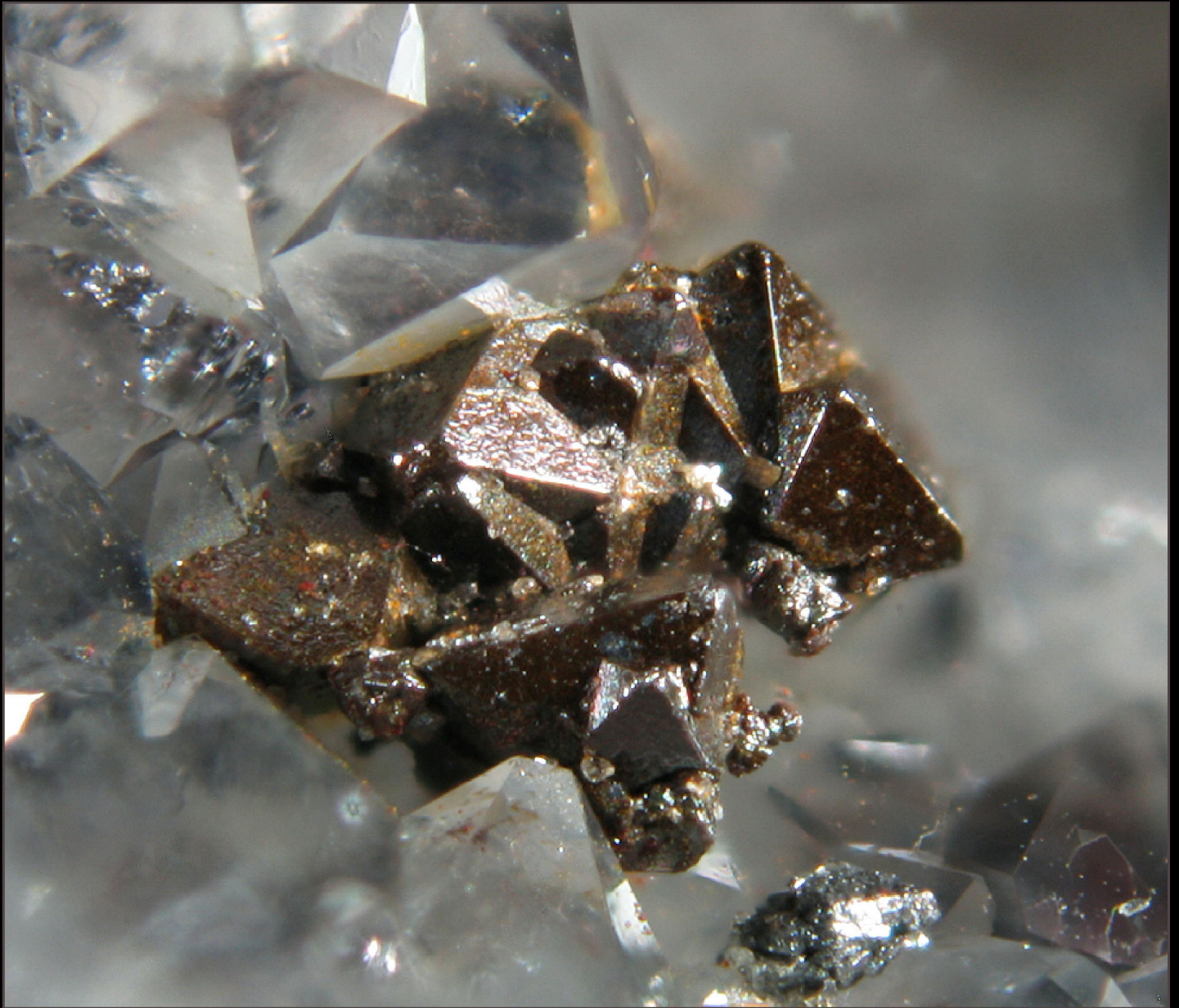


ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



V22011

MTIEDIT

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



V22011

MTIEDIT

ACOPIOS
An Iberian Mineralogist Journal
Revista Digital de Mineralogía Topográfica Ibérica

Volumen 2, 2011 ISSN 2171-7788

DIRECTOR

C. Menor
Centro de Astrobiología (CSIC-INTA)

EDITOR JEFE

J. Alonso
Museo de Ciencias Naturales de Álava

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, 2011

Versión impresa de su original *on line*
WWW.MTI-ACOPIOS.BLOGSPOT.COM
ACOPIOS-2011.PDF

ACOPIOS

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

Sumario

EDITORIAL	i
R. JIMÉNEZ MARTÍNEZ, R.P. LOZANO FERNÁNDEZ, R. GONZÁLEZ LAGUNA y P. PRADO HERRERO <i>Recorridos mineralógicos por la sierra de Madrid. El embalse de El Atazar (II)</i>	1-12
I. RAMOS y C. MENOR-SALVÁN <i>La vanadinita de mina "La Solución", Fuente Obejuna (Córdoba, España)</i>	13-22
C. MENOR-SALVÁN <i>Actualización mineralógica de las minas de Albuñuelas (Granada)</i>	23-28
C. MENOR-SALVÁN <i>La microscopía química clásica: una técnica didáctica y de bajo coste para la identificación de metales en minerales</i>	29-58
C. MENOR-SALVÁN <i>Minerales de plata de la mina "Las Cruces", Gerena (Sevilla, España)</i>	59-69

Tiene el lector ante sus ojos el volumen 2 de la revista Acopios. En él podrá ver diversos estudios relacionados con la taxonomía mineral: la descripción y catalogación de especies minerales de diversos yacimientos. Este año, Acopios ha mostrado dos novedades interesantes: la vanadinita de Fuenteobejuna y los minerales de plata de Las Cruces. Espero que la lectura de los artículos que componen este volumen sea del agrado del lector. Sin embargo, lo que no va a encontrar en ellos es el esfuerzo que supone la realización de estos trabajos, que requiere revisar gran cantidad de muestras, realizar análisis e interpretarlos y todo ello en unas condiciones económicas penosas.

Cerramos este segundo volumen con una sensación agridulce. Por un lado, el éxito que supone haberlo terminado y por otro lado el fracaso que supone la falta de colaboración y apoyo a todos los niveles por parte de la comunidad de personas interesadas en el tema. Quizá, de nuevo, no hemos dado con las condiciones necesarias, situándonos en un punto intermedio entre la mineralogía más profesionalizada y los intereses de los aficionados, cada vez más alejados de un mundo científico cada vez más cerrado y restringido por la falta de apoyo social y económico. Muchas veces vemos interesantes y documentados textos, así como análisis, a veces complejos, publicados en foros. Sin embargo, esos esfuerzos no se reflejan en la redacción de artículos destinados a aparecer en publicaciones organizadas. Seguramente haya muchas razones para ello y sería extenso analizarlas.

El mundo de la mineralogía en España es de un nivel muy bajo a todos los niveles, tanto en lo que concierne a los aficionados, coleccionismo y mineralogía científica. Tomemos la escasez de publicaciones, la escasez de producción de textos en español (textos casi siempre firmados por las mismas personas) y unámoslo a la soledad y desunión de las pocas personas que trabajan en la mineralogía de la Península Ibérica, más interesadas en competir y pelear entre ellos y en establecer sus egos que en construir nada positivo. El resultado no augura un futuro muy alentador. Desde Acopios hemos querido hacer lo posible por la cultura del mineral y por su "historia natural", término en desuso pero infinitamente bello, pues cada mineral, por encima de su belleza o de cómo adorne nuestras vitrinas, cuenta una historia. Escuchar esta historia es el deseo de quien esto escribe. Y compartirla en la medida de sus posibilidades, su deber.

César Menor Salván

Director

31 de diciembre de 2011

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

Ramón JIMÉNEZ MARTÍNEZ⁽¹⁾, Rafael P. LOZANO FERNÁNDEZ⁽¹⁾,
Ruth GONZÁLEZ LAGUNA⁽¹⁾ y Pedro PRADO HERRERO⁽²⁾

⁽¹⁾Museo Geominero. Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23
E-28003-Madrid
E-mails: r.jimenez@igme.es; r.lozano@igme.es; ruth.gonzalez@igme.es

⁽²⁾Ministerio de Ciencia e Innovación. Albacete, 5.
E-28071-Madrid
E-mail: pedro.prado@micinn.es

RESUMEN

Los márgenes del embalse de El Atazar constituyen una magnífica zona de reconocimiento de rocas y minerales, ya que la ausencia de vegetación facilita las observaciones geológicas en un bello enclave natural. En este trabajo se propone una “Ruta Petrológica y Mineralógica” siguiendo la orilla de este embalse con dos paradas de observación. La primera parada se centra en el afloramiento de un dique de pórfido granítico en el que la ortoclasa aparece perfectamente cristalizada, constituyendo uno de los mejores yacimientos de este feldespato que podemos observar en la Comunidad de Madrid. En la segunda parada se pueden apreciar las características petrológicas y mineralógicas de varios filones hidrotermales de cuarzo.

INTRODUCCIÓN

Como ya se adelantó en el primer recorrido mineralógico y petrológico por el embalse de El Atazar (Jiménez *et al.*, 2010), desde el Museo Geominero se están revisando los elementos de interés de los márgenes de este embalse.

El recorrido propuesto en este trabajo consta de 2 paradas de fácil acceso, con claro interés mineralógico y petrológico.

Al igual que ocurría en la primera ruta, las 2 paradas están dentro del término municipal de Cervera de Buitrago, siendo el tiempo estimado del recorrido completo de 2 horas, a lo largo de 2,5 km.

La dificultad de acceso es baja, entendiéndose por tal que es accesible para cualquier visitante que no tenga movilidad reducida. Las condiciones óptimas de observación se dan cuando el nivel de las aguas es bajo, debido a que los mejores afloramientos se encuentran en las zonas bajas del embalse.

DESCRIPCIÓN DE LA RUTA

La ruta aparece señalada en la ortofoto del SIGPAC mediante una línea amarilla (Fig. 1) y se inicia en un pequeño aparcamiento al final de la carretera del Club Náutico (Fig. 2).



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

En esta explanada hay que intentar aparcar lo más cerca posible de la cuneta, ya que es un lugar donde numerosos vehículos tienen que maniobrar para dar la vuelta puesto que es el final del tramo accesible con automóvil. Este aspecto se complica sobre todo en verano, cuando la afluencia de público es mayor.

Desde este punto sólo hay que recorrer unos 100 m al SO, hacia la orilla del embalse, donde se localiza la primera parada (Fig. 3), que se describe a continuación.

Parada 1. Dique de pórfido granítico: En las proximidades del embalse de El Atazar se localizan una serie de diques de pórfido que se encuentran cortando tanto al plutón de La Cabrera como a los ortogneises y metasedimentos del encajante. Estos diques se incluyen en un enjambre mayor de dirección NO-SE que recorre la Sierra de Guadarrama, dentro del haz de Segovia-La Cabrera (Huertas, 1991).



Figura 2: Zona de Aparcamiento. Inicio del recorrido.



Figura 3: Vista general del pórfido granítico. Primera parada.

Presentan direcciones entre N120°E y N100°E y pueden superar localmente los 50 m de potencia, con longitudes de afloramiento de hasta 5 km (Bellido y Rodríguez Fernández, 1998).

Se han visitado 2 de estos diques: el primero, en las proximidades del Club Náutico de Cervera de Buitrago, dentro del recorrido que se describe en este trabajo. El segundo, perteneciente al mismo enjambre, en las proximidades de El Berrueco y por tanto, fuera del recorrido.

El dique de interés aparece arenizado en el contacto con el encajante, al igual que éste, por lo que es complicado conocer con exactitud su potencia. Aflora en unos 500 m hasta llegar al paraje de la “Peña de la Hoz”, donde desaparece cubierto por la vegetación y por el desarrollo de suelos. Unos cientos de metros más al SE vuelve a aparecer intersectando de nuevo al embalse, esta vez en el paraje próximo a las “Casas del Pastor”. Por tanto, el dique presenta una corrida observable de algo más de 1 km de longitud.



Figura 4: Microfotografía del pórfido. Detalle de un cristal de cuarzo de 3x2 mm. Nícoles paralelos.

Petrologicamente, se trata de un pórfido compuesto por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y biotita, esta última muy cloritizada.

El cuarzo se presenta en cristales bipiramidales, sin desarrollo de las caras del prisma, de hasta 1 cm, en tonos grises, llegando a ser translúcidos. Petrográficamente aparecen

muy corroídos, mostrando las aristas redondeadas y abundantes golfos de corrosión (Fig. 4).



Figura 5: Dique de pórfido en las proximidades del paraje de las "Casas del Pastor", donde se puede observar el hueco dejado por la disolución de un cristal de ortoclasa.

La plagioclasa forma cristales milimétricos, con una composición de (An_{12-33}) , entre oligoclasa ácida y andesina ácida (Bellido y Rodríguez Fernández, 1998).

El feldespato alcalino es ortoclasa y se presenta tanto en la matriz como constituyendo fenocristales de color crema, llegando entonces a alcanzar hasta 8 cm en su máxima dimensión.

En el sector O del dique, las ortoclasas están más frescas, aumentando su alteración hacia el E, de tal manera que en la zona más oriental del mismo suelen estar completamente disueltas (Fig. 5), observándose el molde del cristal original.

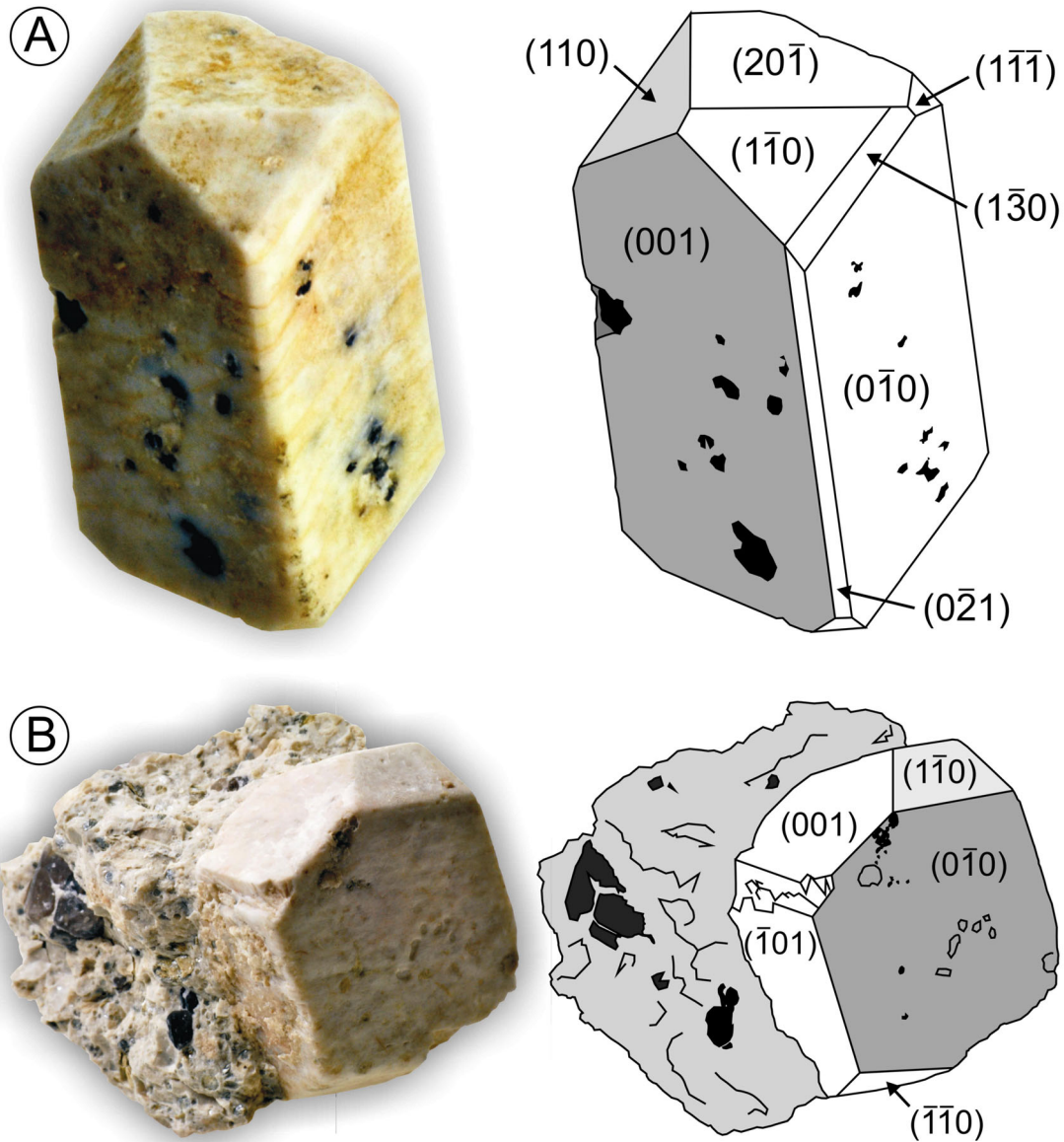


Figura 6: Cristales de ortoclasa y sus correspondientes esquemas con los índices de Miller en las caras cristalinas. A: cristal de hábito prismático alargado (20x11x9) mm. B: cristal de hábito planar (22x18x9) mm.

Los cristales de ortoclasa, si están sueltos en la arena, aparecen bastante limpios, mientras que en el pórfido suelen estar recubiertos de óxidos de Fe-Mn, en ocasiones formando dendritas muy estéticas. Se presentan en gran variedad de morfologías: cristales sencillos, maclas y combinaciones e intercrecimientos entre ambos. Entre los primeros predominan los de hábito prismático alargado y sección cuadrada, mostrando un desarrollo similar de las caras $\{010\}$ y $\{001\}$ (Fig. 6A). Los cristales de hábito

planar, con mayor desarrollo de las caras $\{010\}$ (Fig. 6B), son más frágiles, por lo que es más complicado observar ejemplares completos.

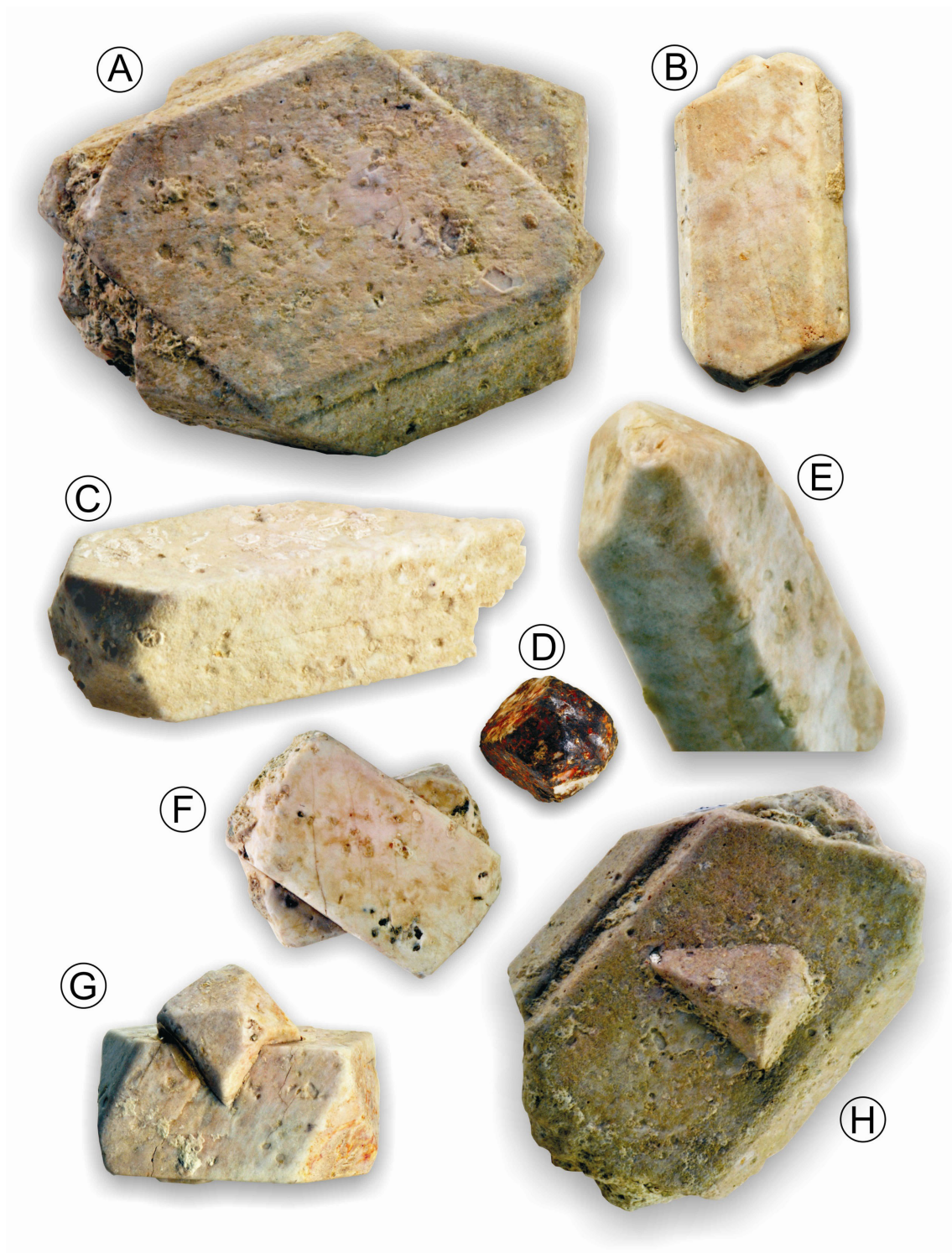


Figura 7: Maclas e intercrecimientos en la ortoclasa de Cervera de Buitrago. A: macla de Carlsbad (60x42x19) mm. B: macla de Carlsbad (36x17x9) mm. C: macla de Manebach (40x15x11) mm. D: macla de Manebach (23x14x14) mm. E: Macla de Babeno (22x7x7) mm. F: intercrecimiento entre 2 cristales sencillos (25x23x22) mm. G: intercrecimiento entre 2 cristales sencillos (29x18x14) mm. H: intercrecimiento entre una macla de Carlsbad y un cristal sencillo (50x35x15) mm.

En cuanto a las maclas presentes, tanto en este dique como en el que aflora en las proximidades de El Berrueco, predomina la de Carlsbad (Fig. 7A y 7B), si bien la de Manebach (Fig. 7C y 7D), y la de Baveno (Fig. 7E) son también muy frecuentes, lo que da al yacimiento un alto interés mineralógico. Así, en otros afloramientos similares de pórfido granítico como los de Zarzalejo (Fernández Navarro, 1919) y Galapagar, la presencia de maclas distinta a la de Carlsbad es excepcionalmente rara, sobre todo en comparación con el dique que estamos describiendo.

En cuanto a combinaciones entre cristales y/o maclas, destacan las de 2 cristales sencillos (Fig. 7F y 7G), siendo también comunes los intercrecimientos de 2 maclas de Carlsbad o entre una de estas últimas y un cristal sencillo (Fig. 7H).

En la zona se pueden observar algunos bloques de pórfido meteorizados por la alteración de la biotita e hidrólisis de los feldespatos, que al transformarse en minerales de la arcilla, aumentan de volumen y generan unas dilataciones en el interior de la roca (Lillo *et al.*, 1978). El resultado es la formación de unos bolos redondeados con exfoliación concéntrica que da lugar a una especie de “cáscaras” de alteración alrededor de un núcleo de roca menos alterada (Fig. 8).

El resto del trayecto entre las paradas 1 y 2 discurre por el granito biotítico.



Figura 8: Bloque de pórfido meteorizado por hidrólisis de feldespatos y alteración de biotita.

A mitad de camino de la segunda parada, afloran 3 diques aplíticos, de color rosado y dirección aproximada N-S (Fig. 9). Tienen potencias métricas de entre 3 y 5 m y presentan pequeñas pegmatitas que en todos los casos observados están colmatadas por cristales de cuarzo y feldespatos, por lo que su interés museístico es menor que el de las aplitas mencionadas en el primer recorrido por el embalse (Jiménez *et al.*, 2010). Como ya ocurriera con el pórfido de la primera parada, en el momento de la visita, con el nivel

de agua bastante alto, los diques se internan en el embalse, por lo que se recomienda su observación en épocas de lámina de agua baja.



Figura 9: Diques de aplita.



Figura 10: Enclave centimétrico en granito biotítico.

También en esta zona se pueden reconocer numerosos enclaves o “gabarros” (Fig. 10). Éstos son nódulos de materiales de distinta composición y normalmente más oscuros que el granito que los hospeda, siendo en realidad fragmentos de rocas más profundas que han sido arrastrados por la masa ígnea en su ascenso. Tienen una morfología esférica o elipsoidal y su tamaño varía desde unos milímetros a varios decímetros.

Se trata de enclaves microgranudos de composición tonalítica o granodiorítica biotítica (Bellido y Rodríguez Fernández, 1998).

Parada 2. Filones hidrotermales de cuarzo: En la franja más occidental del recorrido, aparecen algunos filones hidrotermales de cuarzo. Hay 3 filones principales que presentan las siguientes características: los 2 situados hacia el O son muy similares, con dirección N-S y buzamientos subverticales (Fig. 11). Tienen una potencia entre 1 y 5 cm y se pueden reconocer, aunque de forma discontinua, a lo largo de la zona emergida en unos 150 m, siempre dependiendo del nivel de las aguas. Aparecen asociados a un dique de pórfido muy alterado que lleva la misma dirección.

El filón situado más hacia el S presenta una dirección E-O y buzamiento subvertical. Su potencia es similar a la de los anteriores y aflora en el lehm granítico (Fig. 12).



Figuras 11 y 12: Filones de cuarzo de dirección N-S y E-W respectivamente.

En algunos casos, en el interior de estos filones se pueden observar texturas “en peine”. El relleno de los filones no ha sido total, por lo que los cristales de cuarzo han podido desarrollar su típica morfología cristalina. El crecimiento de los cristales se ha producido desde la salbanda de la fractura hacia el interior, formándose drusas de cuarzos enfrentados por sus pirámides. Estos cristales, tienen entre 1 y 2 cm y son lechosos o translúcidos, llegando en ocasiones a ser transparentes (Fig. 13).

La vuelta al aparcamiento se hace por el camino que sale de la cantera de áridos que fue la primera parada de la primera ruta por el embalse (Jiménez *et al.*, 2010) y que en poco más de 1 km nos lleva al inicio del recorrido.



Figura 13: Drusa de cristales de cuarzo.

Para finalizar hay que recordar que la realización de estos recorridos mineralógicos se llevarán a cabo respetando la normativa en materia de medio ambiente que afecta a la zona, en especial el Decreto 111/2002 de la Comunidad de Madrid, por el que se aprueba la Revisión del Plan de Ordenación del Embalse de El Atazar.

AGRADECIMIENTOS

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”.

Todos los ejemplares fotografiados pertenecen a la colección del Museo Geominero, excepto el de la figura 7D que pertenece a la colección particular de Pedro Prado Herrero.

REFERENCIAS

- 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.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, L. (1919) Ortosas cristalizadas de Zarzalejo (Madrid). *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, XIX, 137-143.
- HUERTAS, M. J. (1991) *Las asociaciones filonianas tardihercínicas en la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español)*. Tesis doctoral, UCM, 336 pp.
- JIMÉNEZ MARTÍNEZ, R., LOZANO FERNÁNDEZ, R.P. y GONZÁLEZ LAGUNA, R. (2010). Recorridos mineralógicos por la sierra de Madrid. El embalse de El Atazar (I). *Acopios*, 1: 83-94.

LILLO, J., LÓPEZ, M.T., REDONET, L.F., ROBLES, F. y USERA, J.M. (1978)
Geología. Ed. ECIR, Valencia, 640 pp.

Webs consultadas: <http://sigpac.mapa.es/feqa/visor>

Notas Breves

La vanadinita de mina “La Solución”, Fuente Obejuna (Córdoba, España)

Inmaculada RAMOS⁽¹⁾ y César MENOR-SALVÁN⁽²⁾

(1) Asociación de Museos, Grupos y Colecciones de Mineralogía (AMYP)
inma.ramos@gmail.com

(2) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200
E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain)
menorsc@inta.es

INTRODUCCIÓN

La mina estudiada se encuentra al norte de la provincia de Córdoba, dentro del término municipal de Fuente Obejuna. Dista unos 9 km de la aldea de Cuenca (Fuente Obejuna) por pista en sus primeros 5 km y por camino en mal estado el resto. Se sitúa en el paraje “El Ducado”, al Suroeste de la Sierra de las Cuevas.

Desde un punto de vista orográfico la zona destaca por sus relieves de materiales cuarcíticos, de dirección hercínica noroeste-sureste, como es el caso de las Sierras del Ducado y de las Cuevas, alternando con sinclinales y llanuras erosivas típicas de un relieve apalachense. Abundan los materiales devónicos, carboníferos y las rañas pliocuaternarias. El área es drenada por arroyos tributarios del río Zújar.

La actividad minera en la zona data de época romana, finalizando la etapa de máxima actividad para la minería metálica hacia la década de 1970.

GEOLOGIA Y MINERÍA

El yacimiento se ubica en la esquina Sureste de la Hoja Magna nº 856-Maguilla, en la zona de Ossa Morena.

