr.*, **150**: 299-320.

H.T. EVANS (1981) Copper coordination in low chalcocite and djurleita and other copper-rich sulfides. *Am. Mineral.*, **66**:807-818.

F. HATERT (2005) Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Can. Mineral.*, **43**: 623-635.

F.C. KNIGHT (2000). The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces deposit, Spain. Ph.D. Thesis, University of Wales, Cardiff (UK).

M. PÓSFAI, P.R. BUSECK (1994) Djurleite, digenite and chalcocite: Intergrowths and transformations. *Am. Mineral.*, **79**: 308-315.

Manuscrito original recibido el 23 de julio de 2010 Publicado: 17 de octubre de 2010