La mina “La Solución”, concesión nº 10396, y la colindante “Ampliación a la Solución”, nº 10402, ambas de 21 pertenencias, otorgadas para plomo y demarcadas el 23 y 27 de marzo de 1950 respectivamente, tuvieron una existencia más que breve, pues es casi seguro que no alcanzaron siquiera los años 60 en explotación. La segunda de ellas aparentemente no tuvo ni labores, según se desprende de la visita de campo efectuada.

En la primera de las minas citadas se benefició un filón de dirección N40E. y buzamiento 80N., con una paragénesis del tipo P.G. (pirita y galena) con ganga de calcita y cuarzo no muy abundantes.

La roca encajante del filón está constituida por una serie de paragneises ocelares muy cuarcíticos. Al NE, el filón queda cortado por un dique de rocas básicas.

El pozo maestro alcanzó los 80 m. de profundidad al esterilizarse el filón hacia el nivel 75. La corrida máxima explotada ha sido de 85-90 metros y en ningún caso la potencia reducida superó los 20 cm. de galena, por lo que la producción total de esta mina fue bastante escasa, no alcanzando siquiera las 500 Toneladas de concentrados. Los sondeos realizados en el área de la mina confirmaron que la zona más rica estaba situada en los primeros 25 metros de profundidad, donde la galena se presentó englobada en arcillas.

Sin embargo, a pesar de lo superficial de sus labores y de la reducida importancia que la mina tuvo en su momento, se encuentra en una zona geológicamente favorable, por lo que fue investigada por el IGME con posterioridad (comienzo de los años 70 del siglo XX).

Tanto en esta mina como en otras más importantes de su entorno geográfico, “Santa Bárbara” o “La Unión”, las zonas explotables de los filones fueron aquellas en las que éstos cortaban niveles de esquistos cuarcíticos y cuarcitas o gneises cuarcíticos.

Según se desprende de varios estudios efectuados en la zona, todas las minas que tuvieron alguna producción se encuentran situadas en una franja de dirección N65W y de unos 3 km de anchura, limitada al Norte por la alineación de la Sierra de la Navarra y al sur por la Sierra de la Grana.

Dicha franja parece corresponder con un antiguo horst tectónico limitado por fallas de edad Precámbrica, reactivadas posteriormente durante la orogenia hercínica. Debido a que en esa etapa los materiales de la zona se encontraban ya consolidados, la reactivación de las fallas más importantes provoca un cortejo de fracturas tensionales.

Así, a finales del Westfaliense la citada franja es una zona de distensión atravesada por dos sistemas de fallas tensionales. Precisamente es en esta última época cuando se instauran la mayoría de las masas magmáticas identificadas en la zona. El vulcanismo conlleva una actividad hidrotermal que rellena las fracturas que permanecían más abiertas.

Las conclusiones de los trabajos efectuados por el IGME en la zona ponen de manifiesto la existencia de una importante área de fractura entre el Cortijo El Ducado y el pozo de la mina “La Solución”. Ello produjo una intensa cataclasis en las rocas subvolcánicas básicas presentes en la zona que adquirieron por ello un aspecto plutónico aún sin serlo, habiéndose producido una silicificación y potasificación conjunta en las mismas.

Del mismo modo, los informes del Instituto Geológico hacen corresponder la fractura cartografiada con un posible filón caracterizado por presentar un relleno superficial de calcita y frecuentes sulfuros metálicos, que aparecen oxidados a limonitas. Dicha mineralización no presenta uniformidad y en profundidad el relleno pasa a estar constituido casi exclusivamente por cuarzo amorfo que en ocasiones aparece brechificado. Así pues, se concluye que el filón no es económicamente explotable, por lo que desde ese punto de vista se considera estéril, apuntando la posibilidad de que los sulfuros presentes estuvieran relacionados con procesos de origen supergénico.



Figura 1: Restos de edificaciones de la mina "La Solución". El pozo maestro, de sección rectangular y completamente despejado, se sitúa en el edificio central de la imagen. Fotografía: Francisco Javier Costa Ripoll (2011).

Actualmente se conservan las ruinas del pozo de extracción y dos escombreras, aunque han sido prácticamente desmanteladas para ser utilizadas como áridos en una carretera próxima.



Figura 2: Vanadinita. Prisma hexagonal (1 mm) muy elongado en el eje *c*, de color amarillo y gran transparencia. Con terminaciones en pirámide o incompletas, este constituye el hábito típico de la vanadinita de mina "La Solución". Fotomicrografía: Cesar Menor-Salván.

VANADINITA

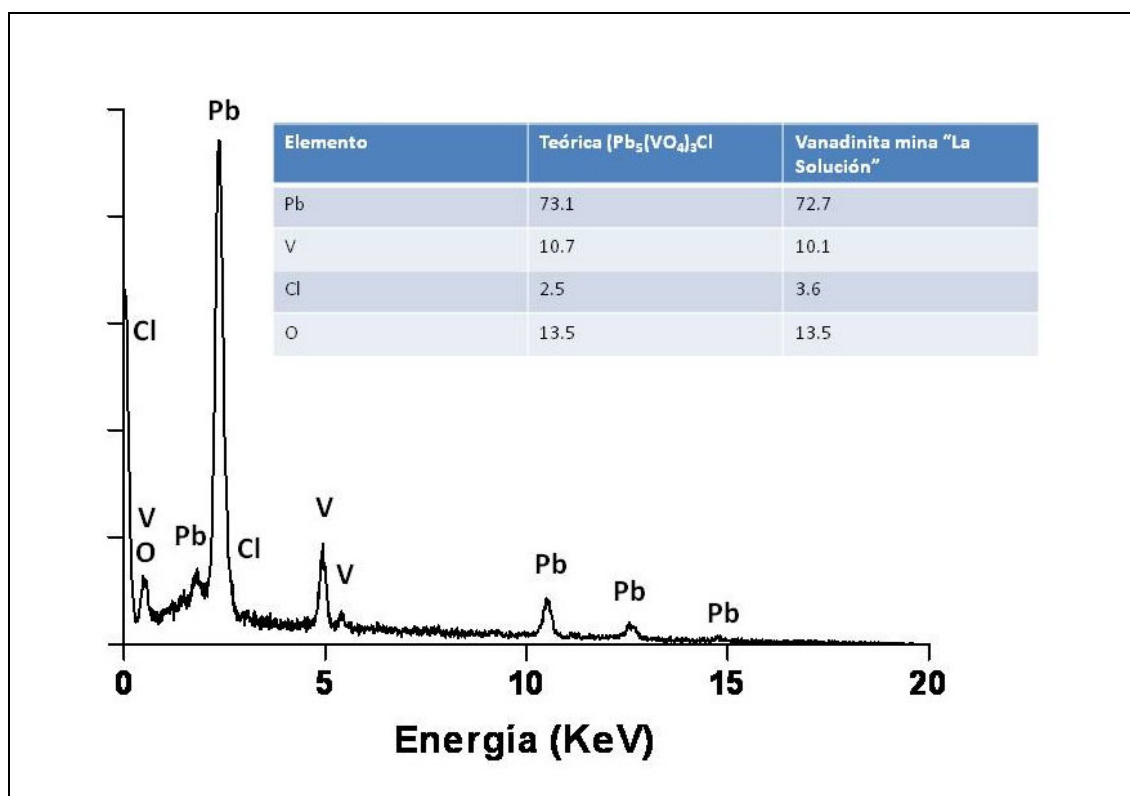
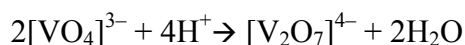


Figura 3: Espectro EDS y composición porcentual observada para la vanadinita de la mina “La Solución” y comparación con la fórmula teórica.

La vanadinita de mina “La Solución” fue tomada inicialmente como mimetita, debido a su característico color amarillo y al frecuente hábito bipiramidal de los cristales. Esta confusión se basa en que, comunmente, los cristales de vanadinita se presentan en un hábito prismático hexagonal, con terminaciones en pinacoides basales {00.1}. Sin embargo, dada la similitud espacial y química entre los aniones vanadato y arseniato, la mimetita y la vanadinita son análogas estructuralmente (Trotter y Barnes, 1958), pudiendo mostrar los cristales combinaciones de prisma y bipirámide o incluso aparecer cristales bipiramidales en ambas especies. Esta similitud estructural implica que vanadinita, mimetita y piromorfita se agrupan en el subgrupo de la piromorfita, que a su vez se sitúa en el grupo del apatito, formado por fosfatos, arseniados y vanadatos hexagonales de fórmula general $M_5(AO_4)_3X$, donde M es un metal alcalino-térreo o plomo, A puede ser P, As o V y X un anión monovalente (halogenuro o hidroxilo). Si bien el fósforo, arsénico y el vanadio muestran gran similitud química, que posibilita la aparición de sustituciones y una serie completa V-As (vanadinita-“endlichita”-mimetita) y As-P (mimetita-piromorfita), el vanadio da lugar a una cristaloquímica más compleja debido a que tiende a formar polímeros, los polivanadatos, así como piro y metavanadatos estables, a diferencia de As y P. La formación de diversos polivanadatos condiciona las especies minerales de vanadio formadas en el yacimiento y aquella a su vez está condicionada por el potencial redox y el pH del ambiente de formación del mineral. En el caso de la vanadinita y la descloizita, dos especies que frecuentemente aparecen en la misma paragénesis, el vanadato presenta un grado de polimerización mínimo, basado en el equilibrio



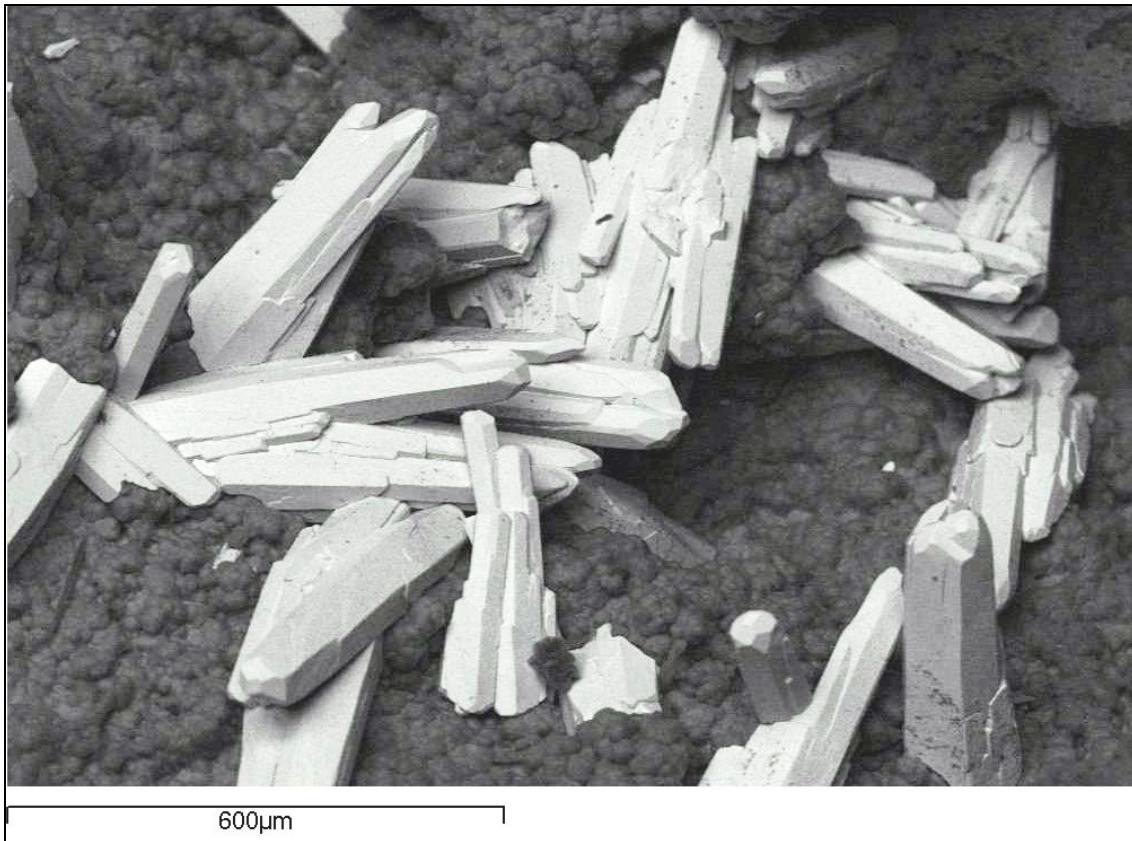


Figura 4: Grupo de cristales prismáticos de vanadinita de mina “La Solución”. Se puede observar cómo las terminaciones complejas están formadas por la combinación de prisma $\{10.0\}$ y pinacoide $\{00.1\}$ con las formas bipiramidales $\{10.1\}$ y $\{11.1\}$, que confieren un aspecto afilado característico a los cristales. Foto SEM: César Menor-Salvan/Centro de Astrobiología.

Este equilibrio ortovanadato-pirovanadato tiene lugar a pH alto (>8-9) y es el pH elevado en un medio oxidante el que posibilita la precipitación de vanadinita y desclozita en el yacimiento (Schindler y Hawthorne, 2000). Así, la vanadinita, con preponderancia de ortovanadato no polimerizado, es similar a la mimetita y piromorfita (conteniendo arseniato y otrofosfato respectivamente), agrupándose en el mismo grupo sistemático, en tanto que otros vanadatos muestran una estructura cristalina diferente, relacionada con diferentes ambientes de formación.

La vanadinita en mina “La Solución” aparece en forma de cristales prismáticos de simetría hexagonal $\{10.0\}$, de color amarillo, verde-amarillento en cristales más desarrollados o incoloro en algunos cristales de tamaño submilimétrico. Ocasionalmente los cristales exhiben una gran transparencia y brillo. Los cristales son alargados en el eje *c*, usualmente rectos, con forma de espina o ligeramente abarrilados. Son muy frecuentes los crecimientos paralelos o subparalelos, que dan lugar a formas muy variadas. Los tamaños observados oscilan entre submilimétricos y los 2-3 mm de longitud. Los cristales raramente están terminados en los pinacoides $\{00.1\}$ (a diferencia de la vanadinita de localizaciones clásicas como Albuñuelas o Mibladen), sino que son combinaciones de pinacoide y bipirámide $\{10.1\}$ e incluso $\{11.1\}$, muy poco frecuentes para la especie y más comunes en mimetita y sobre todo en apatitos. Esto constituye un hábito poco común para la vanadinita y la confusión en observación *de visu* con la mimetita está completamente justificada.



Figura 5: Cristales de vanadinita de mina "La Solución". FOV: 2.5 mm. Fotografía: José Antonio Soldevilla (2011).



Figura 6: Cristales complejos de vanadinita (mayor 0.7 mm) de mina "La Solución" formados por agrupación paralela de prismas hexagonales con terminación bipyramidal. Fotomicrografía: Cesar Menor-Salván.



Figura 7: Agrupación de cristales de vanadinita de mina "La Solución" similar a la de la fig. 6 pero incompleta. FOV 2 mm. Fotomicrografía: César Menor-Salván.



Figura 8: Crecimientos subparalelos de prismas de vanadinita con hábito "en espina" de mina "La Solución". FOV 2 mm. Fotomicrografía: César Menor-Salván.



Figura 9: grupo de crecimientos subparalelos de cristales de vanadinita de mina "La Solucion". FOV 3.5 mm. Fotomicrografía: Cesar Menor-Salvan

Los cristales muestran escasos zonados y el arsénico aparece nivel de traza y como mucho en cantidades inferiores al 0.5% en algunas muestras, siendo una composición muy próxima a la de la fórmula teórica de la vanadinita.

La vanadinita es la única especie de vanadio observada en el yacimiento hasta la fecha. Es un mineral supergénico muy tardío, estando ligado el origen del plomo a la movilización del metal desde la galena de los filones. Sin embargo, el origen del vanadio no está claro y, como en muchos otros yacimientos con presencia de vanadatos, su formación es especulativa. El vanadio tiende a aumentar su concentración en rocas ígneas básicas (Weeks, 1961) y hay consenso en considerar que el origen del vanadio en sus minerales secundarios se basa en la removilización del elemento desde rocas básicas, micas o arcillas y muy raramente está presente en sulfuros primarios. En la mina “La solución” es posible que provenga de la alteración de las rocas volcánicas básicas presentes en la zona, o bien de un dique de estas que corta los filones de plomo, cuyo encajante (paragneises ocelares muy cuarcíticos) no parece ser la fuente de vanadio. Una vez movilizado, el vanadio puede ser transportado grandes distancias en estado tetravalente o pentavalente como metavanadato cálcico, en solución a pH elevado y ligeramente reductora, rica en carbonato, favoreciendo la precipitación del ortovanadato de plomo al encontrarse con la zona oxidada de los filones de galena. Los cambios drásticos en el clima y la aridez parecen ser factores fundamentales en la precipitación de la vanadinita, quizá debido a que la aridez favorece la formación de fluidos tamponados con carbonato a pH elevado y la alta actividad de cloruro, condiciones necesarias para la formación de vanadinita (Boni y cols. 2007).

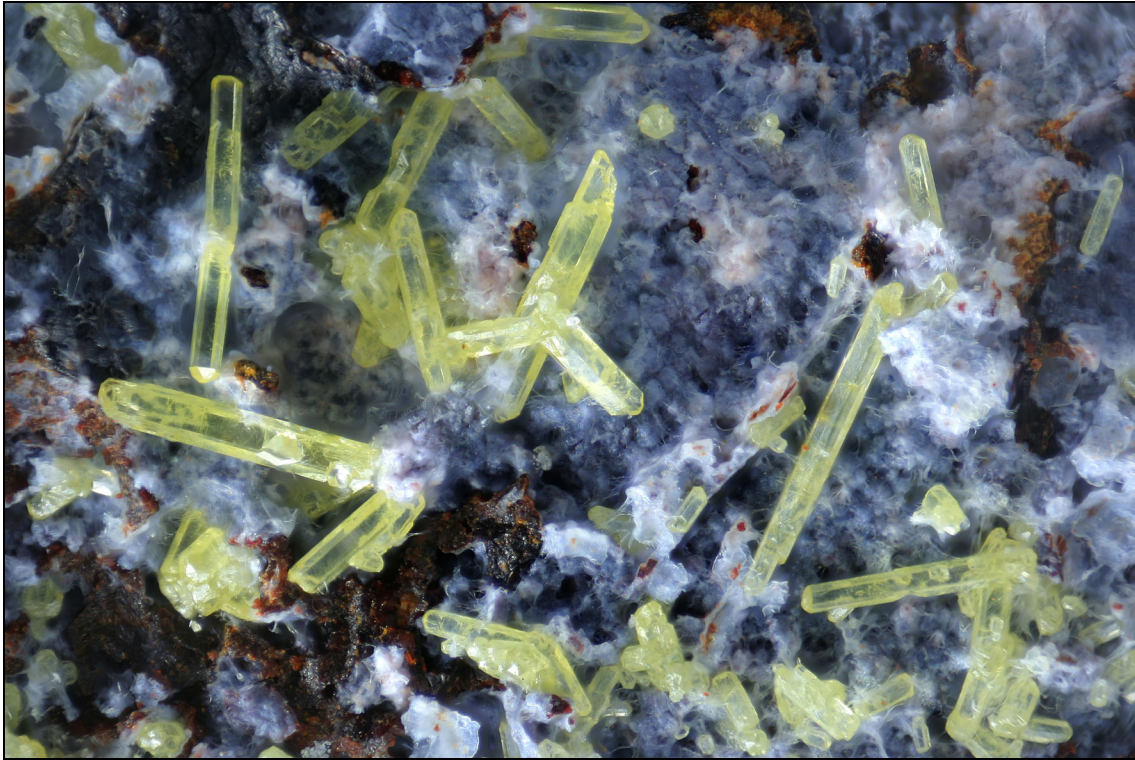


Figura 10: *cristales prismáticos hexagonales de vanadinita de mina “La Solución”*. FOV: 2.5 mm. Fotografía: José Antonio Soldevilla.

La vanadinita no es una novedad en los yacimientos de plomo del sur de la península. El hallazgo de la vanadinita de la mina “La Solución” permite aumentar la lista de citas y el estudio conjunto de éstas, junto con las peculiaridades de los hábitos cristalinos y presencia o ausencia de otras especies de vanadio y arsénico, podría ayudar a entender las causas de la formación de este mineral, que aun hoy día permanecen en discusión.

AGRADECIMIENTOS

La colaboración de Antonio Carmona, Francisco Javier Costa Ripoll y José Antonio Soldevilla ha sido fundamental para posibilitar la redacción de esta nota. Al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) en cuyas instalaciones se ha realizado la caracterización mineralógica.

REFERENCIAS

- M. BONI, R. TERRACIANO, N.J. EVANS, C. LAUKAMP, J. SCHNEIDER, T. BECHSTÄDT (2007) Genesis of vanadium ores in the Otavi mountainland, Namibia. *Econ. Geol.* **102**: 441.
- IGME (1972) Investigación en la Reserva Azuaga-Fuente Obejuna. Zona de Navalespino.
- ITGE (1974) Investigación en la Reserva Azuaga-Fuente Obejuna. Zona de Navalespino-2ª Fase.
- M. SCHINDLER, F.C. HAWTHORNE (2000) A crystal-chemical approach to the composition and occurrence of vanadium minerals. *Can. Mineral.*, **38**: 1443.

J. TROTTER, W.H. BARNES (1958) The Structure of Vanadinite. *Can. Mineral.*, **6**: 161.

A. WEEKS (1961) Mineralogy and geochemistry of vanadium in the Colorado Plateau. *J. Less Common Met.*, **3**: 443.

Notas Breves

Actualización mineralógica de las minas de Albuñuelas (Granada)

César MENOR-SALVÁN

(2) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200
E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain)
menorsc@inta.es

INTRODUCCIÓN

Se presentan en este trabajo los resultados analíticos de muestras de minerales recogidos en las minas del “Cortijo de Los Lastonares” y “El Centenillo”, pertenecientes al municipio de Albuñuelas y bordeando la zona occidental del Valle de Lecrín, en Granada (para una amplia revisión de la geología zonal y local de las minas, ver Gómez y Sola, 2000).

VANADINITA

Los primeros análisis de la vanadinita procedente de la mina de “El Centenillo” (Gómez y Sola, 2000) mostraron niveles de arsénico suficientemente elevados como para clasificarlos dentro de la variedad arsenical de la vanadinita o “endlichita”. Sin embargo, la falta de arsénico en los restos de mineral primario (galena) hallados, así como la falta de evidencia de otros minerales arsenicales llevan a la revisión de la composición de la vanadinita de “El Centenillo”. Esta se presenta en forma de prismas hexagonales elongados en el eje c, de tamaño centimétrico, color pardo, pardo-rojizo o acaramelado y terminados en pirámide o combinación de pirámide-pinacoide. Los cristales tienden a formar grupos radiales muy vistosos. Los análisis efectuados en muestras recogidas en diferentes momentos arrojan resultados similares: composición similar a la tipo para la especie y niveles de arsénico siempre inferiores al 0.5%.

La vanadinita de “Los Lastonares” aparece en forma de prismas hexagonales cortos, en combinación con pirámide y pinacoide, prevaleciendo éste. Las caras de pirámide quedan en tamaño más reducido y ocasionalmente casi imperceptible. El color varía entre pardo, rojo-parduzco o acaramelado y en tamaños milimétricos. A veces aparece también en forma de costras cristalinas y crecimientos botroidales. Su composición es también libre de arsénico y próxima a la composición teórica para $Pb_5(VO_4)_3Cl$.



Figura 1: *Vanadinita*. Mina "El Centenillo", Albuñuelas (Granada). Campo de visión 5 mm.

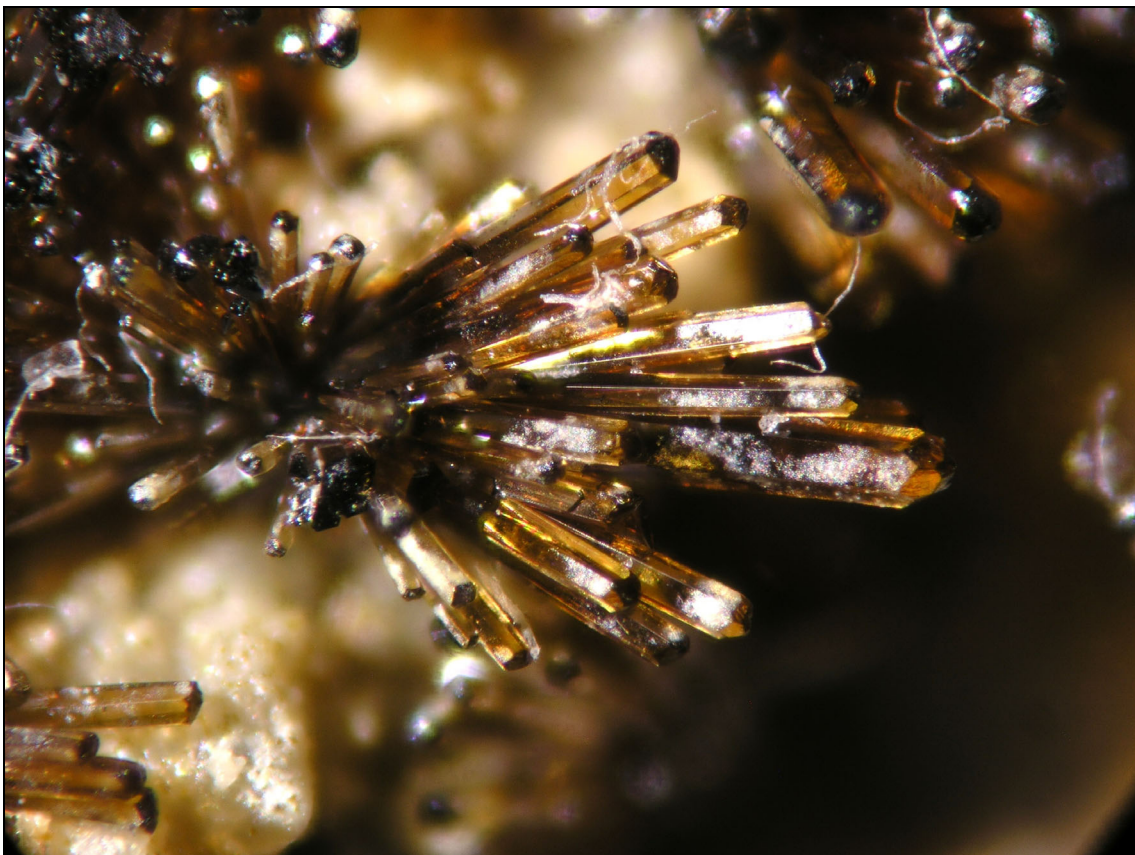


Figura 2: Grupo radial de cristales terminados en pirámide de *vanadinita*. Mina "El Centenillo".

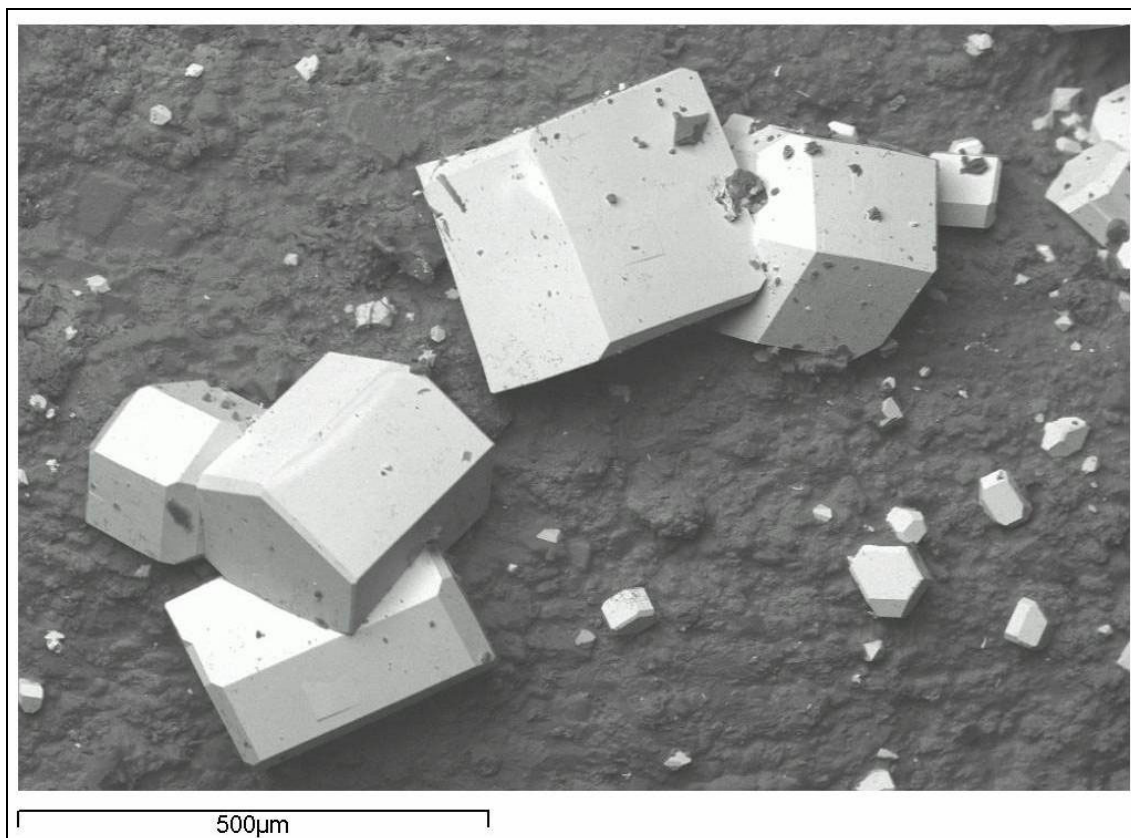


Figura 3: *Prismas hexagonales {10.0} de vanadinita, con caras de pirámide vestigiales. Foto SEM: C. Menor-Salván/Centro de Astrobiología.*



Figura 4: *Vanadinita. Mina "Los Lastonares", Albuñuelas (Granada). Campo de visión 3.2 mm.*



Figura 5: Vanadinita. Mina "Los Lastonares", Albuñuelas (Granada). Campo de visión 2.5 mm.

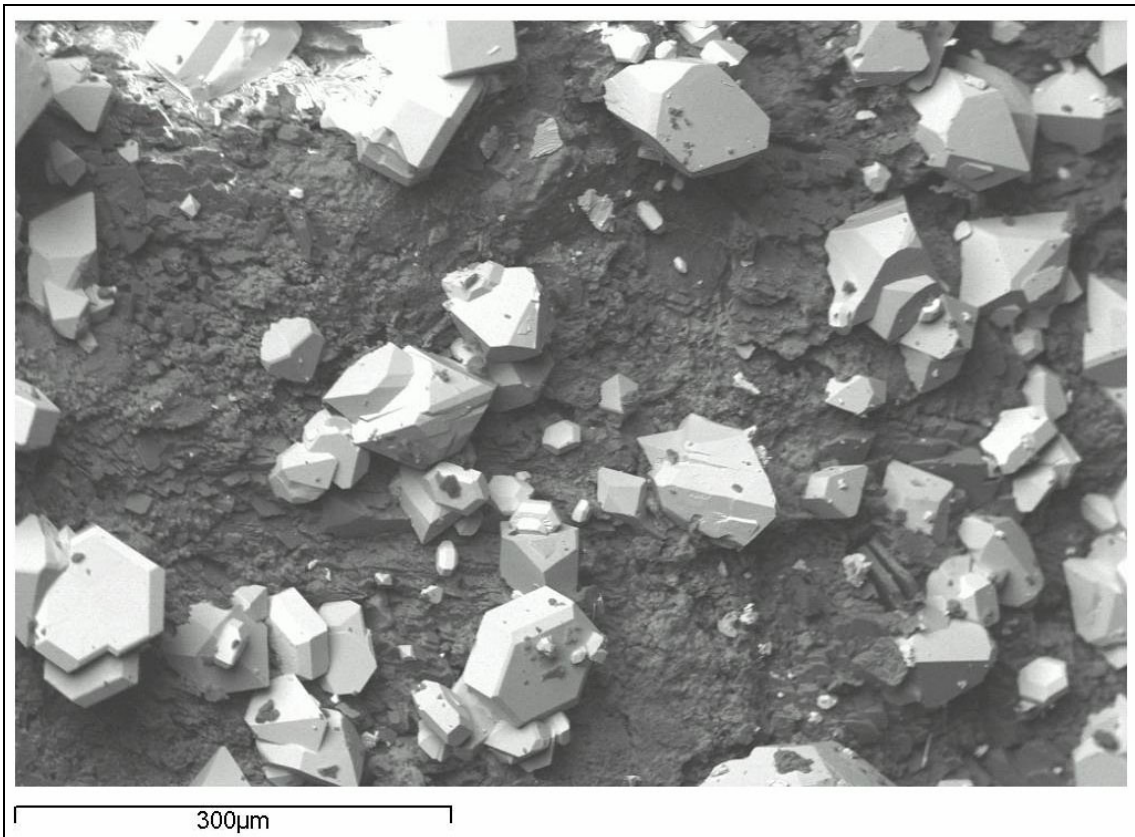


Figura 6: Descloizita y vanadinita. Mina "Los Lastonares", Albuñuelas (Granada). Foto SEM: C. Menor-Salván/Centro de Astrobiología.

DESCLOIZITA

Este vanadato forma una serie con la mottramita, en función de su contenido en zinc. Es un acompañante habitual de la vanadinita, ya que el vanadato se encuentra en su composición en la misma forma química (ortovanadato), que requiere condiciones redox similares para su precipitación.

Es muy frecuente en Los Lastonares en forma de cristales ortorrómbicos piramidales {111} con modificaciones de prisma, muy característicos de la especie. También se presenta en forma de costras cristalinas. De color pardo negruzco o casi negro, brillantes y tamaño normalmente submilimétrico. Su contenido en zinc varía del 10 al 16% en las muestras analizadas, con contenidos en cobre entre 0 y 4-5%.

FOSFOEDIFANA

Este mineral sólo se ha identificado en muestras obtenidas en las minas del “Cortijo de Los Lastonares”. Forma una serie isoestructural con la piromorfita, en la que el calcio sustituye al plomo, y con la hedifana, en la que el arsénico sustituye al fósforo. En las muestras analizadas, el contenido de calcio supera el 6%, con lo que se corresponde con el análisis del material tipo para la fosfohedifana. No se ha identificado piromorfita o piromorfita cálcica ni hedifana, estando la fosfohedifana (como ocurre en el caso de la vanadinita) libre de arsénico. En “Los Lastonares” acompaña a la descloizita, vanadinita y wulfenita, formándose posteriormente a ésta y, en apariencia, previamente a los vanadatos. La falta de piromorfita y la unión de descloizita-fosfohedifana en la misma paragénesis es coherente con un posible ambiente de formación a pH elevado (rico en calcio y carbonato) y cloruro elevado (necesario para la formación de la vanadinita).

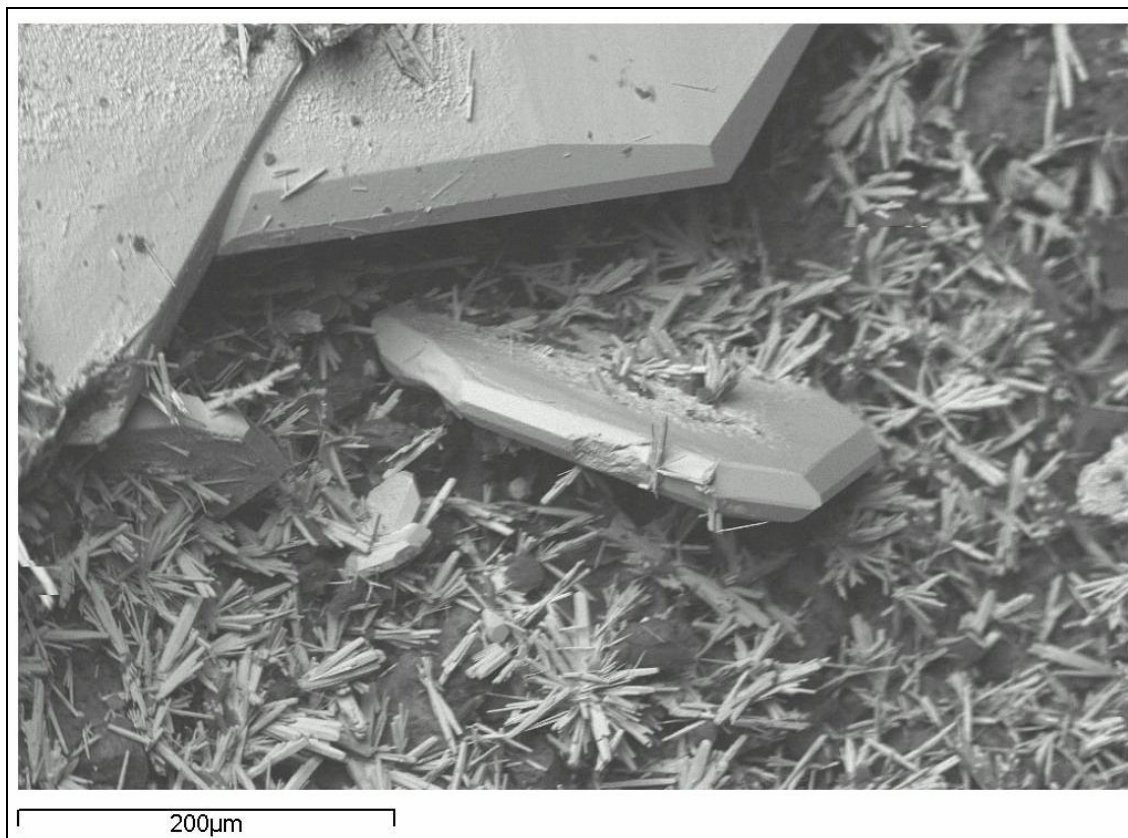


Figura 7: Fosfohedifana (grupos radiales de prismas hexagonales finos) y wulfenita (cristales tabulares de mayor tamaño). Mina "Los Lastonares", Albuñuelas (Granada). Foto SEM: C. Menor-Salván/Centro de Astrobiología.



Figura 8: Fosfohedifana (grupos de cristales aciculares blancos), descloizita (cristales oscuros) y wulfenita (cristal tabular amarillo anaranjado). Mina "Los Lastonares", Albuñuelas (Granada). Campo de visión: 1 mm.

La fosfohedifana de "Los Lastonares" se presenta como grupos radiales submilimétricos de cristales aciculares blancos, o cristales aislados, a veces biterminados y en pequeños grupos, brillantes, que, observados bajo el microscopio, son prismas hexagonales muy finos. En las muestras recogidas no se han observado cristales mayores de 0.1 mm ni otros hábitos que el aquí descrito.

AGRADECIMIENTOS

A Francisco Javier Costa Ripoll, cuya ayuda en la localización de los yacimientos ha sido indispensable, así como su desprendimiento a la hora de ceder muestras para realizar análisis y Jordi Fabre, en cuya colección se halla la primera vanadinita de Albuñuelas en ser estudiada y que se ha prestado gustosamente para la revisión del análisis.

REFERENCIAS

F. GÓMEZ, J.M. SOLA (2000) Albuñuelas, wulfenitas en los criaderos de plomo-molibdeno. *Bocamina*, **6**: 30-47.

Manuscrito original recibido el 22 de marzo de 2011

Publicado: 23 de marzo de 2011

La microscopía química clásica: una técnica didáctica y de bajo coste para la identificación de metales en minerales

César MENOR-SALVÁN

(2) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200
E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain)
menorsc@inta.es

INTRODUCCIÓN

Actualmente, con la generalización de las técnicas espectroscópicas de análisis, los métodos microquímicos cualitativos clásicos de determinación de los elementos de una muestra mineral han desaparecido de la práctica usual de los laboratorios y del currículo de los estudiantes de Química, pasando a formar parte de la Historia desde el punto de vista del ejercicio profesional de la Química o de la Geología. Además, el entrenamiento en técnicas microscópicas (en especial la microscopía óptica clásica) está prácticamente ausente del currículo tanto de la enseñanza secundaria como de las carreras universitarias de Química.

Sin embargo, los métodos microquímicos clásicos tienen aun un gran potencial de uso gracias a su interés didáctico, tanto desde el punto de vista de la Química como del manejo de un microscopio, la indudable belleza y elegancia de las determinaciones bajo el microscopio y, sobre todo, la ya legión de aficionados a la Mineralogía que necesitan una solución analítica rápida, accesible y económica que les ayude en el desarrollo de sus colecciones.

Podemos definir la “microscopía química clásica” como “todo ensayo químico cuyo resultado se observa bajo el microscopio y desarrollados desde los primeros ensayos bajo el microscopio, en 1820, hasta la generalización de las técnicas espectroscópicas en los años 1960-1980” (definición de John G. Delly). Tras la generalización de las técnicas espectroscópicas y la Química Analítica moderna, la microscopía química clásica entró en declive, permaneciendo anecdóticamente en algunos cursos de mineralogía y en la práctica de algunos geólogos y aficionados, así como en la práctica farmacéutica, donde la determinación microquímica de principios activos se ha mantenido viva en las farmacopeas.

Actualmente, la microscopía química adquiere una nueva definición con el diseño de micro-espectrómetros de infrarrojos y RAMAN acoplados a microscopios ópticos, así como otras técnicas más sofisticadas, como TOF-SIMS. De ahí que acuñemos la

definición de “microscopía química clásica” para las determinaciones con reactivos bajo el microscopio óptico.

La microscopía química clásica posee varias ventajas que la convierten en una técnica ideal para su aplicación por parte del aficionado: primero, una prueba microquímica puede ser realizada en menos de diez minutos sin ninguna preparación previa de la muestra. Segundo, el uso de reactivos químicos es mínimo, limitándose a cantidades del orden del miligramo o inferiores, resultando una técnica muy barata y segura. Además, se usan reactivos y material fácilmente accesibles y puede aplicarse a prácticamente cualquier muestra sólida (mineral o metal). Tercero, se utiliza una cantidad mínima de muestra, desde unos granos o un cristal submilimétrico, hasta unas raspaduras visibles solo bajo el microscopio. Y no es una técnica, como se piensa frecuentemente, difícil de aprender. Al contrario, un principiante puede lograr el éxito en sus determinaciones microquímicas desde el primer momento.



Figura 1: *Microscopio fabricado por Deleuil en 1827 y utilizado por Raspail en los primeros ensayos de microscopía química y en el nacimiento de la histoquímica.*

HISTORIA DE LA MICROSCOPIA QUÍMICA

El término “microscopía química” fue introducido por el médico y científico francés François-Vincent Raspail en 1827 en su trabajo “*Expériences de Chemie Microscopique*”. Para este trabajo, Raspail diseñó un microscopio simple y encargó su construcción al famoso óptico parisiense Louis Joseph Deleuil. Con ayuda de este sencillo instrumento (Fig. 1), Raspail sentó las bases de la histoquímica y la microscopía química, exponiendo ensayos que le permitirían identificar el oxalato cálcico en tejidos vegetales y pruebas para visualizar el contenido en resinas, lípidos y almidón (utilizando la tinción con yodo) en células y tejidos biológicos, descubrió el

esqueleto silíceo de las esponjas e inventó la técnica de la criosección, perfeccionada y utilizada actualmente en histología y biología celular.

Sin embargo, las primeras investigaciones en microquímica aplicada a la mineralogía fueron llevadas a cabo por Emmanuel Borický en Praga y publicadas en 1877 en un trabajo titulado *Elemente einer neuen chemischmikroskopischen Mineral and Gesteinanalyse* (Elementos de un nuevo análisis por microscopía química de minerales y rocas). Esta pequeña monografía de 80 páginas fue traducida al inglés en 1892 y fue una referencia fundamental hasta el inicio del siglo XX.

Heinrich Behrens, de Holanda, desarrolló las técnicas de Borický y racionalizó los diversos métodos de microscopía química publicados durante la segunda mitad del siglo XIX, creando una metodología sistemática microquímica para prácticamente todos los elementos conocidos en su época y eliminando fuentes de error (Short, 1940; Behrens, 1894). Behrens, en un hecho poco habitual en la época, publicó su manual de microscopía química en inglés, con ayuda del profesor John W. Judd, de Londres, quien estaba muy interesado en las técnicas de Behrens y Borický para aplicarlas en la determinación de minerales en el laboratorio geológico del *Royal College of Science* de Londres.

Desde el exhaustivo trabajo de Behrens en la última década del siglo XIX hasta los años 70-80 del siglo XX, las técnicas microquímicas han constituido una rutina en los análisis de minerales, siguiéndose sobre todo el trabajo experimental de Chamot y Mason publicado en 1931. Emile Monnin Chamot (Fig. 2) es considerado el gran impulsor de la microscopía química. Profesor de la Universidad de Cornell (Estados Unidos), viajó en numerosas ocasiones a Europa para aprender la técnica microquímica de Behrens, en aquel entonces el líder mundial en la microscopía química.

Chamot era un auténtico virtuoso del microscopio y no sólo aplicó la técnica microquímica al análisis de minerales, sino que sus aplicaciones en toxicología e investigación forense le convirtieron en uno de los pioneros de la criminalística moderna. Con un carácter extraordinariamente amable y generoso, unido a su considerada mítica habilidad con el microscopio, rápidamente se convirtió en una referencia internacional, siendo constantemente requerida su ayuda por colegas y autoridades para diversas investigaciones y casos legales. Se cuenta que, en cierta ocasión, un estudiante remitió a Chamot una muestra de un material cristalino que había preparado, para que lo examinase. Al día siguiente, Chamot le dijo al estudiante que había dejado secar el producto sobre un papel de filtro durante toda la noche, con la ventana abierta. El sorprendido estudiante dijo que era así, en efecto, y le preguntó cómo era posible que lo supiera. Chamot le explicó que al examinar la muestra bajo el microscopio, además de algunas fibras de papel de filtro, había encontrado un pelo que, tras compararlo con su extensa colección de preparaciones de pelos de animales y fibras diversas, resultó ser de murciélago. Chamot definió la “Microscopía Química” como “la aplicación del microscopio para la solución de problemas químicos”, para diferenciarla de la microquímica, definida ya como el estudio de las propiedades y composición de un material utilizando cantidades mínimas de sustancia y que incluía, en época de Chamot, ensayos a la gota, ensayos bajo el microscopio y pruebas espectroscópicas. Escribió en 1915 el texto “*Elementary Chemical Microscopy*” y en 1931, junto con C.W. Mason, el “*Handbook of Chemical Microscopy*”. En la fecha de su muerte, en 1950, ambos libros seguían siendo una referencia fundamental en el análisis microquímico y aun actualmente, cualquier persona interesada en la Microscopía Química conoce y aplica las técnicas del Handbook de Chamot y Mason, piedra angular y referencia obligada para cualquier microscopista.

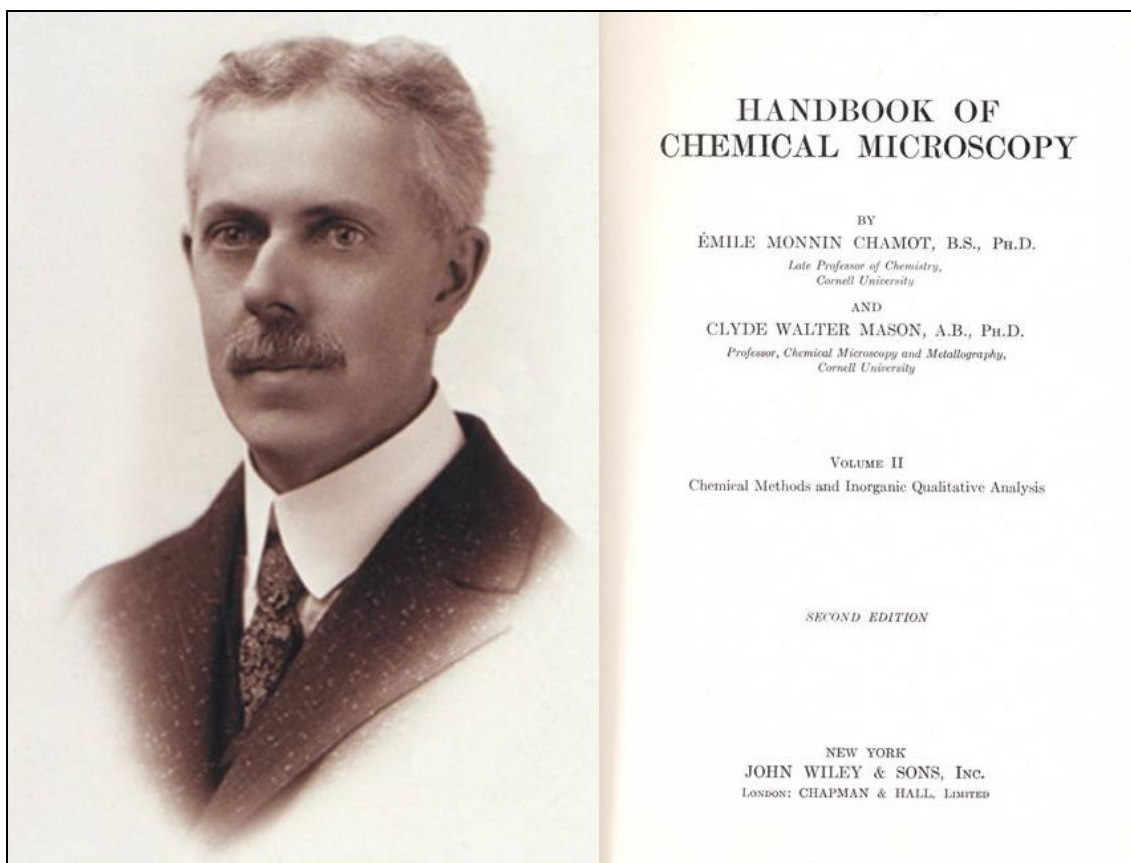


Figura 2: *Emile Monnin Chamot, responsable de 50 años de prevalencia de la microscopía química en el microanálisis cualitativo y padre de la microscopía aplicada a las ciencias forenses y análisis de materiales, junto con la portada de la segunda edición (año 1939) del tomo segundo de su Manual de Microscopía Química, en el que se desarrolla el análisis cualitativo de la mayoría de los elementos.*

Actualmente existe muy poca bibliografía realmente útil para la práctica de la microscopía química en minerales y su aplicación por parte del coleccionista de minerales y el aficionado a la Ciencia en general, aparte de los textos clásicos citados y algunas publicaciones de principios o mediados del siglo XX en alemán. Más aun, en España no ha existido una gran tradición en la microscopía química, que nunca ha sido desarrollada por los profesionales de la química, mas interesados en los métodos semi-micro, siendo francamente difícil, si no imposible, encontrar algún texto en lengua española sobre microscopía química aplicada a la determinación de minerales. Sin embargo, las técnicas microquímicas eran conocidas por geólogos, mineralogistas y prospectores profesionales, que las han practicado hasta el desarrollo de los métodos espectroscópicos modernos. A pesar de haber caído en desuso, las determinaciones microquímicas son perfectamente validas en la identificación de un elemento en un mineral o cualquier otro material y, por su sencillez, elegancia y belleza, merecen ser consideradas. El objetivo de este trabajo es proporcionar una guía práctica y ayudar a que el coleccionista de minerales sea capaz de realizar sus propios tests microquímicos con facilidad, centrándonos en los ensayos de microscopía química y dejando de lado otros tipos de tests microquímicos, como los ensayos a la gota. Se describe la técnica general de los análisis mediante microscopía química y llevaremos a cabo una revisión sistemática de los principales tests microquímicos que pueden llevarse a cabo fácilmente con un equipo mínimo, ordenados según la aplicabilidad potencial que pueden tener. Dejamos de lado asimismo la descripción de test microquímicos que

requieren mayor elaboración de la muestra y/o el uso de reactivos difíciles de conseguir o manejar y que quedan en el ámbito profesional.

Carl Sagan dijo “la ausencia de evidencia no es evidencia de la ausencia”. Esta frase se ha convertido en un mantra habitual en la práctica de la Ciencia y es especialmente útil en estas determinaciones. En efecto, un resultado positivo es evidencia de la presencia de un metal en la muestra, pero un resultado negativo requiere una confirmación, pues puede deberse a múltiples motivos además de la no presencia del metal en la muestra, como errores en la manipulación, estado químico de la muestra inadecuado para la determinación, reactivos mal preparados o conservados o interferencias con otras especies químicas presentes.

REACTIVOS Y MATERIAL NECESARIO

Una de las ventajas del análisis microquímico es la escasa cantidad de material necesario para llevarlo a cabo (Fig. 3). El “microanalista” deberá proveerse de:



Figura 3: *Material necesario para la práctica de la microscopía química: Microscopio, porta y cubreobjetos, placa de gotas de porcelana, pipeta para manejar cantidades entre 20 y 100 microlitros, mechero de alcohol y reactivos.*

- **Un microscopio:** Este elemento aparentemente limita el uso de la microscopía química por parte del aficionado, pues un buen microscopio puede costar varios miles de euros. Sin embargo, no es necesaria una gran inversión, pudiendo usarse cualquier microscopio biológico de bajo coste, como los utilizados en prácticas de institutos o universidades. Por una cantidad en torno a los 100-200 euros se puede encontrar un microscopio adecuado para microanálisis. Basta con que esté dotado de objetivos para poder trabajar en el rango 100-400X.

- **Estereomicroscopio:** Actualmente muchos aficionados cuentan con una “lupa” binocular para observar *micromounts*. Este elemento no es necesario para el microanálisis, pero resultara muy útil en algunos casos para obtener la muestra (pequeños cristales o raspaduras) y manejarla en el portaobjetos.
- **Portaobjetos y cubreobjetos:** Son perfectamente válidos los utilizados en biología, de bajo coste y fácilmente asequeables en establecimientos proveedores de material didáctico y de laboratorio. La mayoría de las determinaciones microquímicas se realizan directamente sobre el portaobjetos.
- **Placa de gotas:** de porcelana, con al menos 6 pocillos. Se pueden encontrar en proveedores de material didáctico y tiendas de material para artes. Necesaria para llevar a cabo ensayos a la gota y muy útil como “contenedor” de reactivos durante la practica del análisis.
- **Pipetas:** Quizá el elemento mas difícil de conseguir por el aficionado ya que hay que manejar cantidades de líquido en el rango 1-20 microlitros. Todas las determinaciones descritas en este artículo se han realizado usando gotas de 10 a 15 microlitros. Para ello es necesario el uso de pipetas adecuadas. En la preparación de este artículo se ha usado una pipeta automática y tubos capilares tarados de 1 microlitro cuando hay extraordinariamente poca cantidad de muestra. Los cuentagotas normales o pipetas “Pasteur” manejan cantidades normalmente muy grandes de liquido (superiores a 20 microlitros), con lo que son poco practicas, aunque utilizables. Los frascos pequeños de reactivos con gotero (como los frascos para colirios) son válidos, aunque es difícil de controlar el volumen. Para ello, resulta útil colocar unas gotas del reactivo líquido en un pocillo de la placa de gotas. De éstas se toma la cantidad necesaria con la pipeta.
- **Mechero de alcohol:** la mejor opción (y la mas barata) para la aplicación de calor sobre el portaobjetos. Los mecheros de gas tipo *Bunsen* generan demasiado calor, son engorrosos y solo serán útiles en los ensayos por fusión.
- **Hilo de platino:** Se utiliza únicamente para ensayos microquímicos que requieren la fusión previa de la muestra.
- **Reactivos:** Se usan cantidades muy pequeñas, por lo que frascos de 5-10 ml con gotero para los reactivos líquidos y viales de vidrio de 5 ml para los reactivos sólidos nos proporcionaran un stock casi inagotable. Para los ensayos mostrados en este artículo son necesarios los siguientes reactivos:
 - Acido nítrico 1:1 (obtenido añadiendo 5 ml de acido nítrico concentrado comercial sobre la misma cantidad de agua). Este es el reactivo “de elección” en el ataque de la muestra.
 - Acido nítrico 1:7 (obtenido añadiendo un volumen de acido nítrico 1:1 sobre 3 volúmenes de agua)
 - Acido clorhídrico 1:3.
 - Acido perclórico al 20%
 - Molibdato amónico al 1.5% en acido nítrico 1:7.
 - Wolframato sódico al 1% en agua.
 - Acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4
 - Yoduro potásico sólido.

- Bicromato potásico sólido.
- Tiocianato potásico sólido.
- Cloruro de cesio sólido.
- Cloruro potásico sólido.
- ***Mercuritiocianato potásico ($K_2Hg(SCN)_4$) al 3%:*** Por su importancia en la microscopía química clásica tratamos este reactivo en un apartado especial. Permite la determinación directa de zinc, cobalto, níquel y cobre sin ninguna separación previa, incluso en minerales o muestras que contienen todos estos elementos mezclados. Lamentablemente no se encuentra en el comercio, por lo que es necesario prepararlo. Dada la importancia de este reactivo en las determinaciones microquímicas, incluimos su descripción y el modo de prepararlo.

(*Advertencia:* La preparación del reactivo es laboriosa para quien no está experimentado en manipulaciones químicas y requiere el manejo de mercurio en disolución, extremadamente tóxico, y de ácido nítrico, tóxico y corrosivo, por lo que se recomienda encarecidamente que no se intente este procedimiento sin los medios ni preparación adecuados. En caso de duda o para conseguir un vial de reactivo es conveniente contactar con el autor.)

La siguiente receta se ha utilizado en la realización de este trabajo: se disuelven 2 gramos de mercurio metálico (para este artículo se ha usado mercurio nativo recogido en Almadén) en 20 ml de ácido nítrico 1:1. Una vez disuelto el metal, se diluye a unos 100 ml en un vaso de vidrio. Por otro lado se preparan lo más exactamente posible 100 ml de disolución de tiocianato potásico al 10% en agua. Se añaden 20 ml de esta disolución sobre la de mercurio. Se forma un precipitado blanco sucio de tiocianato de mercurio, que se filtra o centrifuga, se lava y se lleva a otro vaso donde se le añaden 17 ml de disolución de tiocianato potásico, calentando suavemente al baño maría. Con esto, el precipitado se disuelve formándose una disolución del complejo mercuri-tiocianato potásico. Es conveniente que quede un poco de exceso de tiocianato de mercurio sin disolver. El líquido se filtra y se diluye a 150 ml, con lo que queda preparado el reactivo para su uso.

DETERMINACIONES DIRECTAS SOBRE EL PORTAOBJETOS

Este tipo de determinación es, con diferencia, la más útil y sencilla dados los problemas determinativos habituales de los aficionados a la Mineralogía. En general, para realizar estas determinaciones se raspa un poco de polvo del mineral dudoso con ayuda de una aguja y se recoge sobre el extremo de un portaobjetos de vidrio. El ataque con ácido y el ensayo específico posterior se efectúa directamente sobre el portaobjetos. Son las determinaciones más rápidas y son especialmente útiles para la determinación de metales, sulfuros metálicos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, arseniats y algunos óxidos. En todo caso el material a ensayar debe estar en poca cantidad. Si un ensayo en lugar de producir cristales observables da lugar a precipitados abundantes y amorfos, es indicativo de que se ha trabajado con una concentración muy elevada, por lo que hay que repetir el ensayo con menor cantidad de material de partida o diluyendo la disolución ácida inicial. Un error habitual en los principiantes es usar cantidades excesivas, tanto de material a analizar como de reactivo.

1. Plomo

1.a. Ensayo con yoduro potásico

El plomo es uno de los elementos más fáciles de determinar microquímicamente y constituye uno de los ensayos más frecuentes. Se utiliza como reactivo el yoduro potásico sólido, que origina un precipitado amarillo característico de yoduro de plomo (II). Para ello se toma un poco de polvo de mineral o un pequeño fragmento inferior a 1 mm en un extremo de un portaobjetos. Se añade una gota pequeña (10 microlitros) de ácido nítrico 1:1 y se calienta cuidadosamente sobre la llama del mechero de alcohol, sin que llegue a hervir emitiendo salpicaduras. Si el mineral no ha sido suficientemente atacado, se repite con una nueva gota de ácido.

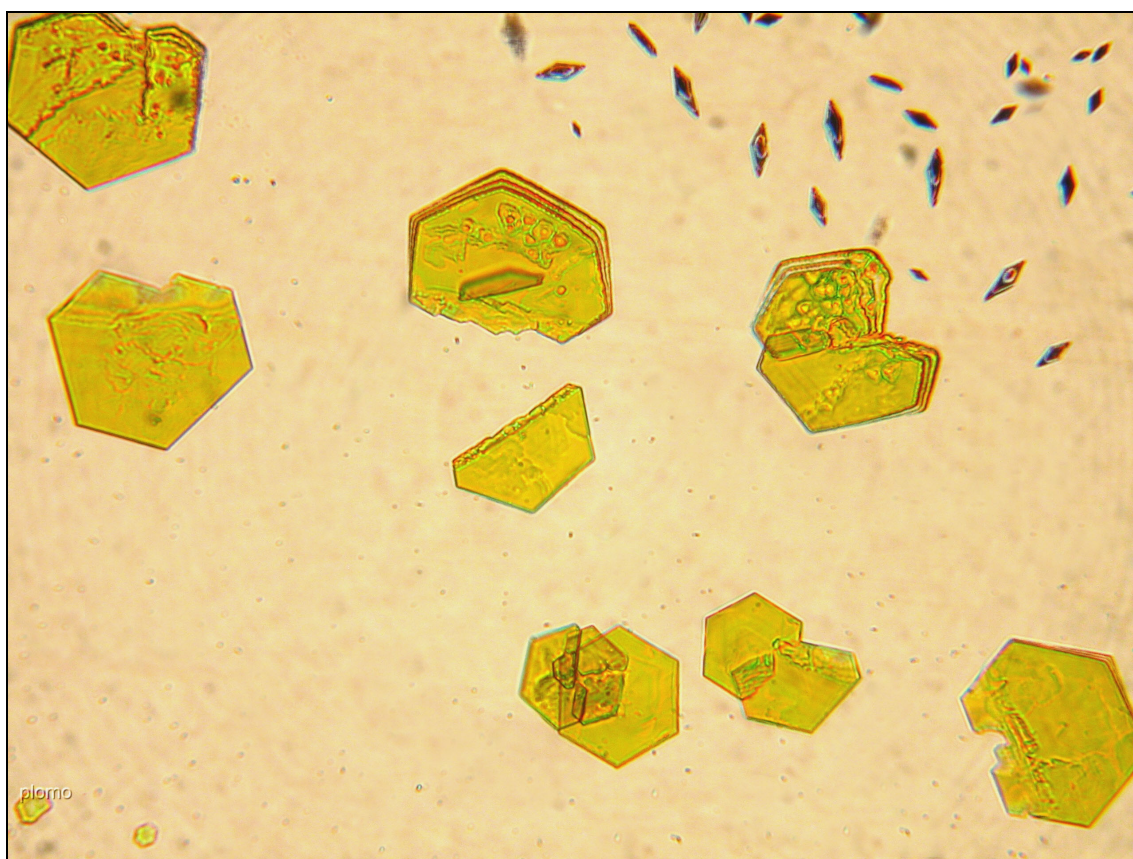


Figura 4: Ensayo de plomo con yoduro potásico (400x). El material de partida es piromorfita. Los cristales oscuros en la esquina superior derecha son de yodo, formados por descomposición del yoduro de plomo.

Una vez seco, se disuelve el residuo en una gota de agua y se transfiere al centro del portaobjetos. Con ayuda de un palillo, se añade un trocito de yoduro potásico. Si hay plomo, se formará un precipitado amarillo. Se coloca un cubreobjetos sobre la gota y se observa al microscopio (Fig. 4 y 5): el yoduro de plomo forma cristales planos hexagonales, escamillas redondeadas y cristales con forma de estrella de David. Como se ha señalado antes, un error habitual en los principiantes es añadir gran exceso de reactivo (yoduro potásico en este caso), en cuyo caso no se forman los cristales hexagonales o bien se redisuelven y se forman cristales aciculares del yoduro doble de potasio y plomo. Igualmente, si se ha usado exceso de mineral de partida, el precipitado es abundante y no se puede observar el hábito hexagonal de los cristales, formándose en su lugar masas, escamas y discos. Si no se tiene experiencia, la mejor forma de adquirir

soltura con la cantidad adecuada de mineral y reactivo es hacer un ensayo con mineral de plomo conocido (un fragmento de galena, piromorfita o de cerusita es ideal). Con un poco de práctica se conseguirán visualizar bellos cristales hexagonales de yoduro de plomo. La duración total del test es inferior a cinco minutos.

Para obtener cristales más grandes se puede calentar suavemente la gota tras añadir el yoduro potásico, dejándola enfriar después. Al calentar se disuelve parte del yoduro, que reprecipita al enfriar en forma de placas hexagonales de mayor tamaño (“lluvia de oro”).

Hay que tener en cuenta que el yoduro de plomo no es estable, descomponiéndose los cristales al cabo del tiempo, al secarse la preparación o si se calienta excesivamente. Durante esta descomposición se puede observar la formación pequeños cristales de yodo elemental, de color oscuro.

Este ensayo es específico del plomo y, según experiencia del autor, da resultado positivo con galena, anglesita, cerusita, plomo metálico y sus aleaciones, vanadinita, mimetita y piromorfita. Ocasionalmente, la presencia de otros metales, en especial bismuto, puede alterar el resultado. Para ello puede resultar útil el test con cloruro.

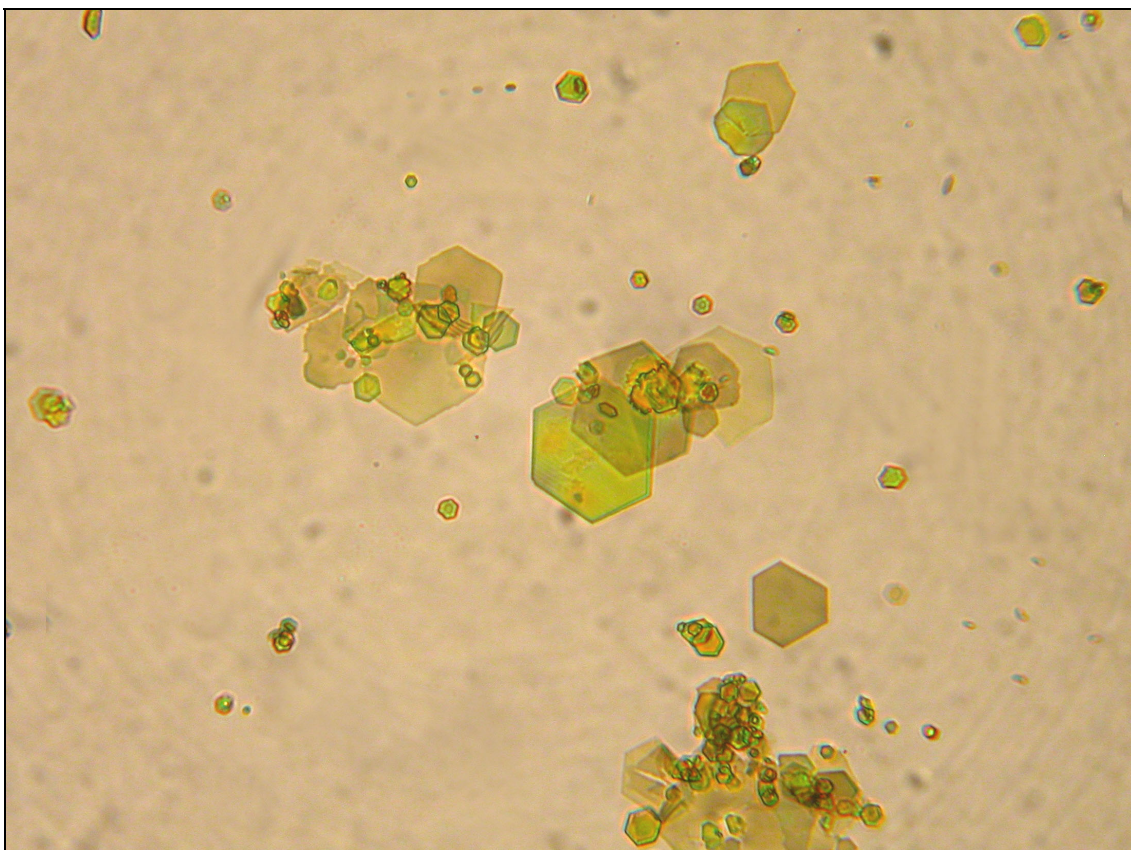


Figura 5: *Ensayo de plomo en mimetita con yoduro potásico (400x).*

1.b. Ensayo con cloruro

El cloruro de plomo es más soluble en agua que el yoduro, pero, aun así, el cloruro puede constituir un interesante reactivo microquímico para el plomo. En este ensayo se opera exactamente de la misma manera que en el caso del ensayo con yoduro, pero substituyendo el reactivo yoduro potásico por una gota de ácido clorhídrico 1:5 o un pequeño fragmento de cloruro de sodio o potasio. Se forman cristales aciculares de cloruro de plomo, incoloros o blancos, de cloruro de plomo, muy vistoso en campo

oscuro. Calentando suavemente la gota, el precipitado se disuelve casi completamente, reprecipitando al enfriar en forma de cristales prismáticos alargados y normalmente biterminados del hidroxicloruro de plomo (Fig. 6).

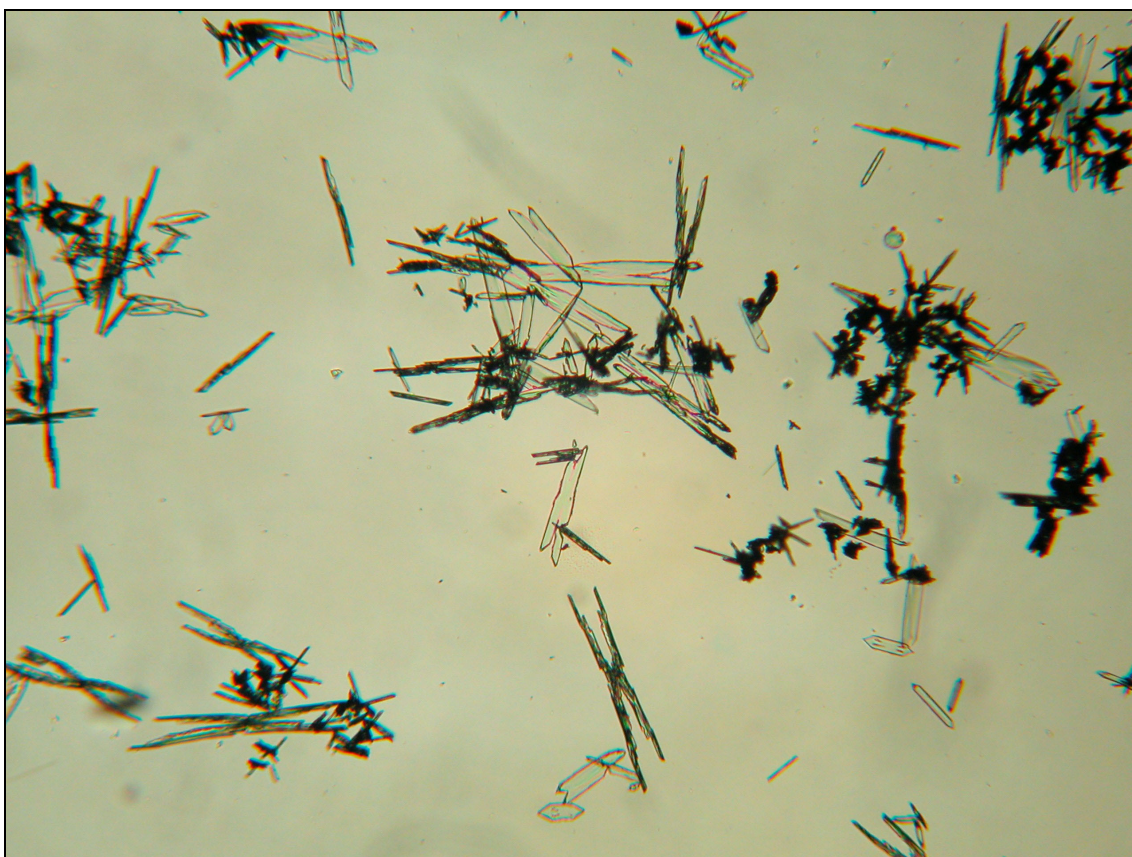


Figura 6: *Ensayo de plomo en galena con cloruro sódico (100x).*

Si se usa un fragmento de cloruro de cesio, se forman pequeños cristales prismáticos del cloruro doble de plomo y cesio característicos de la especie y difícilmente confundibles con otros cloruros dobles de cesio.

2. Arsénico

2.a. *Ensayo con molibdato amónico*

Este ensayo se basa en la precipitación del arseno-molibdato amónico y es válido para cualquier mineral con arsénico en presencia de otros metales, siendo validado para este artículo con arsenopirita, conicalcita y mimetita. El fosforo puede interferir por formación de fosfo-molibdato amónico, pero aun así este ensayo puede convertirse en un medio para diferenciar mimetita de piromorfita: el ensayo con fosfatos es menos sensible y puede ser negativo o conducir a un precipitado amarillo fino cuyos cristales son de mucho menor tamaño y con simetría octaédrica perfectamente distinguible del arsénico, o bien se forma un precipitado amorfo, debido a la mayor velocidad de precipitación del fosfo-molibdato. Si aun caben dudas, puede repetirse un ensayo dudoso añadiendo un pequeño fragmento de ácido tartárico previamente a la adición del molibdato: ausencia de precipitado indica fosfato.

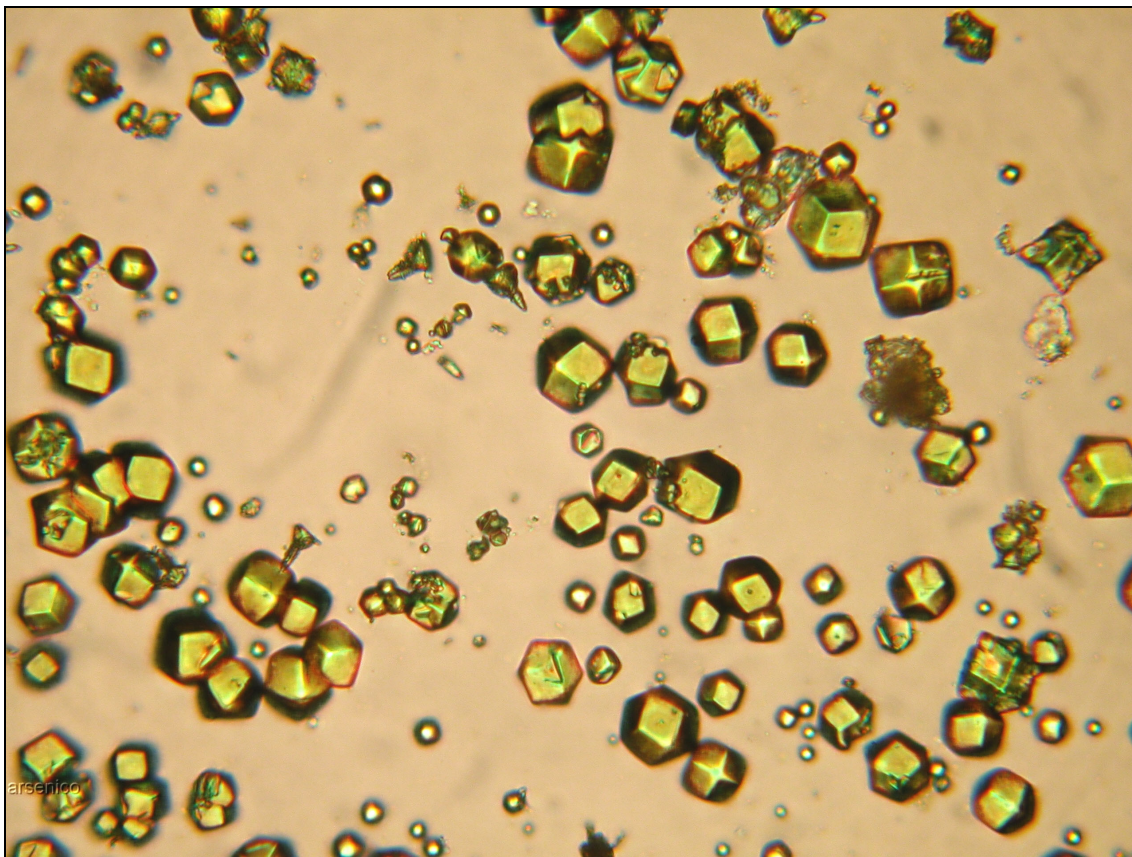


Figura 7: *Ensayo de arsénico en mimetita con molibdato amónico (400x).*

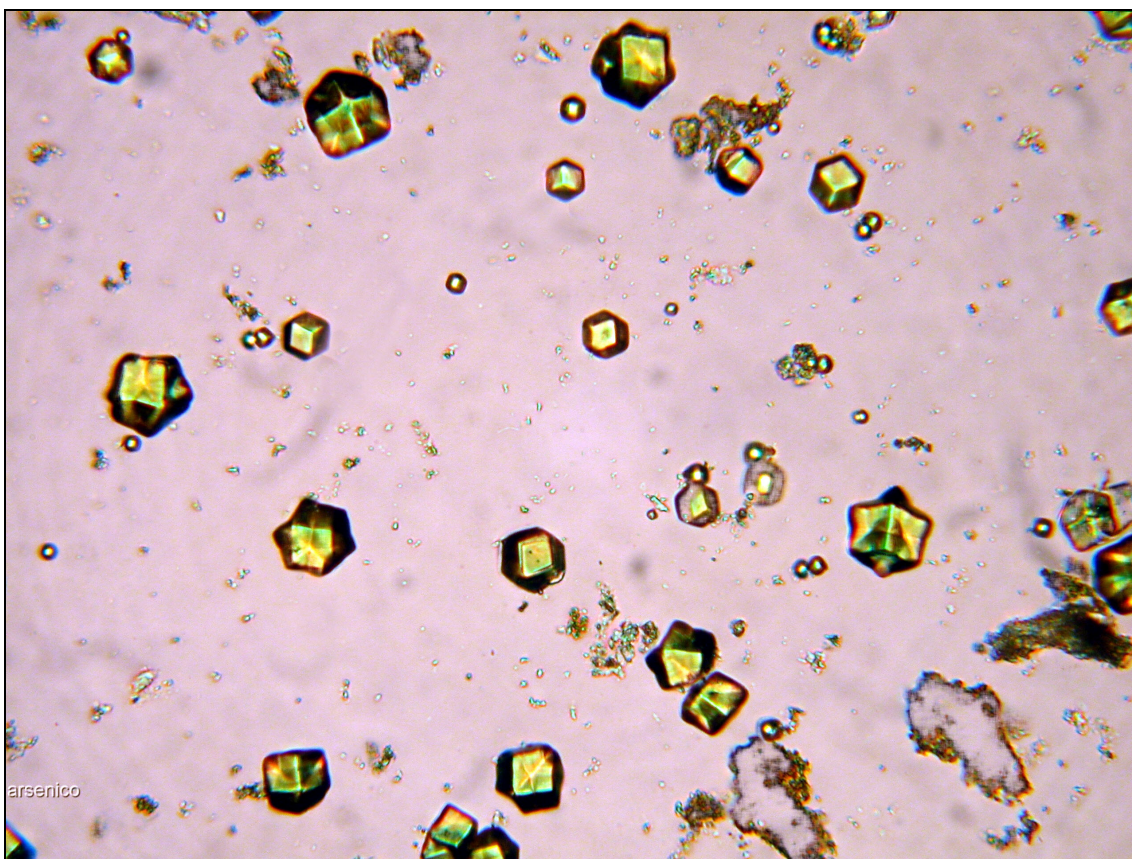


Figura 8: *Ensayo de arsénico en arsenopirita con molibdato amónico (400x).*

Para la determinación del arsénico, el mineral se ataca en el extremo de un portaobjetos con una gota de ácido nítrico 1:1. En ocasiones es conveniente hacer varios ataques sucesivos. En este paso, todo el arsénico pasa a arseniato y el antimonio, caso de haberlo, queda como un residuo blanco de ácido antimónico. Tras evaporar a sequedad, el residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7 y se transfiere al centro del portaobjetos sin arrastrar el precipitado de antimonio. La gota se evapora cuidadosamente hasta casi sequedad y se añade una gota del reactivo molibdato amónico. Se evapora lentamente hasta sequedad evitando que hierva y el residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7. Se coloca un cubreobjetos y se observa en el microscopio. En presencia de arsénico se verán cristales octaédricos o cubooctaédricos de color amarillo bien formados (Fig. 7 y 8).

3. Plata

Lo minerales que contienen plata como metal único son raros en la naturaleza. La mayoría contienen cantidades variables de cobre, plomo o antimonio, por lo que es necesario un ensayo específico que no resulte interferido por estos metales. Además, muchos minerales contienen plata aunque esta no forme parte de su composición como base (como el caso de la galena) y su identificación puede resultar útil. El ensayo microquímico constituye una vía ideal para identificar de modo rápido y fiable la presencia de plata en una muestra sólida.

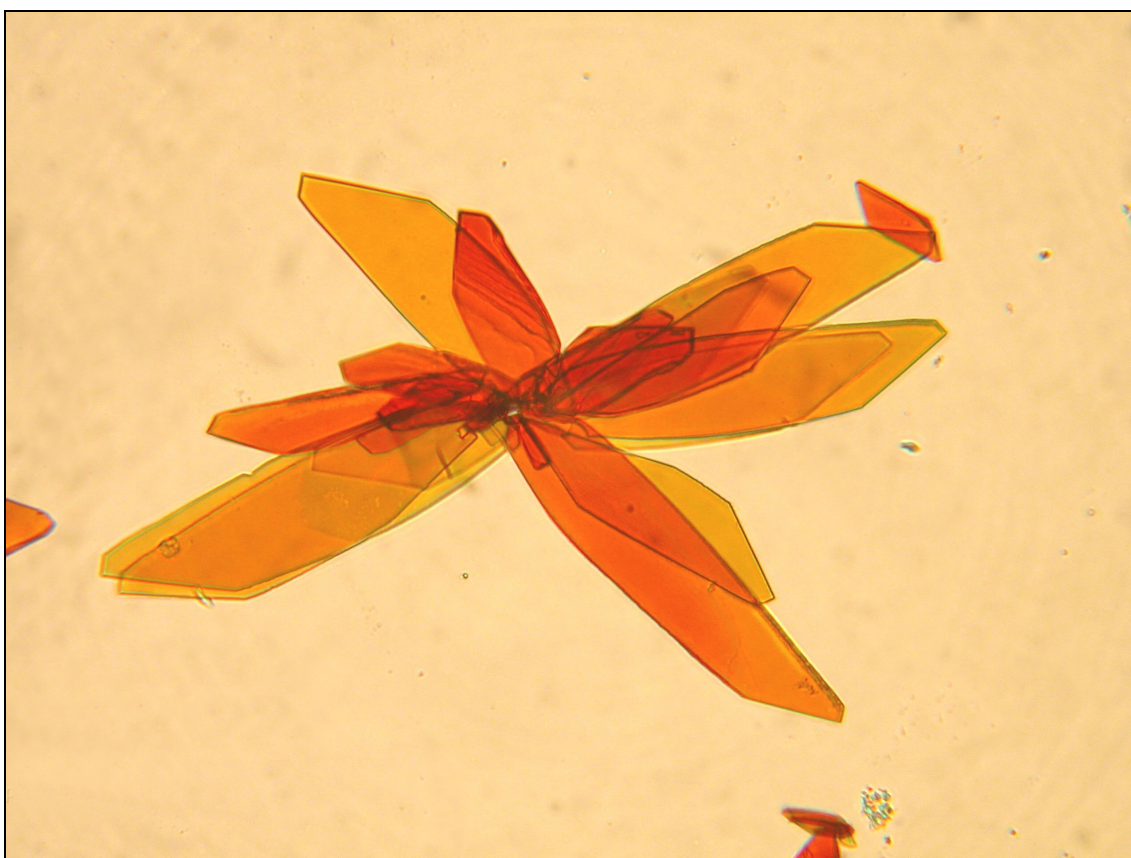


Figura 9: *Ensayo de plata en pirargirita con bicromato potásico (400x). Se observa un pequeño cristal ortorrómbico de cromato de plata junto a la "flor" de bicromato de plata.*

3.a. Ensayo con bicromato potásico

Este ensayo es útil para el reconocimiento de plata en metales y aleaciones, plata nativa y todos los minerales de plata. En minerales como galena o tennantita argentíferas, el

test no da resultado positivo a no ser que el porcentaje de plata sea elevado. Esto constituye una ventaja al evitar ambigüedades.

Siguiendo el procedimiento usual, un poco de polvo o un fragmento de mineral se disuelve en un portaobjetos con ácido nítrico 1:1, evaporándose con el mechero de alcohol cuidadosamente y evitando el sobrecalentamiento del residuo. Algunos minerales requieren el ataque sucesivo con varias gotas de ácido, como el caso de la pirargirita, hasta que se ha disuelto una cantidad de plata suficiente para el test. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico al 1% y se coloca en el centro del portaobjetos, evitando arrastrar cualquier sólido remanente, que puede estar constituido por antimonio o por azufre elemental y se añade un fragmento pequeño de bicromato potásico. Si hay plata, aparece un precipitado de color rojo formado por una mezcla de cristales de cromato y bicromato de plata. Los cristales de bicromato son tabulares, triclinicos y de color rojo rubí. Los cristales de cromato son ortorrómbicos. La proporción de cristales de bicromato y cromato da indicación de la pureza: en presencia de otros metales, de sulfatos, selenio o telurio la plata tiende a precipitar en forma de cromato. En minerales o plata más puros la tendencia es a formar bicromato. El resultado de este ensayo es espectacular y no ofrece dudas (Fig. 9).

4. Zinc

4.a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

Este ensayo permite reconocer zinc en presencia de cobre, hierro o plomo. Para ello se atacan en el extremo de un portaobjetos un poco de polvo o un fragmento de mineral con una gota de ácido nítrico 1:1. Tras el ataque, se disuelve el residuo en una gota de ácido nítrico 1:7 y se transfiere al centro del portaobjetos. Se coloca al lado una gota del reactivo y se deja que mezclen unos segundos, tras lo cual se coloca un cubreobjetos y se observa en el microscopio. Si hay zinc, se forman cristales plumosos incoloros y crecimientos en escalera o dendríticos característicos (Fig. 10). Este ensayo es positivo con esfalerita, smithsonita y hemimorfita y minerales conteniendo zinc y cobre, como auricalcita.

4.b. Ensayo con acetato de uranilo y sodio

El acetato de uranilo es un reactivo clásico para la determinación microquímica del sodio, pero en combinación con éste constituye además un reactivo útil para la confirmación de zinc en smithsonita, hidrocincita, esfalerita y zinc metálico. En este caso, la identificación se basa en la formación del acetato triple de uranilo, sodio y zinc, que forma cristales monoclinicos con un maclado característico que les confiere un hábito pseudooctaédrico, aunque también pueden formar prismas alargados biterminados. Se distingue perfectamente de los cristales tetraédricos del acetato de uranilo y sodio, que también puede formarse en el ensayo.

Se opera disolviendo un poco de polvo o un fragmento de la muestra en una gota de ácido clorhídrico 1:3 sobre un portaobjetos y evaporando a sequedad. En este ensayo no hay riesgo de exceso de concentración, por lo que puede utilizarse una cantidad relativamente grande de material a ensayar. Al residuo seco se le añade una gota de una solución concentrada de cloruro sódico y se evapora a sequedad de nuevo, evitando la ebullición. Una vez frío el residuo, se coloca al lado una gota del reactivo acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4 y se deja fluir hacia el residuo por capilaridad. Tras unos segundos se coloca un cubreobjetos y se observa al microscopio. La presencia

de cristales octaédricos o prismas monoclinicos indica que el material a ensayar estaba formado por un compuesto de zinc. En caso de observarse cristales tetraédricos perfectos o con el aspecto de placas triangulares (ver ensayo de sodio), la muestra no contenía zinc.

Otros metales divalentes como cobre, magnesio, manganeso o hierro, forman acetatos triples formando una serie isomorfa. Su solubilidad es mayor aunque pueden formar bipirámides y pseudoromboedros monoclinicos, anisótropos y poco refractivos fácilmente distinguibles del compuesto de zinc, por lo que no constituyen una interferencia (Fig. 11).

4.c. Ensayo con nitroprusiato sódico.

Este ensayo requiere que la concentración de zinc en la gota a examinar sea moderadamente alta. En este caso el zinc puede formar un nitroprusiato de zinc poco soluble. Para ello se ataca el mineral del modo habitual en el extremo de un portaobjetos y se disuelve el residuo en una gota de agua o de ácido nítrico diluido 1:7. Se transfiere al centro del portaobjetos y se añade una gota de solución de nitroprusiato sódico ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a saturación, preparada previamente disolviendo en una depresión de la placa de gotas la cantidad necesaria de reactivo en unas gotas de agua. Si hay zinc, se formará inmediatamente un precipitado pardo-amarillento lechoso formado por pequeños granos en crecimientos botroidales o sueltos, que, por reposo, van desarrollando caras cristalinas y adoptando la forma de cristales cúbicos, cubooctaédricos o dodecaedricos. Si los granos adquieren suficiente tamaño, se hace patente su color pardo amarillento. El cobre forma con el nitroprusiato un precipitado amorfo y abundante de color verde o azulado pálido (Figura 12). La única interferencia remarcable es el manganeso (II), que forma un nitroprusiato indistinguible del de zinc.



Figura 10: Ensayo de zinc en smithsonita con mercuritiocianato potásico (400x).

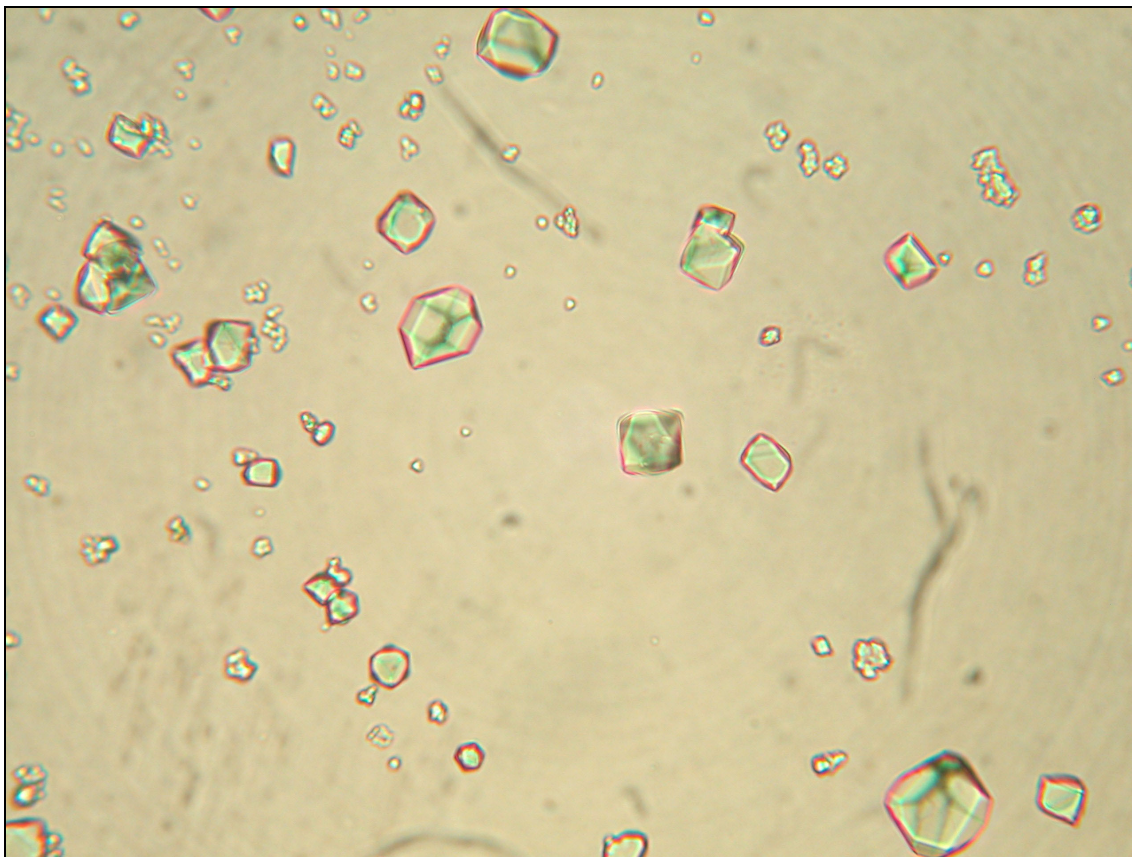


Figura 11: *Ensayo de zinc en smithsonita con acetato de uranilo y sodio (400x).*

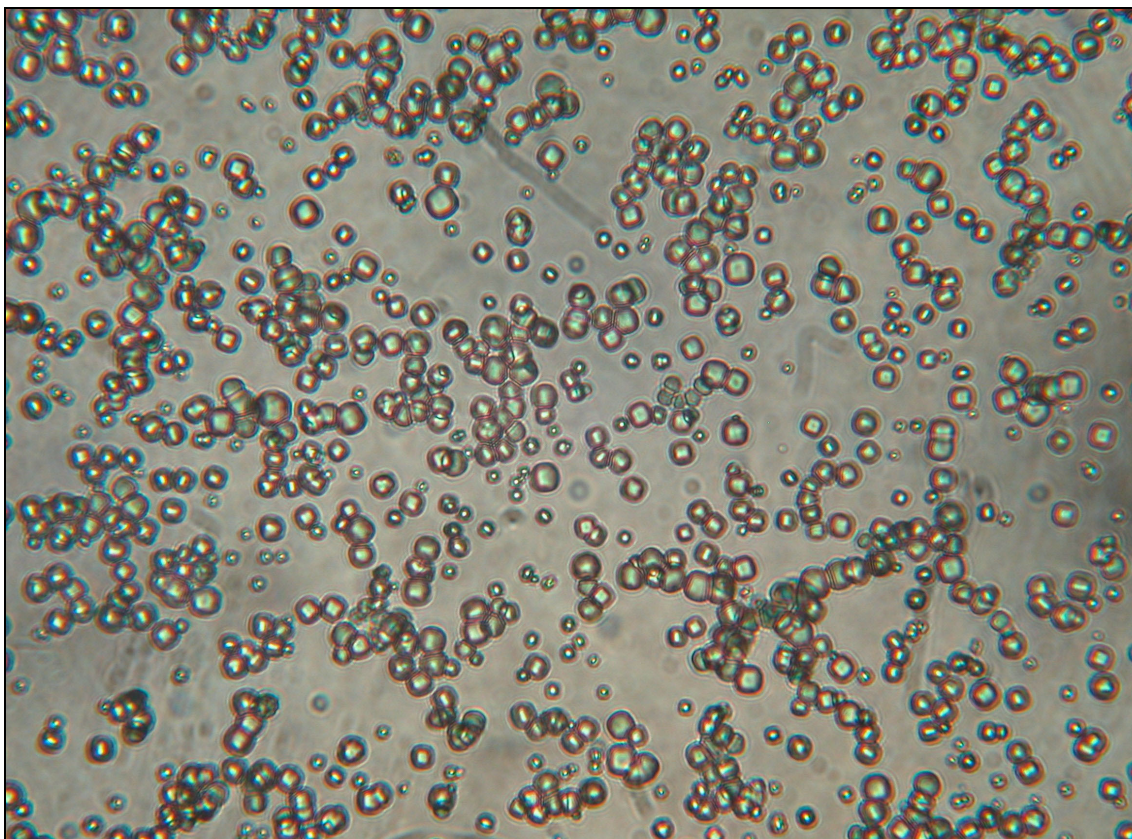


Figura 12: *Ensayo de zinc en smitshonita con nitroprusiato sódico (400x).*

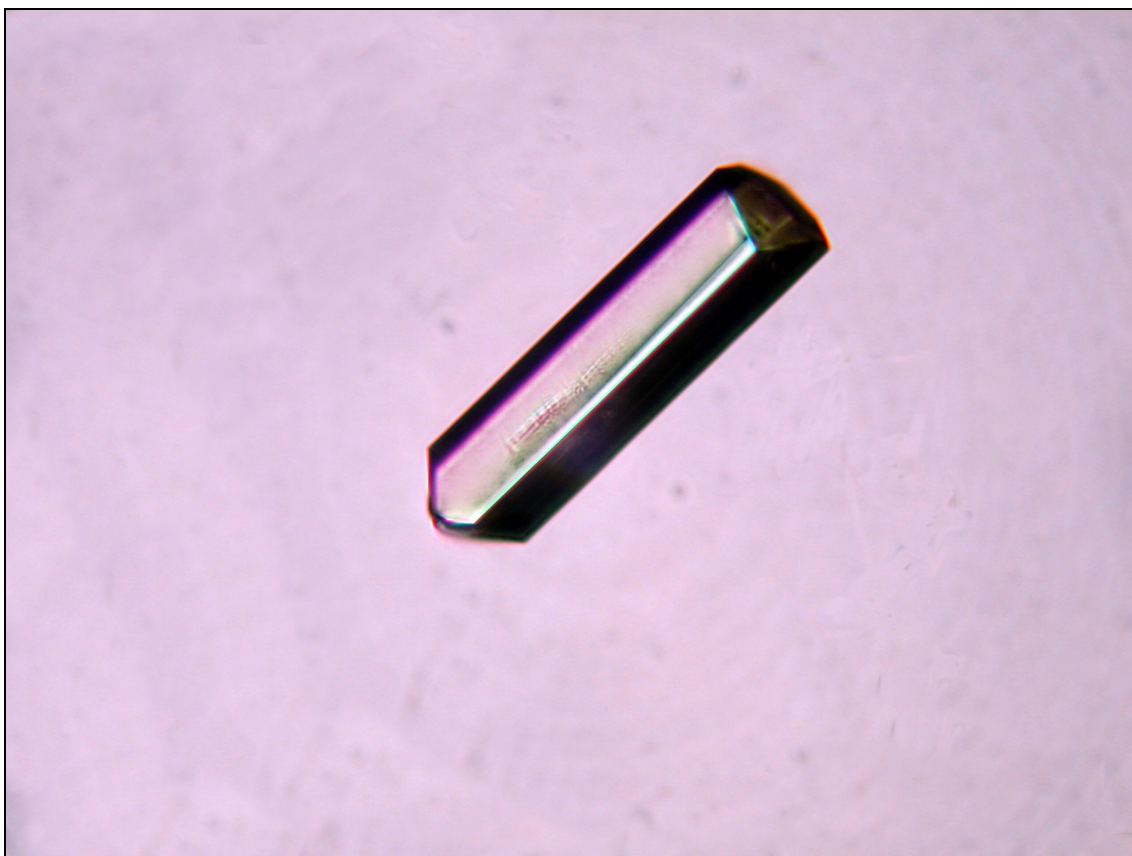


Figura 13: *Ensayo de cadmio con mercuritiocianato potásico (400x).*

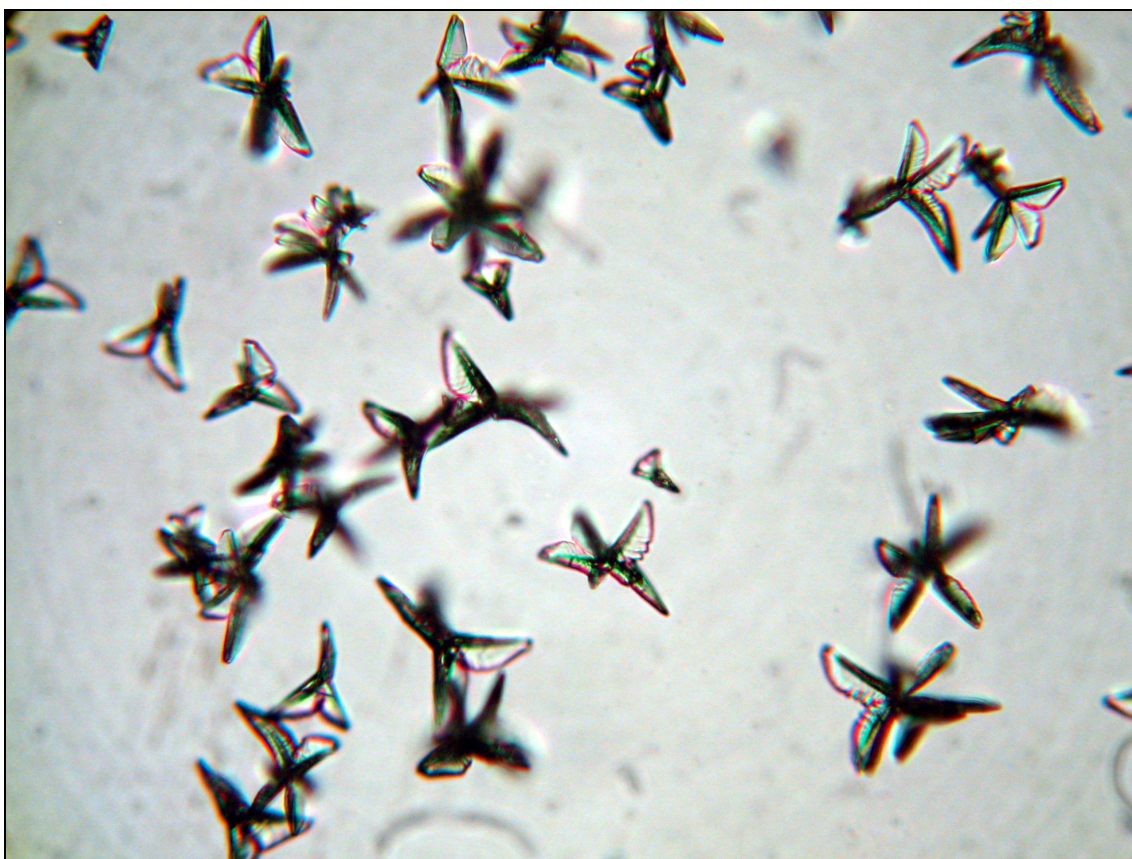


Figura 14: *Ensayo de cadmio en presencia de zinc (smithsonita rica en cadmio) con mercuritiocianato potásico (400x).*

5. Cadmio

5.a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

El ensayo de cadmio se realiza de modo similar al de zinc, añadiendo una gota del reactivo sobre una gota de la disolución de la muestra en ácido nítrico 1:7. En presencia de cantidades mayores del 0.01% de cadmio, se observa la formación de cristales ortorrómbicos, incoloros y brillantes muy bien formados de la sal doble $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. Los cristales no aparecen inmediatamente, sino que van creciendo poco a poco, adquiriendo su máximo desarrollo al cabo de varios minutos (Fig. 13). El hábito de estos cristales constituye una prueba definitiva de cadmio. Este ensayo es positivo con greenockita y otros minerales de cadmio.

En la Naturaleza, la forma más común del cadmio es como sustituyente del zinc en esfalerita y smithsonita. El ensayo con mercuritiocianato potásico también constituye una forma de reconocer mezclas cadmio-zinc. En este caso, el hábito de los cristales es diferente a los casos de zinc o cadmio puros, apareciendo inmediatamente crecimientos cristalinos muy característicos con aspecto de alas de insecto (Fig. 14).

5.b. Ensayo con cloruro de cesio

El cloruro de cesio es un reactivo sumamente útil en microscopía química, debido a que forma cloruros dobles poco solubles con muchos metales. Estos cloruros dobles tienen tendencia a formar cristales bien diferenciados que, salvo algunas excepciones, pueden constituir una prueba característica del metal. Es el caso del cloruro doble de cesio y cadmio (Cs_4CdCl_6), poco soluble y que permite reconocer el cadmio en presencia de zinc, cuyo cloruro doble con cesio presenta mucha mayor solubilidad.



Figura 15: Ensayo de cadmio con cloruro de cesio (400x).

Para realizar la prueba se ataca el mineral con ácido nítrico 1:1 en un porta, como es usual. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico 1:5, debido a que el cadmio debe estar como cloruro para poder obtener un ensayo positivo. Se transfiere la gota al centro del portaobjetos y se evapora hasta casi sequedad, redisolviendo en una gota de agua. Se coloca entonces una gota de solución saturada de cloruro de cesio al lado y se hace que se mezclen con ayuda de la punta de vidrio o plástico. Si hay cadmio aparecerá un precipitado blanco que, al microscopio, está formado por cristales bipiramidales de simetría hexagonal que, dependiendo de las condiciones del ensayo, recuerdan al hábito de la wurtzita (Fig. 14). El ensayo requiere que la solución de reactivo este saturada y que la concentración de cadmio sea elevada.

6. Cobalto

6.a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

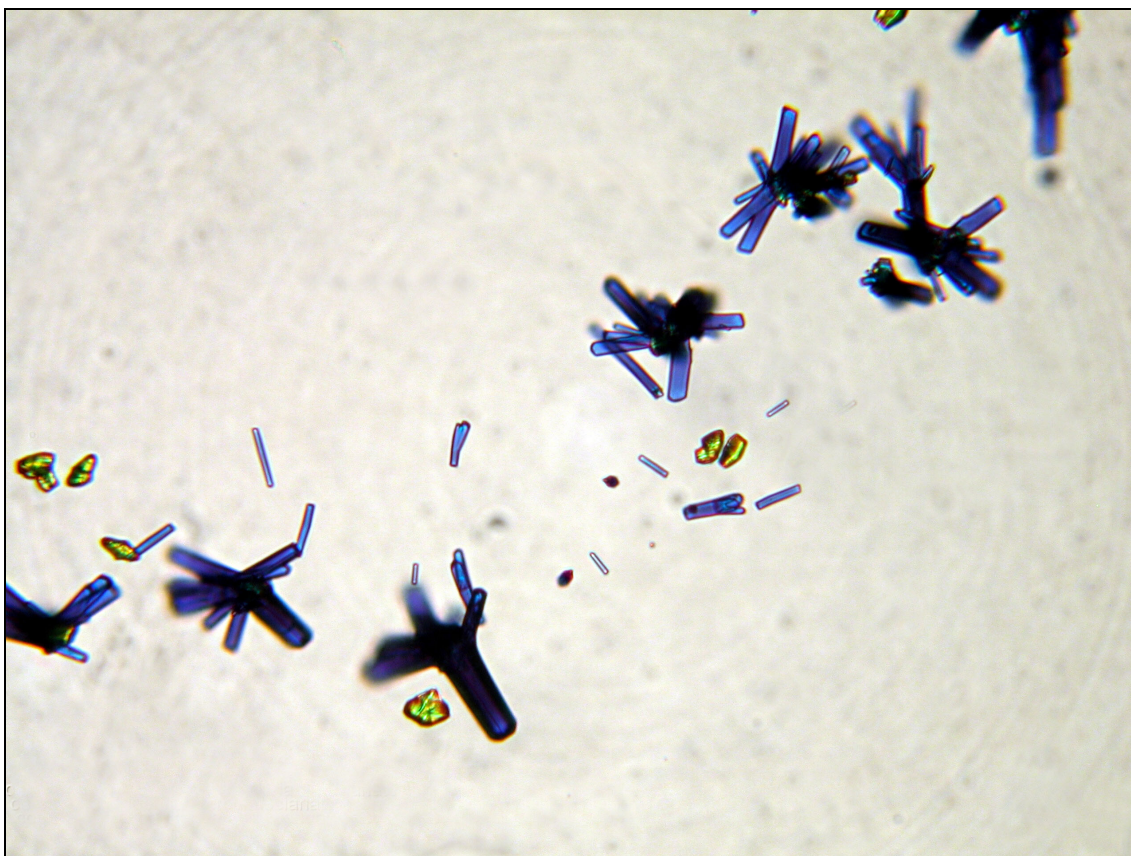


Figura 16: *Ensayo de cobalto en heterogenita con mercuritiocianato potásico (400x). La muestra contiene cobre, que forma cristales verdes perfectamente distinguibles.*

La determinación de cobalto por precipitación del mercuritiocianato de potasio y cobalto es uno de los ensayos más sencillos y seguros para la determinación de la presencia de cobalto, tanto solo como en presencia de cobre o níquel. Para ello se opera atacando un fragmento o polvo del mineral y ensayándolo siguiendo exactamente el procedimiento descrito para el caso del cinc. En este caso, se forman bellos cristales prismáticos de color azul violáceo, tanto aislados como formando agregados radiales (Fig. 16). La presencia de níquel o cobre no interfiere, pudiendo determinarse los tres elementos simultáneamente en un solo ensayo. En caso de presencia de níquel, se

forman esférulas de color verde oliva, tanto aisladas como formando el núcleo sobre el que crecen cristales prismáticos del mercuritiocianato de cobalto. En caso de presencia de cobre, si este está en menor cantidad, se forman pequeños cristales verde amarillentos.

7. Níquel

7.a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

Operando de la manera descrita en el caso del zinc, en presencia de níquel se observa la formación de esférulas de color verde-parduzco (Fig. 17), con el núcleo de color rosado si hay hierro presente. Debido a la mayor solubilidad del mercuritiocianato de níquel, este ensayo no es tan sensible como en el caso del cobalto, por lo que en caso de negativo conviene evaporar un poco la gota hasta que comienza la precipitación (Fig. 17).

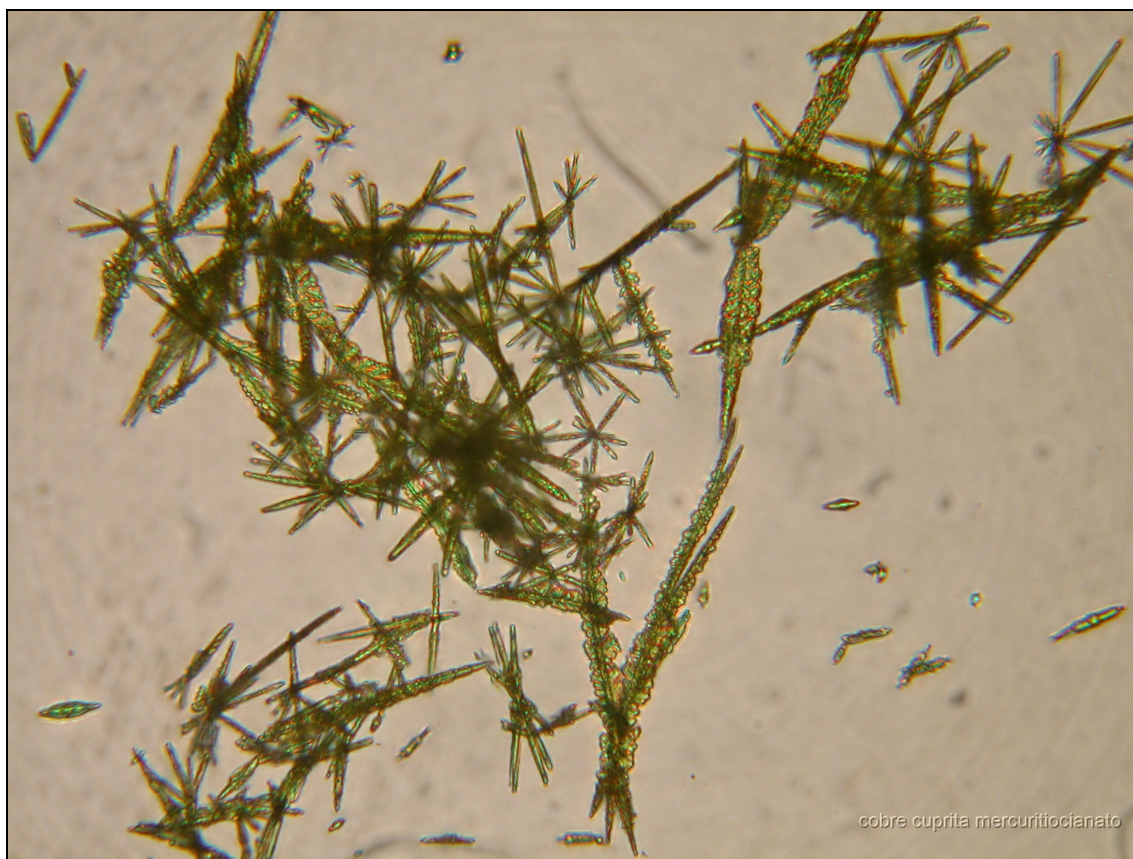
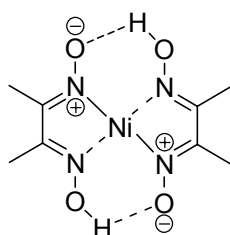


Figura 17: Ensayo de cobre en cuprita con mercuritiocianato potásico (400x).

7.b. Ensayo con dimetilglioxima

Este ensayo es la mejor prueba para níquel y se basa en la formación de cristales del complejo insoluble níquel-dimetilglioxima:



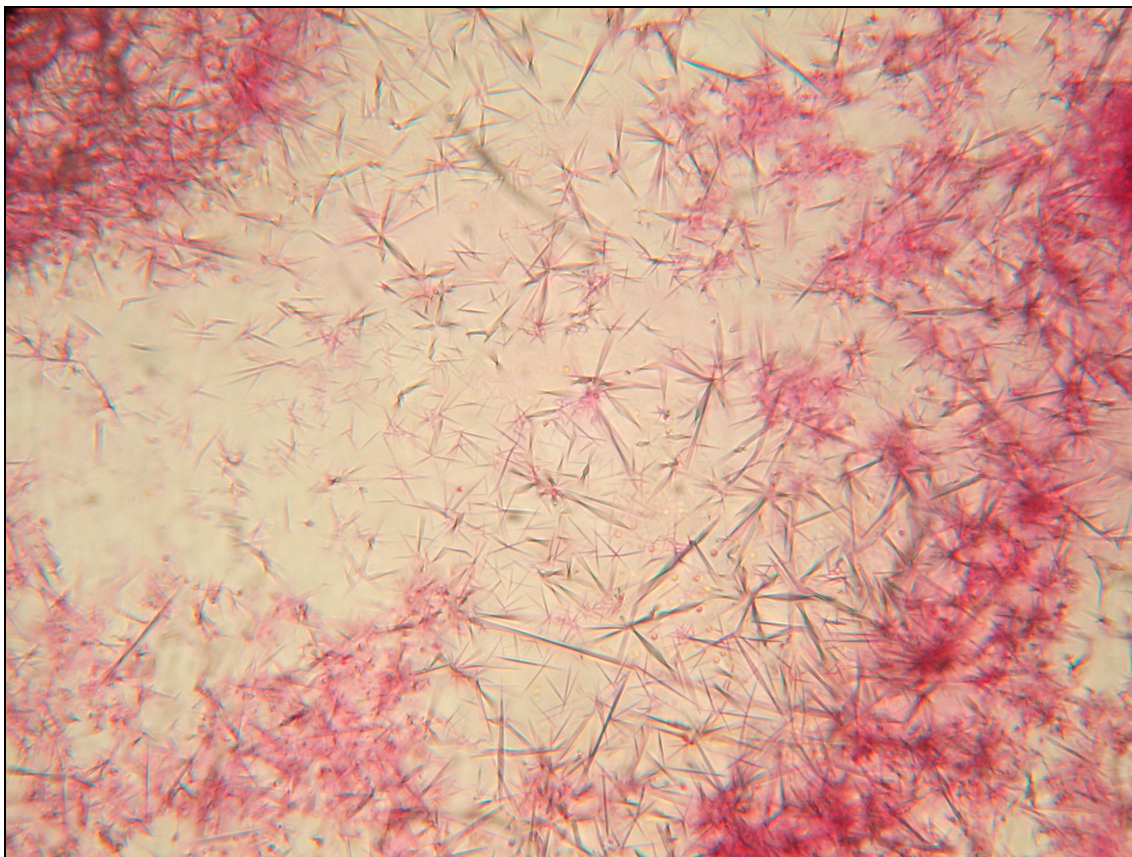


Figura 18: *Ensayo de níquel en millerita con dimetilgloxima (400x).*

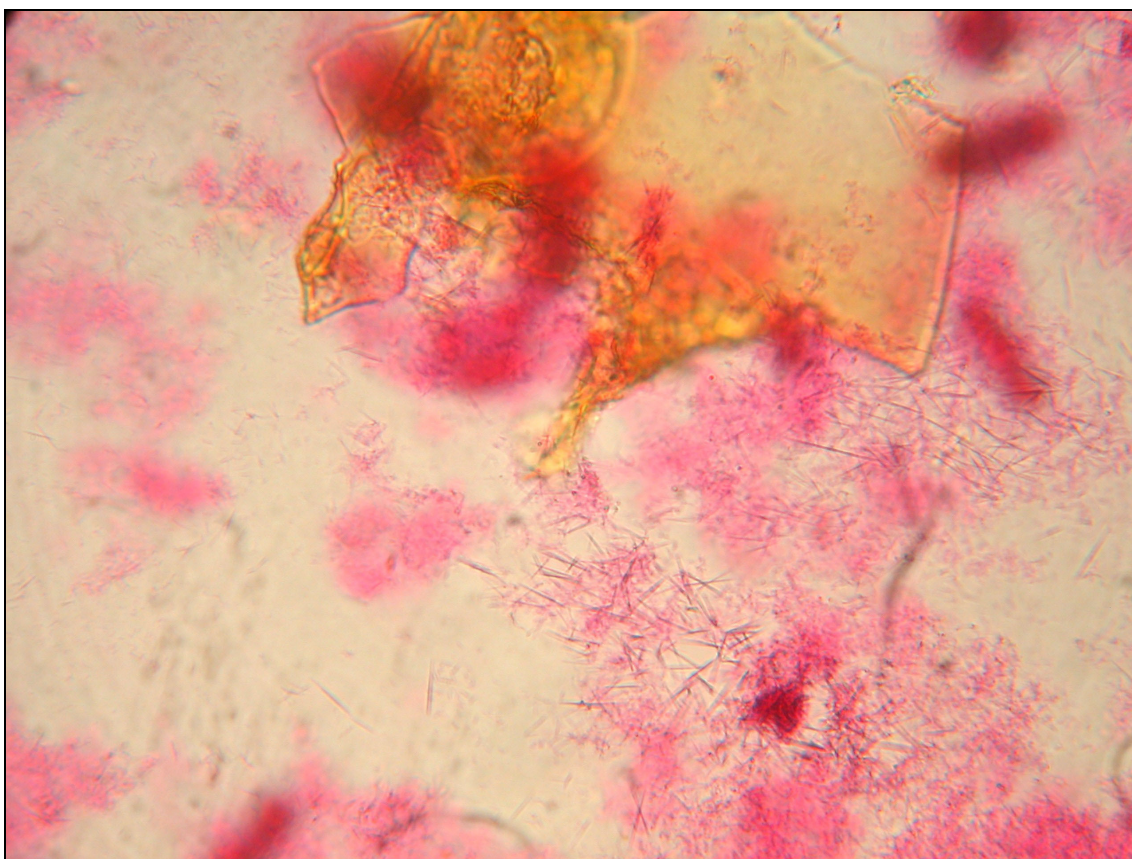


Figura 19: *Ensayo de níquel con dimetilgloxima en presencia de hierro (400x).*

El material a ensayar se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:1 y se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7, se transfiere al centro del portaobjetos y se evapora a sequedad. Se añade una gota de amoníaco al 20%, con lo que se disuelve el níquel y si hay hierro se forma un precipitado gelatinoso marrón, que no interfiere. Si el precipitado es abundante, se puede microfiltrar la gota y transferirla a otro punto del porta. Si la gota es de color azulado, contiene níquel o cobre. Si el color es intenso o se presupone que el níquel puede ser mayoritario, posiblemente la concentración sea elevada, con lo que conviene diluir en una placa de gotas hasta obtener un azul pálido o casi incoloro. Se añade cuidadosamente una gota de solución de dimetilglioxima al 2% en alcohol etílico y se coloca un cubreobjetos. En presencia de níquel se forma inmediatamente un precipitado o coloración rosa característica o rojorosa si el níquel está en concentración elevada. El precipitado en primera instancia aparece amorfo bajo el microscopio, pero tras unos minutos se aprecian masas de acículas que confieren un aspecto afelpado al complejo de níquel (Fig. 18 y 19).

8. Cobre

8.a. Ensayo con mercuritiocianato potásico.

Operando de modo análogo al descrito para el zinc, en presencia de cobre se forma un precipitado verde amarillento de mercuritiocianato cúprico que crece en cristales aciculares o pequeños cristales prismáticos si la cantidad es muy pequeña y en forma de crecimientos arborescentes de cristales aciculares si la cantidad de cobre es mayor. Este resultado es positivo con todos los minerales y aleaciones de cobre.

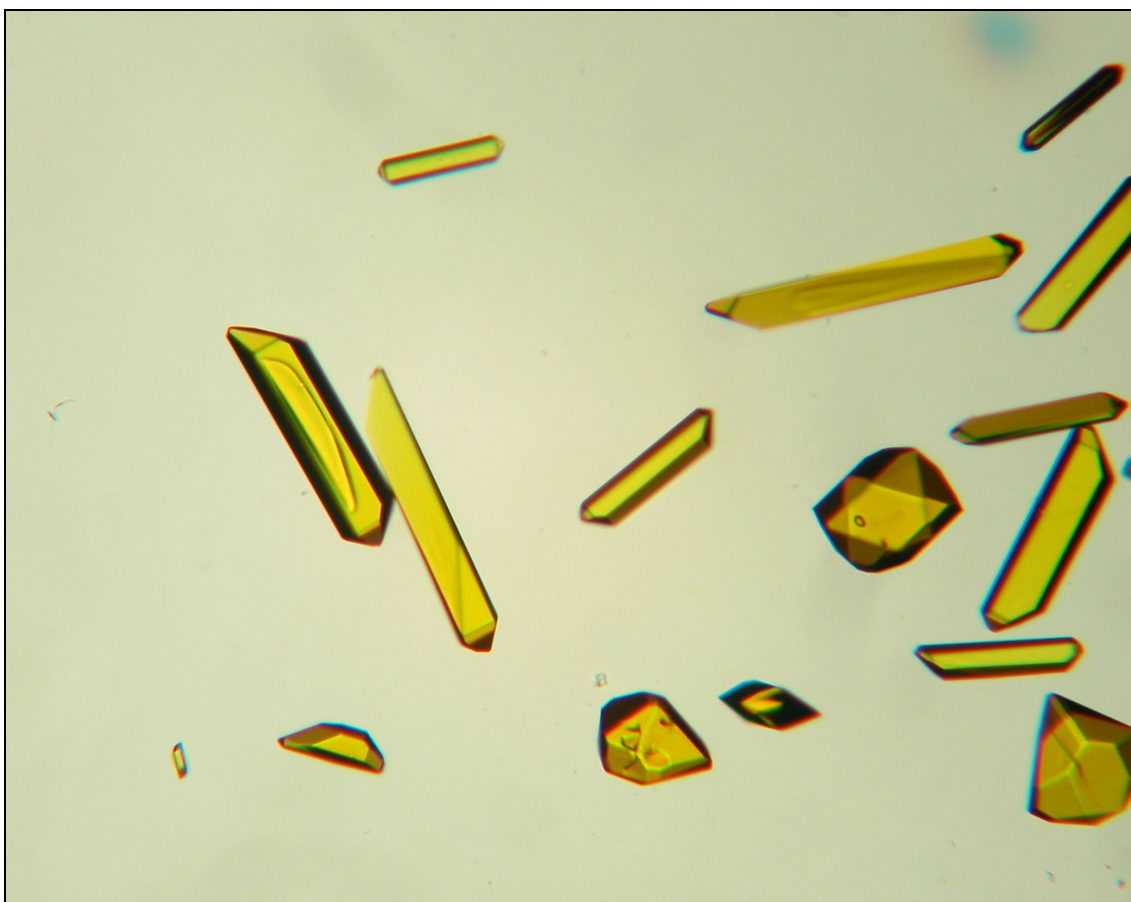


Figura 20: Ensayo de cobre en cuprita con cloruro de cesio (100x).

8.b. Ensayo con cloruro de cesio

Este ensayo requiere una concentración alta de cobre para un resultado positivo. Para ello se disuelve un fragmento de mineral en una gota de ácido nítrico 1:1 situada en el extremo de un portaobjetos y se evapora a sequedad. El residuo se redisuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5 y se transfiere al centro del portaobjetos. La solución debe tener un color azul perceptible (indicativo de cobre) para asegurar un ensayo positivo. Se añade un fragmento de cloruro de cesio sólido a la gota, se deja que se disuelva y se tapa con el cubreobjetos. Al cabo de unos segundos o unos minutos, según la concentración de cobre, se habrán formado bellos cristales prismáticos de color amarillo o amarillo anaranjado del cloruro doble de cesio y cobre (Fig. 20).

9. Mercurio

9.a. Ensayo con tiocianato potásico y cobalto.

Este ensayo es exactamente la inversa del test de cobalto con mercuritiocianato y el resultado bajo el microscopio es similar, con formación de cristales de mercuritiocianato de cobalto. El mineral se ataca como usualmente, en el extremo de un portaobjetos con ácido nítrico 1:1. Si la muestra es, posiblemente, cinabrio, conviene realizar el ataque con agua regia en lugar de ácido nítrico, aunque un ataque con varias gotas consecutivas de ácido nítrico ya produce un resultado positivo. Se evapora a sequedad en la llama del mechero de alcohol, sin que llegue a hervir la gota y sin sobrecalentar el residuo, para evitar la vaporización de la sal de mercurio. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico al 1% y se transfiere al centro del portaobjetos. Se añade con ayuda de un palillo un pequeño fragmento de nitrato de cobalto sólido y, una vez disuelto, un pequeño fragmento de tiocianato potásico sólido. Se coloca un cubre y se observa bajo el microscopio. Si el mineral es de mercurio, se formaran cristales prismáticos azules exactamente iguales a los descritos en el test de cobalto. El ensayo es muy sensible y da resultado positivo con cantidades extremadamente pequeñas de mineral.

10. Sodio

10.a. Ensayo con acetato de uranilo

Este es un ensayo clásico de microscopía química para la identificación del sodio. Este metal forma muy pocas sales poco solubles y ésta, el acetato doble de uranilo y sodio, es una de ellas. Además forma cristales inconfundibles, pertenecientes al sistema isométrico, isótropos y con hábito característico en tetraedros perfectos. Observados al microscopio, según la orientación los prismas tetraédricos asemejan placas triangulares, en ocasiones de color oscuro o casi negro debido a reflexión total interna, aunque realmente el precipitado es amarillo pálido casi incoloro. No existe ningún elemento que forme estos cristales por lo que el ensayo es inconfundible.

La disolución que supuestamente contiene sodio, que debe estar en concentración elevada, se evapora a sequedad en un portaobjetos evitando la ebullición. Tras ello se deposita una gota de reactivo acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4 al lado del residuo y se hace fluir por capilaridad sobre el residuo. Tras unos segundos, se cubre con el cubreobjetos y se observa al microscopio. Si la disolución contiene sodio en cantidad alta, se observarán los cristales tetraédricos descritos anteriormente. Si hay potasio en cantidad alta, amonio, plata, rubidio o cesio se observarán cristales aciculares

del acetato doble, que forman una serie isomorfa. Si la solución de partida contiene carbonato, fosfato, arseniato u otros precipitantes de uranilo, se formara un precipitado gelatinoso o granular (Fig. 21).

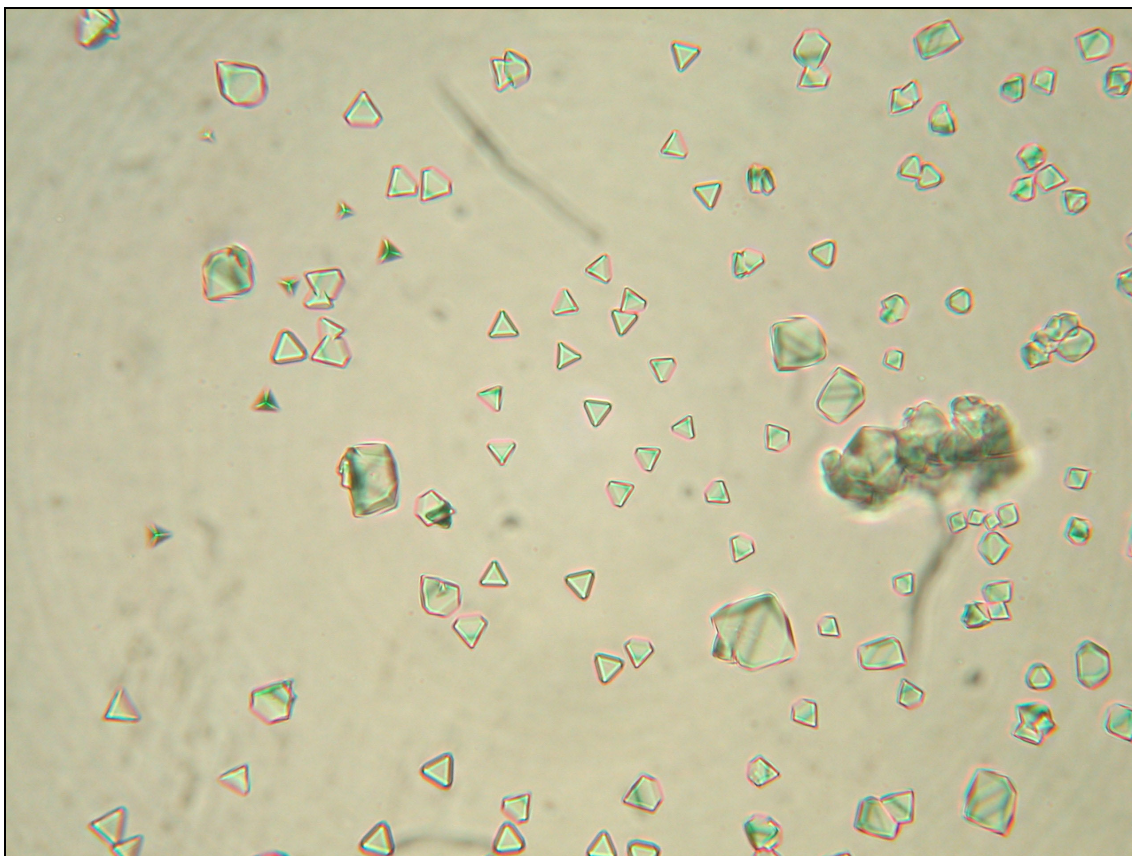


Figura 21: *Ensayo de sodio con acetato de uranilo (400x).*

11. Potasio

11.a. *Ensayo con ácido perclórico*

Este ensayo es ideal para reconocer la carnalita o la silvita o bien distinguir ésta de la halita, aunque es válido para cualquier disolución en la que el potasio sea un componente importante. Para ello se disuelve un fragmento de mineral en una gota de agua, si es soluble en ésta. Si no, se ataca el mineral como es usual y se disuelve el residuo seco en una gota de agua o de ácido clorhídrico 1:3. La gota de disolución de mineral se transfiere al centro de un portaobjetos y se añade una gota de ácido perclórico (HClO_4) al 20%. El perclorato potásico es poco soluble y comienza a precipitar inmediatamente en forma de cristales prismáticos ortorrómbicos incoloros, aislados (Fig. 22) si la concentración de potasio es baja y formando agregados o crecimientos dendríticos (Fig. 23) si la concentración es alta. Para apreciar mejor el hábito característico del KClO_4 es conveniente que la solución tenga la concentración adecuada para formar cristales aislados y bien formados y con el aspecto de prismas y plaquitas rectangulares. Si la temperatura es baja o la precipitación es lenta, los cristales pueden terminar en pirámide. El sodio no interfiere, al ser su perclorato soluble. El rubidio y cesio forman percloratos poco solubles isomorfos con el de potasio, sin embargo constituyen una interferencia poco probable en la naturaleza. Talio (Tl^+) y amonio (NH_4^+) son otras interferencias potenciales, sin embargo su solubilidad es mayor.

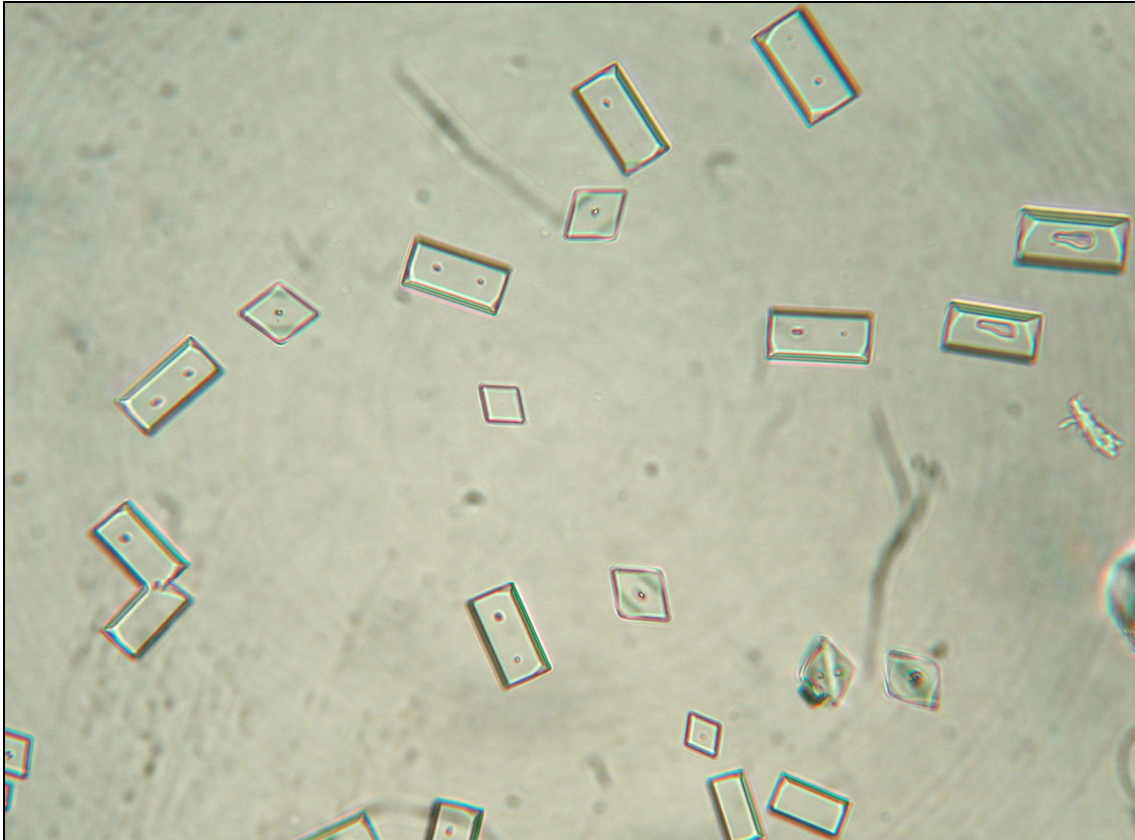


Figura 22: *Ensayo de potasio con ácido perclórico al 20%, utilizando la concentración adecuada de potasio en la solución a ensayar: se forman placas rectangulares características de perclorato potásico.*

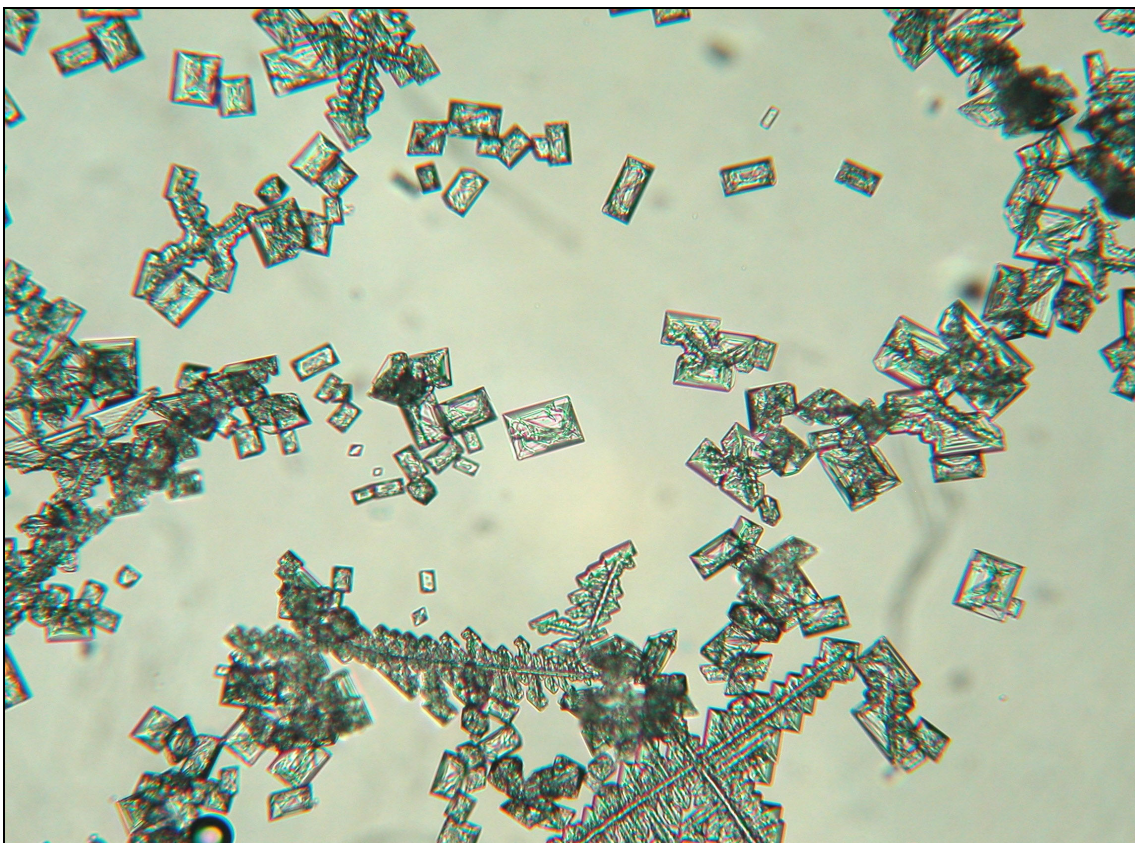


Figura 23: *Ensayo de potasio con ácido perclórico al 20% utilizando una concentración excesiva de potasio (100x). Los crecimientos dendríticos se deben evitar en la identificación por morfología cristalina, por lo que conviene repetir el ensayo utilizando menor cantidad de material de partida.*

El permanganato potásico es isomorfo con el perclorato potásico. Esta circunstancia es de utilidad al mejorar la sensibilidad del ensayo: si a la disolución problema se le añade una pequeña cantidad de permanganato sódico (no potásico!), el perclorato lo incorpora al precipitar, tiñéndose de violeta y mejorando la visualización en el microscopio (mejora aparente de sensibilidad). Además, la presencia de permanganato disminuye la solubilidad del perclorato potásico (mejora real de sensibilidad).

11.b. Ensayo con ácido tartárico

Este ensayo es válido únicamente con las sales solubles de potasio. Se basa en la baja solubilidad del tartrato ácido de potasio ($\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$), que forma cristales prismáticos ortorrómbicos de hábito irregular: placas rectangulares, prismas terminados en pirámide y formas hemihédricas características (Fig. 24). Para realizar el ensayo evaporamos a sequedad una gota de la disolución problema en el centro de un portaobjetos. Sobre la costra de material seco se añade una gota de una disolución concentrada de ácido tartárico preparada en la placa de gotas en el momento del ensayo. Como pasaba en el caso del ensayo con perclorato, las interferencias son raras y, en este caso, los tartratos de rubidio y cesio cristalizan en el sistema hexagonal y el de amonio en el monoclinico, por lo que pueden reconocerse por su morfología cristalina. El calcio constituye la única interferencia seria en este ensayo, al formar un tartrato de morfología similar.

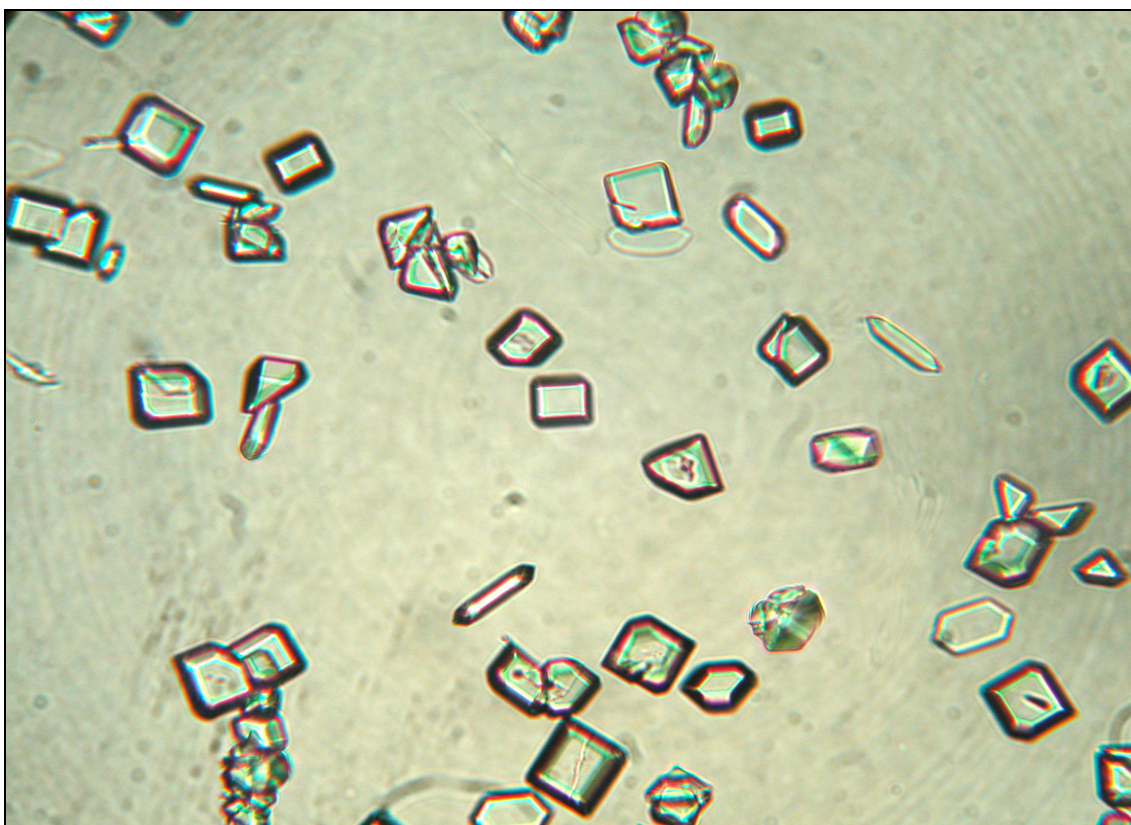


Figura 24: *Ensayo de potasio con ácido tartárico (100x).*

11.c. Ensayo del alumbre

Si a una disolución neutra conteniendo potasio le añadimos un fragmento de sulfato de aluminio sólido y una gota de ácido sulfúrico al 10% o bien un fragmento de sulfato de sodio sólido, se forman cristales prismáticos de simetría octaédrica o cubo-octaédrica del alumbre potásico o sulfato doble de aluminio y potasio (Fig. 25). El sodio no interfiere, debido a que su alumbre es mucho más soluble. Una pequeña cantidad de

sulfato o cloruro de cromo (III) mejora la sensibilidad del ensayo, al incorporarse el cromo en sustitución del aluminio, tiñendo los cristales de color violáceo.



Figura 25: *Ensayo de potasio usando la prueba del alumbre (100x).*

12. Teluro

12.a. *Ensayo con cloruro de cesio*

Este ensayo es la mejor prueba de microscopía química para el reconocimiento de teluro y es positiva con cualquier mineral con contenido significativo de este elemento o con teluro metálico, permite distinguirlo del selenio, que no forma compuestos similares, además de ser de fácil realización y específico.

El material se disuelve, como usualmente, en una gota de ácido nítrico 1:1 en el extremo de un portaobjetos. Se evapora a sequedad procurando no sobrecalentar el residuo, que de haber teluro, es de color blanco. Si se sobrecalienta se forma el ácido teluroso (H_2TeO_3) anhidro, muy poco soluble posteriormente en ácidos. El residuo se disuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5 y se transfiere al centro del portaobjetos. Se añaden unos cristallitos de cloruro de cesio sólido o una gota de cloruro de cesio saturado en agua. En presencia de teluro se forma un precipitado de color amarillo de Cs_2TeCl_6 . Al microscopio, si la concentración de teluro es alta, se verán cristales octaédricos y precipitado de aspecto granular (Fig. 26). Si la concentración es menor, se forman preferentemente cristales tabulares pseudo-hexagonales muy finos (Fig. 27). Dado que el ensayo requiere una cantidad relativamente elevada de teluro, si este es negativo y hay sospechas de que debería estar presente, conviene repetir el ensayo con mayor cantidad de producto de partida y concentrando el extracto clorhídrico. Un ensayo negativo puede darse por insuficiente concentración de teluro, insuficiente oxidación del mineral a telurato y formación de TeO_2 o por sobrecalentamiento del residuo.

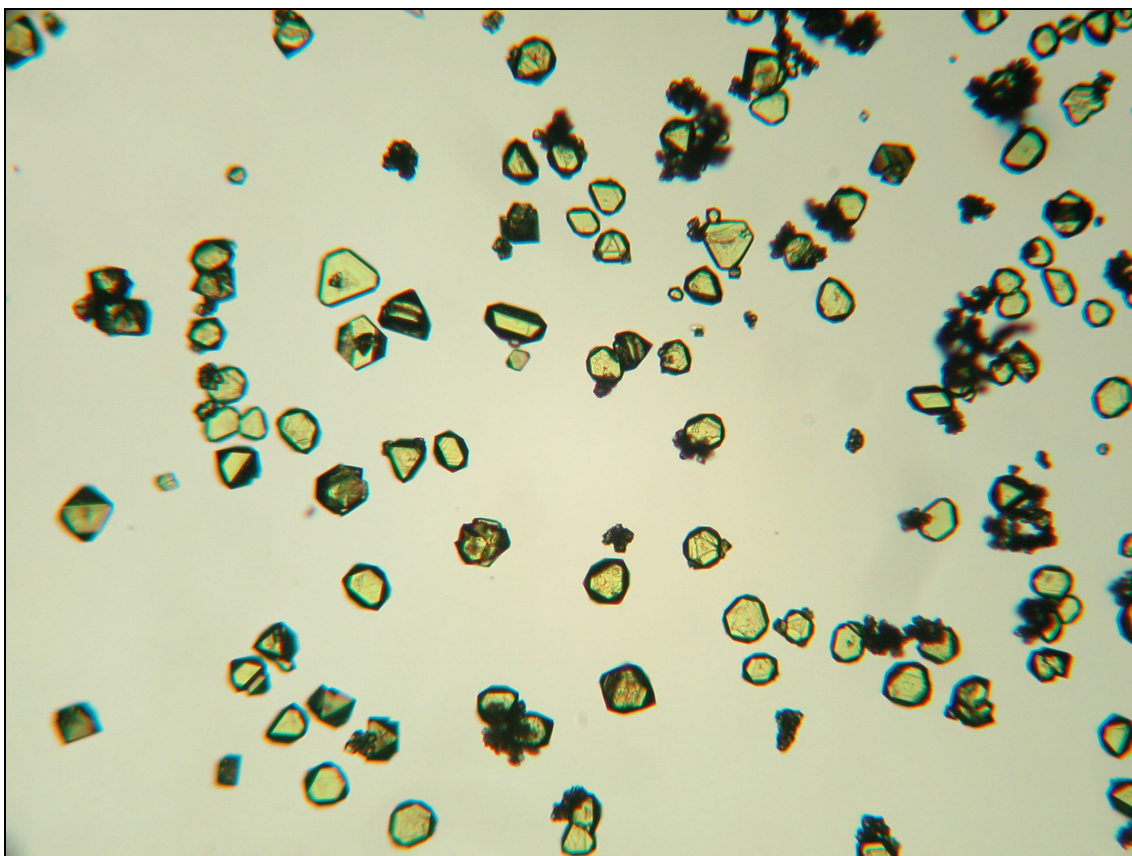


Figura 26: *Ensayo de telurio (telurio nativo) con cloruro de cesio (100x). Este tipo de cristal se observa con alta concentración de telurio.*

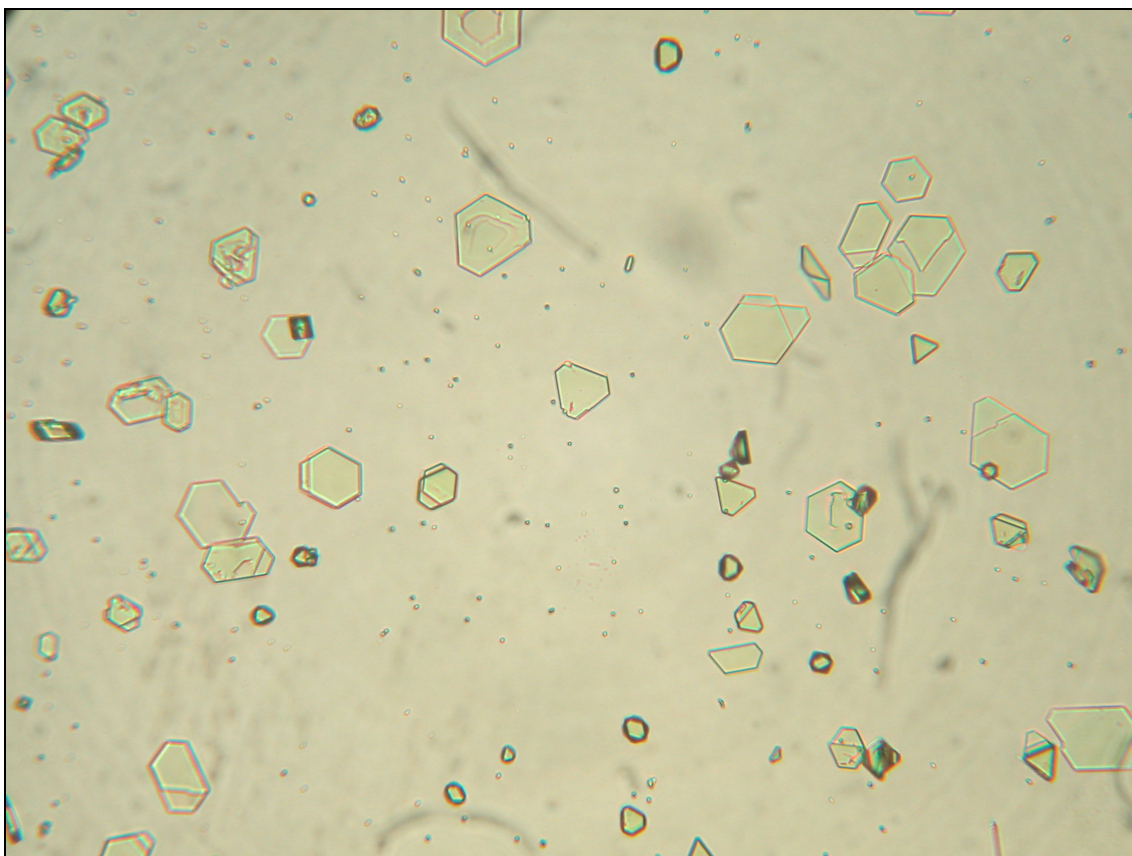


Figura 27: *Ensayo de telurio a baja concentración con cloruro de cesio (400x). A concentraciones bajas prevalecen las placas pseudo-hexagonales.*

DETERMINACIONES QUE PUEDEN REQUERIR PREPARACIÓN PREVIA**13. Bario*****13.a. Ensayo con wolframato sódico. Distinción entre barita y celestina.***

Este ensayo se basa en la formación de cristales de wolframato de bario, que poseen una morfología octaédrica elongada muy característica, marcadamente refractivos en la zona central (Deniges, 1929). El test es muy útil en la distinción entre barita y celestina y para el reconocimiento de bario en cualquier muestra sólida o líquida. En el caso del ensayo de barita y celestina, la desventaja es la gran insolubilidad de estos minerales y su resistencia al ataque por ácidos y se requiere una preparación previa de la muestra: se toma un hilo de platino y se hace un pequeño aro de más o menos un milímetro en un extremo. Se humedece con agua y se adhiere un poco de polvo del mineral. El hilo con el polvo de mineral se introduce en la parte baja, de color azul, de la llama de un mechero de gas. Con esto el sulfato se reduce a sulfuro. Se coloca una gota de solución al 1% de wolframato sódico en un portaobjetos y se introduce en ella el aro del hilo de platino con el mineral reducido, agitando para desprender el polvo. Se coloca un cubreobjetos y se observa al microscopio. Al cabo de un tiempo entre unos segundos y dos minutos se podrán observar los cristales octaédricos característicos de wolframato de bario (Fig. 28). En caso de que la muestra sea celestina en lugar de barita, el ensayo suele ser negativo o, si se ha utilizado bastante polvo del mineral, se forman cristales esféricos de wolframato de estroncio, perfectamente distinguibles de los de bario.

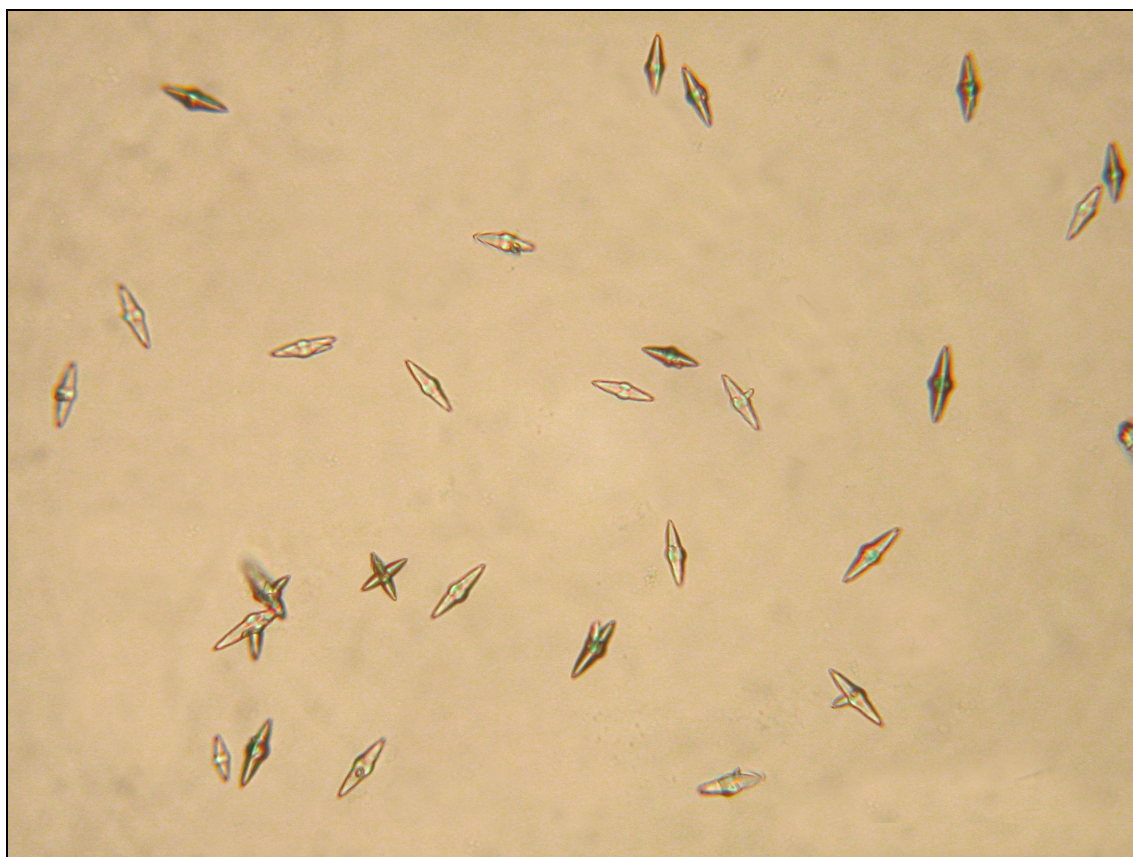


Figura 28: *Ensayo de bario en barita con wolframato sódico (400x).*

Otra posibilidad es la fusión con carbonato sódico. Se hace una pequeña perla en el arito del hilo de platino, fundiendo un poco de polvo de carbonato sódico con la llama del

mechero Bunsen. Una vez fría, se adhiere polvo del mineral y se vuelve a fundir. Se coloca la perla fría en un portaobjetos y se disuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5. Se evapora a sequedad y se disuelve el residuo en una gota de wolframato sódico al 1%. Si el mineral es barita, se formarían los cristales octaédricos característicos. Si es celestina, el ensayo es negativo.

14. Paladio

14.a. Determinación con cloruro potásico

La determinación de metales preciosos es interesante en el estudio de aleaciones y metales. Si bien es menos común en minerales, puede tener interés ocasional en la confirmación de oro, platino o paladio en pepitas y otros metales nativos. La determinación de estos elementos por microscopía química es problemática por la insolubilidad de estos metales y las dificultades en su separación, además de su similitud química, que conlleva frecuentes reacciones interferentes, pero aun así es una determinación accesible en el caso del oro, platino y paladio.

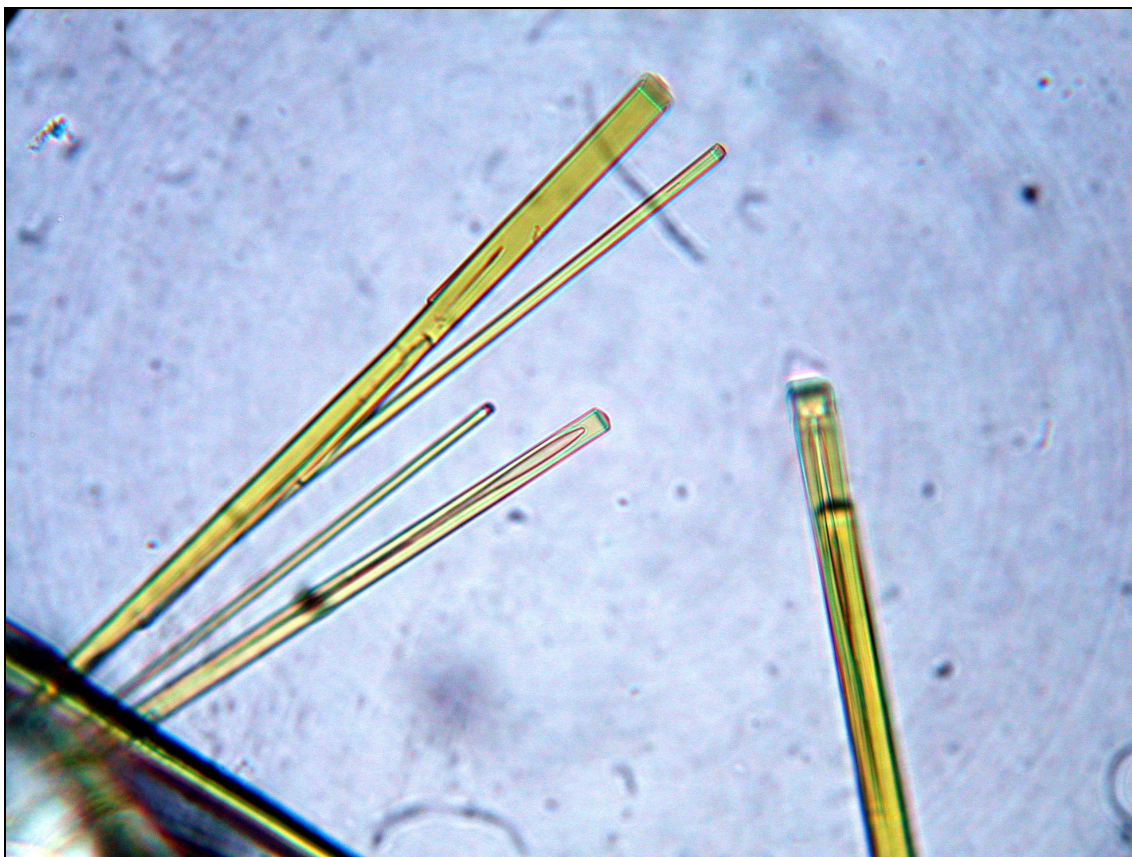


Figura 29: *Ensayo de paladio con cloruro potásico (400x).*

La disolución de la muestra se basa en la formación de complejos clorurados, por lo que debe realizarse con agua regia. Para ello, de forma usual, se ataca un poco de polvo o un fragmento de mineral con gotas sucesivas de agua regia hasta que se observe la formación de residuo visible al evaporar. La presencia de osmio o iridio incrementa la insolubilidad, por lo que en ocasiones es necesaria la fusión con cloruro sódico, procedimiento que por su dificultad no detallaremos aquí. Una vez disuelta la muestra con supuesto paladio (no debería quedar más concentrada que un 1-5%), se puede

determinar gracias a la insolubilidad del cloropaladato potásico (método desarrollado por el autor a partir de Fraser, 1930).

El residuo formado por el ataque se disuelve en una gota de agua acidulada con ácido clorhídrico (2 gotas de agua+1gota de HCl 1:3). El paladio, que se disuelve en agua regia en forma de complejos cloropaladato (VI), se reduce a paladio (IV) al evaporar a sequedad. La redisolución en agua acidulada con clorhídrico hace que el paladio se disuelva en forma de complejo PdCl_4^{2-} . Interferentes, en especial Ru, Os y la mayor parte del Ir, quedan precipitados en el residuo. La gota de disolución se transfiere al centro del portaobjetos y se añade un cristalito o un grano de cloruro potásico sólido. Al cabo de unos minutos se forman cristales aciculares o prismáticos muy elongados de color amarillo canario intenso de cloropaladato potásico (K_2PdCl_4), fácilmente distinguibles de los cristales cúbicos incoloros de cloruro potásico que suelen formarse también (Fig. 29).

El oro, de estar presente, no precipita. El platino forma cristales de cloroplatinato potásico en forma de maclas en cruz, crecimientos plumosos y cristales prismáticos cortos, fácilmente distinguibles del paladio por la morfología cristalina. Si hay iridio en disolución, se forman cristales cúbicos negros muy pequeños.

REFERENCIAS

- H. BEHRENS (1894) *A Manual of Microchemical Analysis*. London.
- E.M. CHAMOT, C.W. MASON (1928) Chemical Microscopy parts I, II and III. *Journal of Chemical Education*, vol 5.
- E.M. CHAMOT, C.W. MASON (1931) *Handbook of Chemical Microscopy*. New York.
- G. DENIGES (1929) Microchemical test for barium with sodium tungstate. *Annales de Chimie Analytique*, **11**: 365.
- H.J. FRASER (1930) Microchemistry of the precious metal elements. *American Mineralogist*, **22**: 1016.
- M.N. SHORT (1940) Microscopic determination of the ore minerals. *Geological Survey Bulletin*, **914**. Washington.
- L.W. STAPLES (1936) Mineral determination by microchemical methods. *American Mineralogist*, **21**: 613-634.

Manuscrito original recibido el 22 de marzo de 2011

Publicado: 20 de abril de 2011

Minerales de plata de la mina “Las Cruces”, Gerena (Sevilla, España)

César MENOR-SALVÁN

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km 4,200
E-28850 Torrejón de Ardoz (Spain)
menorsc@cab.inta-csic.es

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Las Cruces, muy próximo a las localidades de Gerena y Santiponce (Sevilla) constituye uno de los yacimientos más peculiares de la Faja Pirítica Ibérica. Esto es debido a que, aunque se puede incluir en este grupo (depósitos vulcano-sedimentarios) por la génesis de su mineralización primaria, posee una interesante y compleja zona de enriquecimiento supergénico muy diferente al resto de yacimientos de la Faja. Esta zona de enriquecimiento ha permitido poner en marcha una de las explotaciones comerciales de cobre más ricas e importantes del mundo por su calidad excepcional y, gracias a la actividad minera, se ha puesto al descubierto un sistema geoquímico único que está siendo, en el momento de la redacción de este trabajo, objeto de un intenso estudio científico.

El mineral primario lo constituyen sulfuros masivos y un stockwork de pirita-calcopirita, de edad aproximada en la frontera Devónico-Carbonífero (Yesares y cols, 2010). En líneas generales, sobre el mineral primario se encuentra una potente zona de enriquecimiento supergénico formada por sulfuros de cobre (digenita-djurleíta y en menor medida calcosina y otros sulfuros y sulfoarseniuros; Menor-Salvan y cols, 2010). Esta zona de enriquecimiento presenta una ley alta en cobre y ha sido hasta el momento el objeto principal de la explotación. El gossan es muy diferente al del resto de yacimientos de la faja pirítica y consta de tres facies diferenciadas: siderítica, el gossan negro (con dominancia de galena y, en menor medida, greigita, pirita y otros sulfuros) y el gossan rojo (óxidos de hierro y sulfatos). Las dos primeras constituyen asociaciones minerales muy poco frecuentes en las monteras de oxidación y única en la Faja Pirítica. La cobertera posterior, formada por una gruesa capa de sedimentos del Mioceno, ha protegido el yacimiento tanto de alteraciones posteriores como de la minería histórica, permitiendo su conservación hasta su reciente descubrimiento. Esto hace de Las Cruces un yacimiento único a nivel científico.

El gossan presenta algunas zonas de gran enriquecimiento en plata respecto del sulfuro de cobre secundario y del mineral primario y recientemente se ha podido observar la

presencia de minerales de plata en forma de ejemplares idiomorfos y bien desarrollados. Estos ejemplares constituyen el objeto de estudio del presente trabajo, en el que se muestran las características morfológicas, la composición química y la identificación de las especies bien cristalizadas encontradas y analizadas hasta la fecha.

PROUSTITA

Los ortotioarsenitos y ortotioantimonitos de plata de fórmula $Ag_3(As,Sb)S_3$ constituyen las conocidas popularmente como las “platas rojas”. Forman dos series isomorfas: la proustita-pirargirita, que cristalizan en el sistema trigonal (clase hexagonal-escelenoédrica), y la serie xantoconita-pirostilpnita, los dimorfos monoclinicos de la proustita y la pirargirita respectivamente. La serie esta definida segun la proporción de arsénico y antimonio, siendo la proustita y la xantoconita los extremos arsenicales y la pirargirita y pirostilpnita los extremos antimoniales.



Figura 1: *Proustita*. Cristal de 1.5 mm sobre galena de grano muy fino procedente del gossan negro.

Características generales

En la mina Las Cruces se han hallado ambos extremos arsenicales de la serie, proustita y, en menor medida, xantoconita. La proustita se ha observado en forma de cristales prismáticos alargados, en ocasiones acicular, de hasta 1 cm de longitud, de morfología romboédrica y mas raramente en forma de escelenoedros muy alargados. Se observan también prismas de simetría hexagonal con las caras (11.0) de prisma muy dominantes, dando lugar a cristales muy elongados, si bien se encuentran prismas cortos con las terminaciones piramidales más desarrolladas, aunque en general forman cristales mucho más pequeños. El desarrollo de las caras del prisma es irregular, apareciendo cristales

casi tabulares. En los cristales completos se aprecian terminaciones escalenoédricas o prismáticas de escaso desarrollo. Los cristales exhiben brillo adamantino, transparentes o translúcidos y color rojo cereza a negro. Los cristales mas grandes en general presentan menor brillo y transparencia y color rojo más oscuro e incluso casi negro, con brillo submetálico con luz reflejada, salvo en el caso de cristales desarrollados en cavidades con calcita, posiblemente protegidos de alteraciones posteriores y que presentan transparencia y color rojo cereza o rubí.

Elemento	Las Cruces	Ag ₃ AsS ₃	Coahuila, México
S	20.2	19.5	19.4
As	14.5	15.2	15.1
Ag	65.3	65.2	65.4

Tabla 1: *Análisis de la proustita de la mina "Las Cruces" y comparación con la fórmula teórica y una muestra natural de la mina "Veta Rica" de Coahuila (México)*



Figura 2: *Prisma hexagonal de proustita de 3.5 mm.*

La proustita en cristales idiomorfos de mina "Las Cruces" que se ha analizado muestra que el antimonio se encuentra por debajo del límite de detección del SEM-EDS y no se han podido observar muestras de su equivalente antimonial pirargirita, ni zonados ni cristales con contenidos detectables de antimonio. Este resultado es coherente con el estudio de la mineralogía que ha realizado Blake (2008), en el que si bien encuentra zonas con proustita-pirargirita en solución sólida, la mayor parte de sus muestras indican el extremo arsenical.



Figura 3: *Prisma hexagonal de proustita de 2 mm desarrollado en una cavidad tapizada por escalenoedros cortos de calcita, lo que confiere al ejemplar un soberbio contraste. Colección y foto: Antonio Carmona e Inmaculada Ramos.*

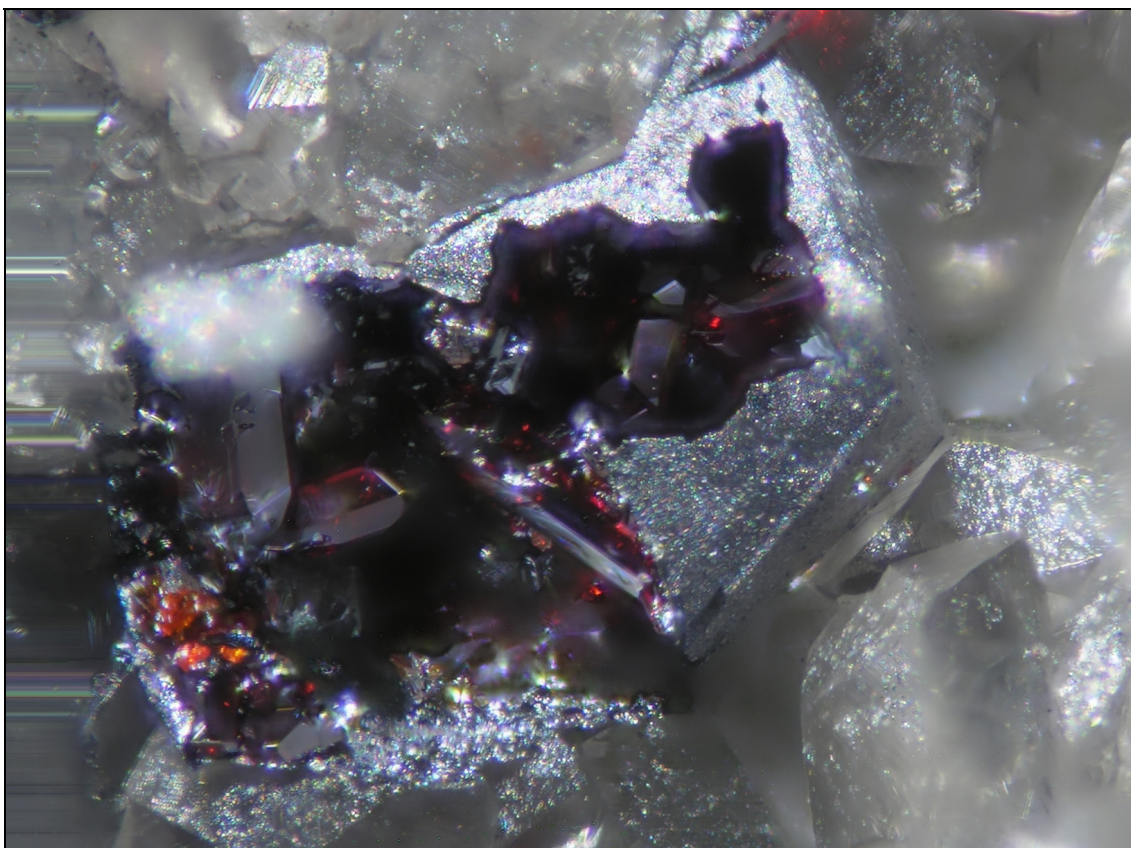


Figura 4: *Cristal octaédrico de galena parcialmente disuelto en cuyo interior se han desarrollado cristales de proustita. Campo de visión 0.8 mm.*

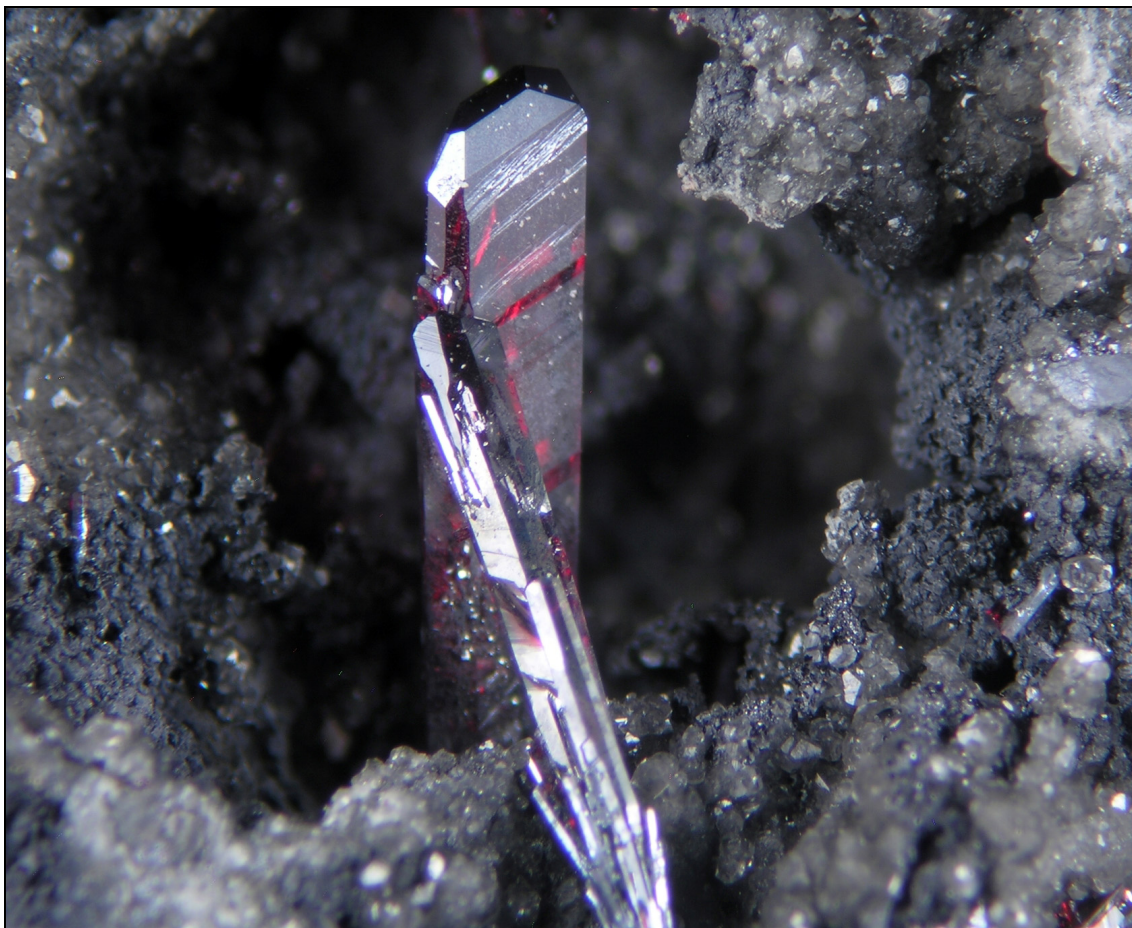


Figura 5: *Cristal de proustita de 1,5 cm. De simetría romboédrica, el desarrollo de sus caras le confiere un aspecto casi tabular. Colección Antonino Bueno.*

Distribución y posibles orígenes

Es localmente muy frecuente en el gossan negro de galena de la mina, encontrándose cristales aciculares y prismáticos finos y alargados de proustita, diseminados entre la galena de grano fino que constituye la facies. Estos cristales raramente aparecen terminados. Lo normal es que aparezcan sueltos, distribuidos irregularmente y truncados, probablemente por procesos mecánicos ocurridos tras la formación del mineral.

En la zona de contacto entre el gossan y sulfuros masivos, de estructura brechoide rica en cantos de cuarzo, pirita y sulfuros y cemento de calcita pero mas pobre en galena masiva, se han encontrado cristales ocasionalmente muy desarrollados de proustita, de hasta 1,5 cm de longitud, bien formados, siempre en prismas alargados terminados en pirámide o escalenoedros muy cortos. También aparece en forma de grupos aciculares y capas de aspecto pulverulento de color rojo-anaranjado muy vivo que pueden ser confundidas fácilmente con cinabrio.

Como minerales asociados, aparecen también cristales idiomorfos de galena muy diseminados, tennantita, xantoconita y pearceíta (ver mas adelante). Esta zona es importante por su alto contenido en plata.

Su origen no esta claro todavía, siendo probablemente un mineral muy tardío formado por la removilización de plata contenida en la galena y minerales previos de plata. En este sentido, Blake (2008) propone que el impacto del acuífero Niebla-Posadas y la

actividad bacteriana asociada sobre minerales supergénicos previos en el gossan pudo conducir a la formación de las sulfosales de plata. Estas actividades podrían haber movilizado la plata de minerales previos en forma de complejos con cloruro o complejos con tiosulfato (formado posiblemente por la actividad de bacterias quimiolitótrofas), muy solubles y móviles.

Si partimos de la base de que el origen último de la plata son los sulfuros masivos primarios subyacentes (stockwork de piritita/calcopiritita/galena/esfalerita con tetrahedrita/tennantita como minerales accesorios que pueden constituir la fuente de plata), una primera movilización pudo concentrar la plata junto con los sulfuros de cobre secundarios (calcosina-djurleita-digenita) y en la formación del gossan negro la plata se concentra a su vez junto con galena, tennantita-tetrahedrita y fases oxidadas (jarosita rica en plata?, óxidos de hierro). Una alteración final, no necesariamente supergénica, tal vez hidrotermal, pudo removilizar la plata y permitir el crecimiento de cristales de sulfosales. Esto podría explicar la presencia de cristales euhedrales de galena parcialmente disueltos y rellenos de cristales de proustita, así como los huecos formados por disolución de minerales previos en los que crecen las sulfosales de plata.

La presencia de cristales recubiertos de galena pulverulenta muy fina, normalmente en gránulos bacteriomorfos, podría indicar procesos de alteración biológica posteriores o asociados a la movilización de plata y su precipitación como sulfosales. La presencia de cristales rotos de proustita mezclados con galena pulverulenta (cuyo origen es posiblemente biológico) indicaría que la formación de sulfosales de plata aun sufrió procesos de alteración posteriores.

XANTOCONITA

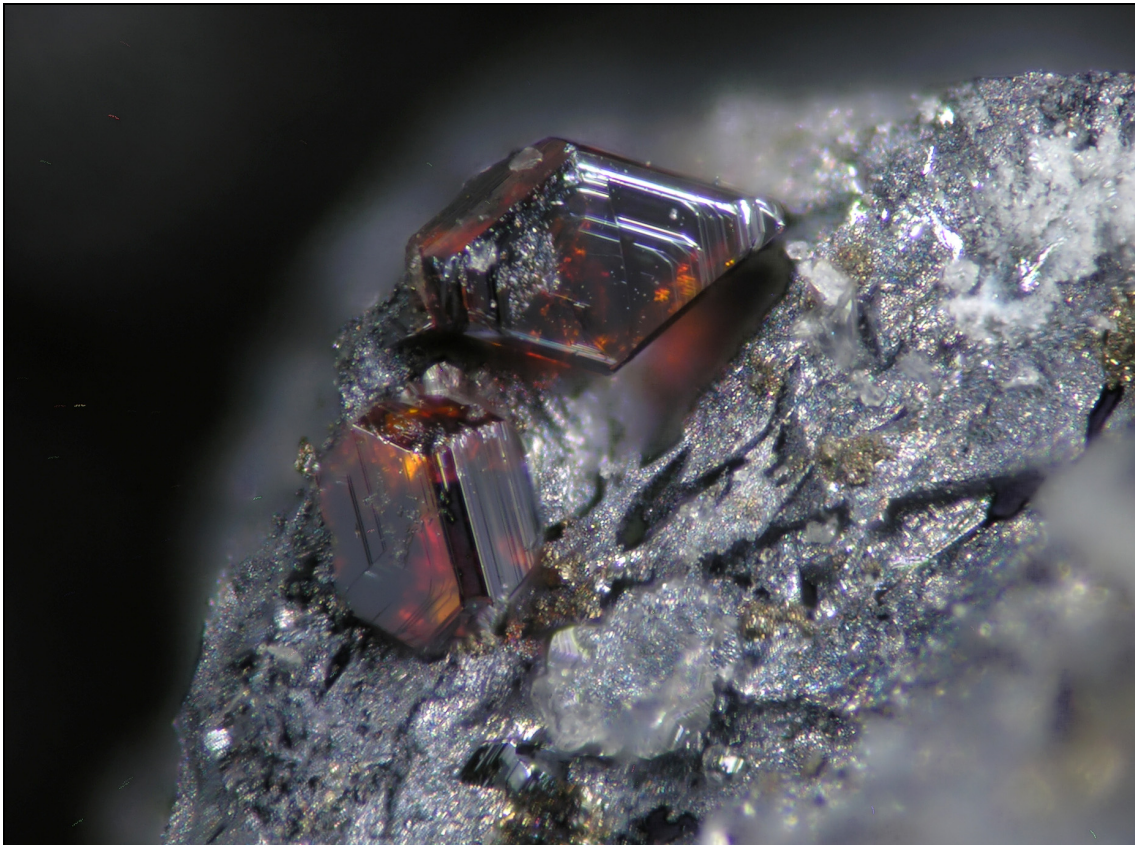


Figura 6: *Cristales prismáticos de xantoconita. Campo de visión 1.8 mm.*

El dimorfo monoclinico de la proustita se ha observado en la mina Las Cruces en forma de cristales de pequeño tamaño, normalmente submilimétrico, tabulares con simetría romboédrica o también prismáticos y tabulares de simetría pseudohexagonal. De color rojo anaranjado a rubí, muy brillantes. Menos frecuente que la proustita y sus cristales en general de tamaño muy inferior, la composición observada es Ag_3AsS_3 , similar a la composición tipo. En las muestras observadas el antimonio, de encontrarse, esta por debajo del límite de detección de EDS. No han podido realizarse análisis adicionales debido al pequeño tamaño de los cristales, por lo que la identificación se realiza en base a la composición y la morfología cristalina.

La xantoconita es la modificación de baja temperatura de la proustita, formándose preferencialmente esta última a temperaturas elevadas ($> 190^\circ\text{C}$, Lange y cols. 1993). Esto sugeriría un ambiente de formación a alta temperatura. Estas sulfosales asimismo son con frecuencia de tipo secundario, formándose por precipitación en forma de sulfuros y sulfosales en zonas de enriquecimiento a partir de plata movilizada oxidativamente desde sulfuros primarios. La formación de xantoconita junto con proustita podría indicar una alteración hidrotermal de sulfuros secundarios o fases supergénicas con contenido en plata.

PLATA NATIVA

Si bien es muy poco frecuente en forma macroscópica, se ha encontrado plata nativa junto con proustita en huecos del gossan. La plata se ha observado en forma de crecimientos filamentosos de morfología muy típica, brillantes y de tamaño milimétrico o submilimétrico, así como en gránulos a nivel microscópico. Se caracteriza por el contenido de una pequeña cantidad de Hg, mas abundante en la plata presente en gránulos microscópicos, que en muchas ocasiones debe ser mas bien considerada amalgama Ag-Hg. Su origen parece ser hidrotermal, ligado a la formación de las sulfosales descritas anteriormente.

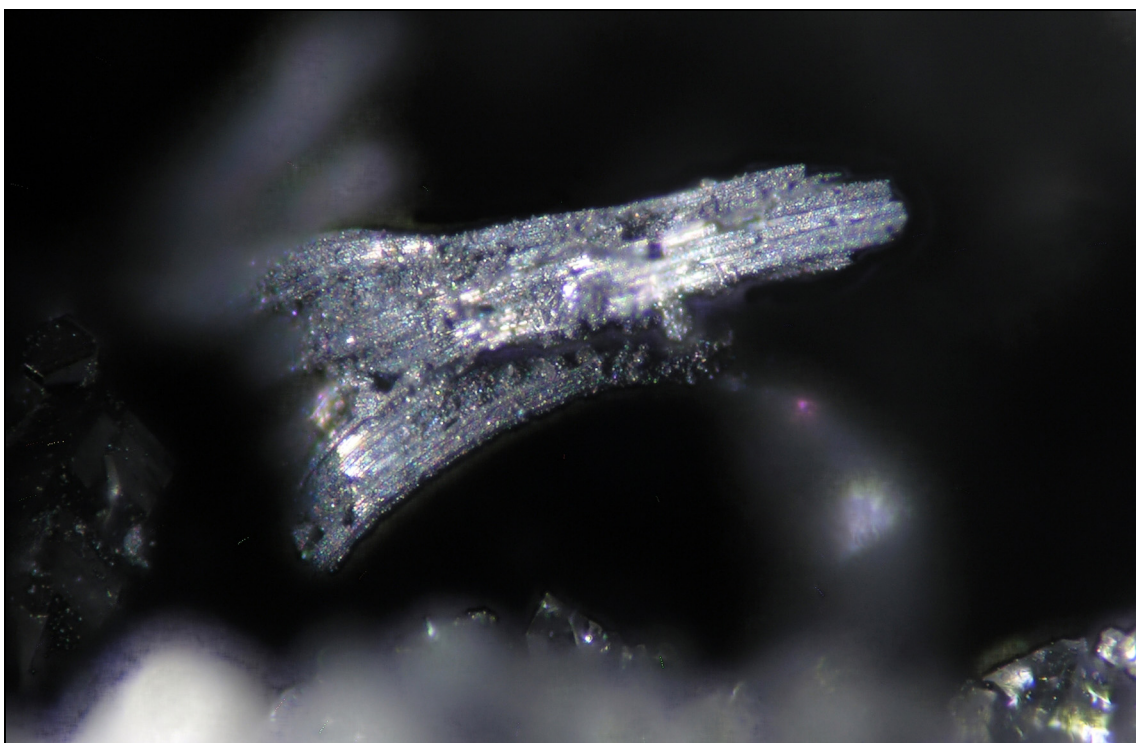


Figura 7: *Filamentos de plata nativa. Campo de visión 1 mm. COL.*

PEARCEITA

La serie pearceita-polibasita esta constituida por una serie de sulfosales de cobre y plata de fórmula general $[Ag_9CuS_4][(Ag,Cu)_6(As,Sb)_2S_7]$ (Bindi y cols. 2007). Poseen una estructura cristalina compleja, que da lugar a varios politipos con celdas monoclinicas o hexagonales cuya determinación requiere un estudio cristalino completo. Sin embargo, se acepta que, en el caso de que $As > Sb$, se denomine simplemente pearceita al mineral y en caso $As < Sb$, se use la denominación polibasita.

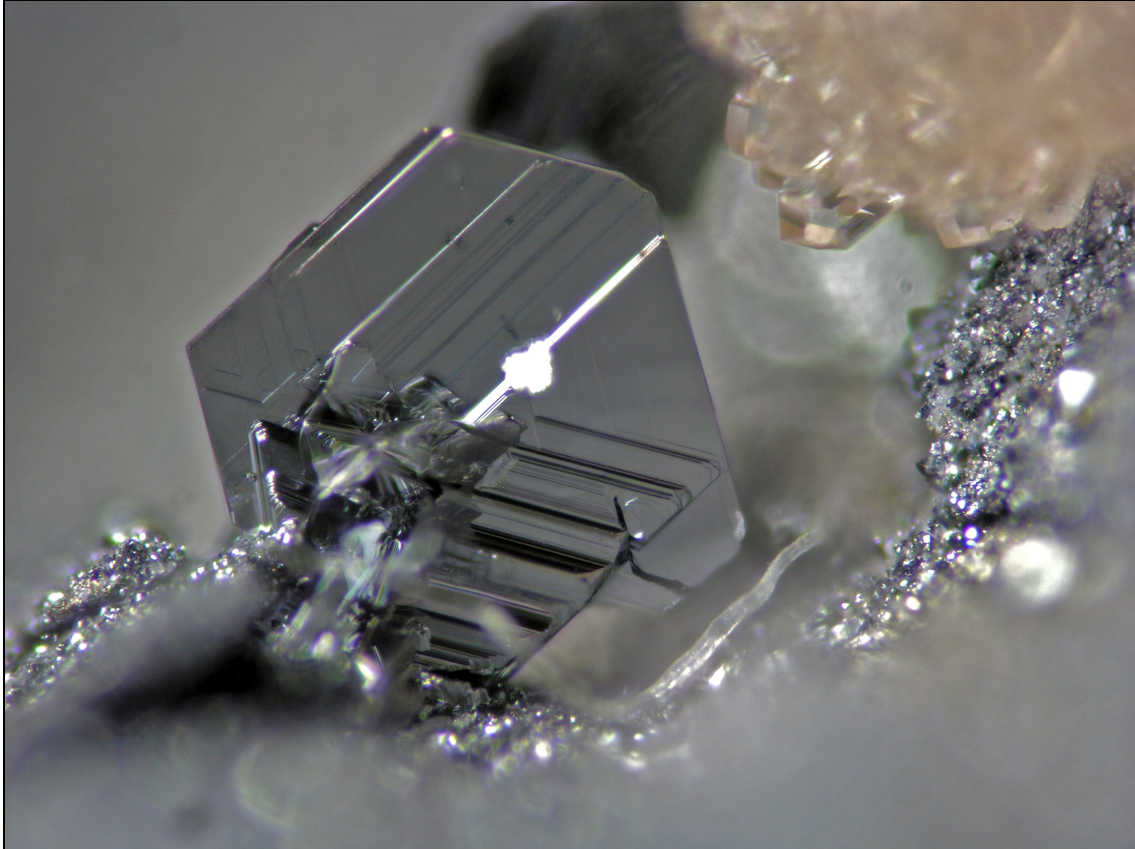
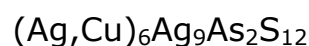


Figura 8: *Pearceíta*. La morfología habitual del yacimiento son tabletas hexagonales de pequeño tamaño. Los cristales claros de la esquina superior derecha son harmotoma. Los gránulos de la matriz son cristales de tennantita argentífera. Campo de visión 1 mm.

Ambos extremos no son distinguibles *de visu*, requiriéndose la determinación de arsénico y antimonio. Careciendo de ésta, las muestras se deben etiquetar como “serie pearceita-polibasita”.

En la mina “Las Cruces” se ha observado únicamente, en las muestras analizadas, la pearceíta. Como en el caso de la proustita, el antimonio se encuentra por debajo del límite de detección de SEM-EDS, encontrándose sin embargo en pequeña cantidad al realizar un análisis cuantitativo por ICP-MS. La fórmula hallada para la pearceíta de Las Cruces es:



Aparece en forma de cristales tabulares o agrupaciones de éstos, de simetría hexagonal, color negro con reflejos rojizos y con brillo intenso entre metálico y acharolado. Si bien poseen un brillo característico, los cristales y sus agrupaciones pueden ser fácilmente confundidos con calcosina, que también tiende a la forma hexagonal.

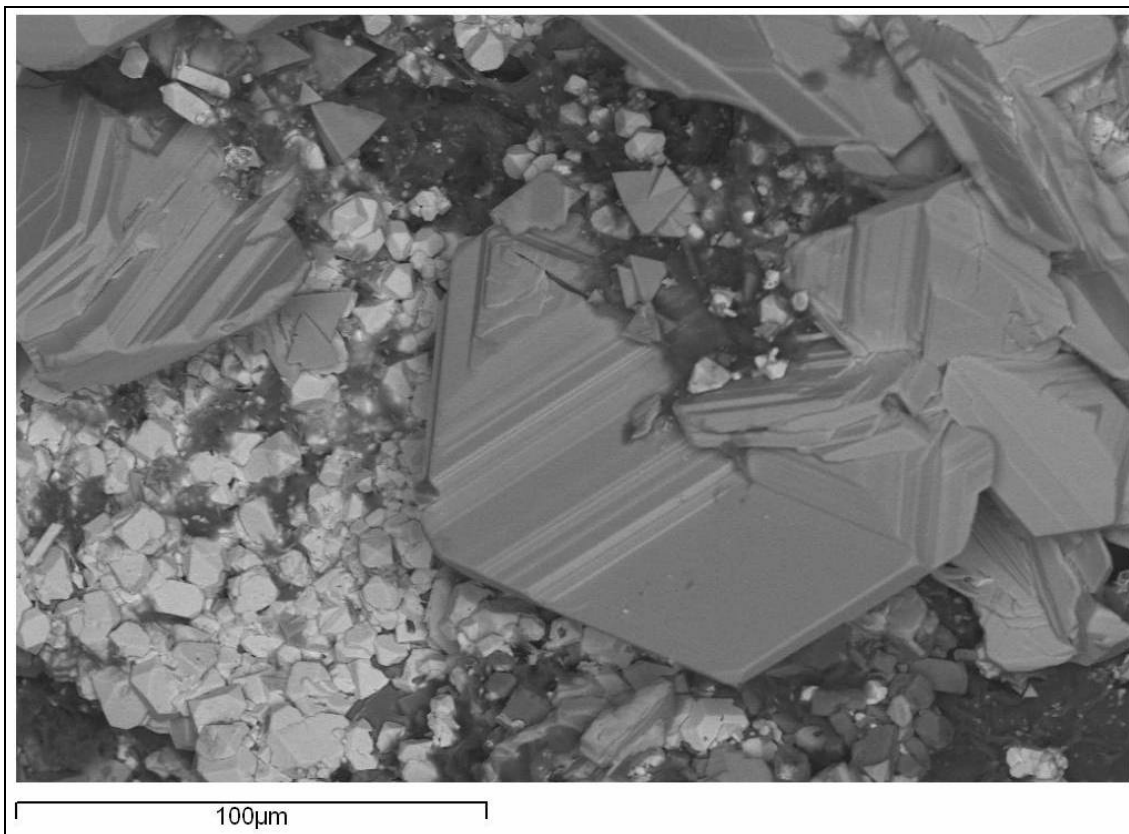


Figura 9: Imagen de microscopía electrónica de cristales hexagonales de pearceíta, cristales tetraédricos de tennantita argentífera (color gris) y cubo-octaédricos (color blanco) de galena.

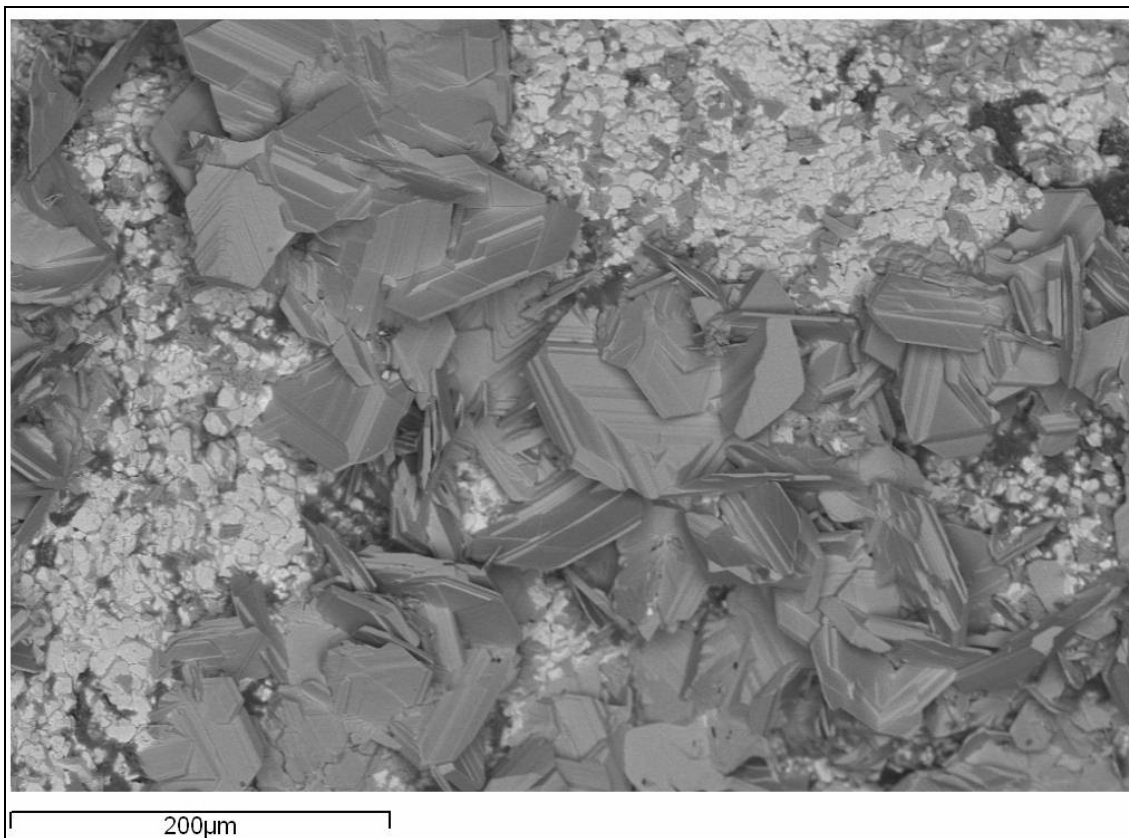


Figura 10: Imagen de microscopía electrónica de un grupo de cristales de pearceíta sobre galena.

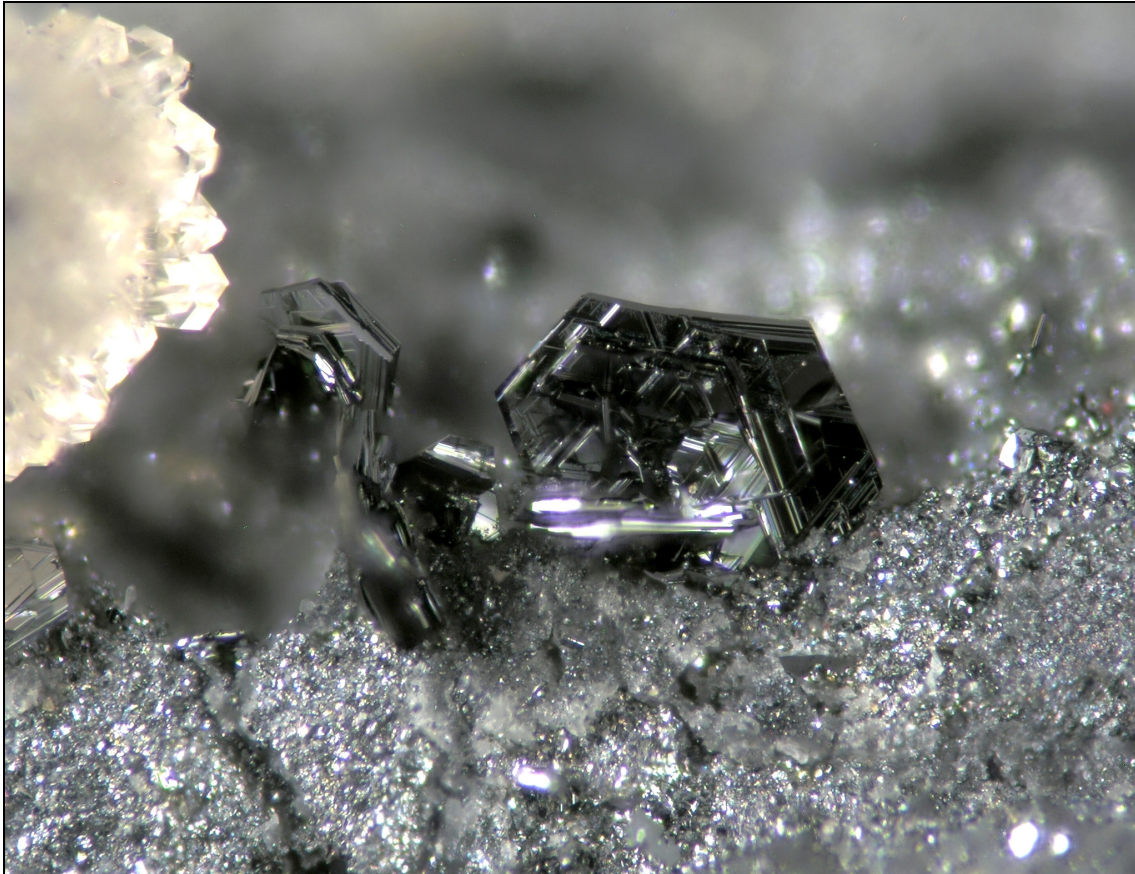


Figura 11: *Pearceíta. Cristales hexagonales. En la matriz pueden apreciarse cristales de tennantita y gránulos (en realidad cristales cubooctaédricos) de galena. A la izquierda, grupo de cristales de harmotoma. Campo de visión 1.2 mm.*

No siempre aparece asociada a la proustita, encontrándose sus cristales en pequeñas fracturas de la zona de contacto rica en plata, siempre junto con tennantita argéntica (en cristales tetraédricos y maclas de penetración de tamaño inferior a la pearceíta) y harmotoma. Esta asociación acredita el origen hidrotermal de la pearceíta.

OTROS MINERALES

Como se ha citado antes, la **tennantita argentífera** (no confundir con argentotennantita) se encuentra con frecuencia en forma de cristales tetraédricos bien formados, de color gris a negro y brillo metálico, aunque de tamaño muy pequeño, asociados a galena, pearceíta y otros minerales de plata. Un sulfuro de plata y mercurio, posible **imiterita**, se ha observado en forma de pequeños gránulos de tamaño microscópico, en coherencia con el trabajo de Blake (2008).

La mineralogía de “Las Cruces” se encuentra todavía en fase de estudio, junto con otros aspectos científicos de la geología y evolución del yacimiento, por lo que es muy probable que pronto sean descritas nuevas especies metálicas según avancen tanto los trabajos de laboratorio, muy condicionados por la disponibilidad de medios limitada actualmente, como los trabajos de extracción de la mina.

METODOLOGÍA

Todas las imágenes, salvo indicación expresa, son fotomicrografías realizadas por el autor. El equipo utilizado es un estereomicroscopio Zeiss Discovery V8 con cámara Nikon Coolpix 8400. Los análisis básicos se han realizado con un equipo SEM-EDS Jeol 5600-LV con imágenes tomadas con detector BSE y análisis por espectrometría EDS Oxford Instruments X-sight tras calibrado con patrones internos y patrones externos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en base a muestras recogidas por el autor, por el Dr. D. Fernando Tornos y por Antonino Bueno, cuya colaboración es inestimable. El agradecimiento se hace extensivo al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) en cuyas instalaciones se han realizado los análisis.

REFERENCIAS

- L. BINDI, M. EVAIN, P.G. SPRY, S. MENCHETTI (2007) The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules. *Am. Mineral.*, **92**: 918-925.
- C. BLAKE (2008). The mineralogical characterisation and interpretation of a precious-metal bearing fossil gossan, Las Cruces, Spain. PhD Thesis. Cardiff University.
- B. LANGE, F. SCHOLZ, H.J. BAUTSCH, F. DAMASCHUN, G. WAPPLER (1993) Thermodynamics of the Xanthoconite-Proustite and Pyrostilpnite-Pyrrargyrite phase transition as determined by abrasive stripping voltammetry. *Phys. Chem. Minerals*, **19**: 486-491.
- C. MENOR-SALVAN, I. CARRASCO, G. GARCIA (2010) Los minerales del grupo de la Calcosina en la mina "Las Cruces", Gerena (Sevilla). *Acopios*, **1**: 95-116.
- L. YESARES, J.M. NIETO, R. SAEZ, G. R. ALMODOVAR, J.C. VIDEIRA (2010) El gossan de "Las Cruces" (Faja Pirítica Ibérica): Litología y evolución mineralógica. *Macla*, **13**: 225-226.

Manuscrito original recibido el 28 de noviembre de 2011

Publicado: 29 de noviembre de 2011

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



www.mti-acopios.blogspot.com

V22011

MTIEDIT