ACOPIOS

Revista Ibérica de Mineralogía

ISSN 2171-7788



V32012







ACOPIOS An Iberian Mineralogist Journal Revista Ibérica de Mineralogía

Volumen 3, 2012 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, 2012

Versión impresa de su original on line revistas.ojs.es/index.php/acopios/issue/view/86 DOI: 10.7597/acopios2171-7788.2012

ACOPIOS

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

Sumario

EDITORIALi
<mark>C. MENOR-SALVÁN</mark> Arsenogoyazita e iltisita de la mina "Las Cocotas", Tijola, Almería (España) . 1-5
C.J. RODRÍGUEZ VÁZQUEZ y C. MENOR-SALVÁN Kankita y kaatialaita de las minas de Varilongo (Santa Comba, .a Coruña, España)7-19
<mark>C. MENOR-SALVÁN</mark> Mrázekita, Bi ₂ Cu ₃ (PO4) ₂ O ₂ (OH) ₂ ·2H ₂ O, de la mina Assunçao (Aldeia Nova, Ferreria de Aves, Viseu, Portugal
. GASPAR SINTES La diaforita en Hiendelaencina (Guadalajara, España)
n. NÚÑEZ-GARCÍA, R. ANTÓN-SEGURADO, M.D. BREA-FERNÁNDEZ y C.J. RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ Mineralogía de la pegmatita granírica de elementos raros de Monte Galiñeiro Sur, Gondomar (Pontevedra, España)
. RAMOS-MÁRQUEZ, C. MENOR-SALVÁN, M. CALVO-REBOLLAR, A. CARMONA-RUIZ y J. VIÑALS Kasolita de la mina "San Rafael", Cardeña (Córdoba, España)63-76

Este tercer volumen de la revista Acopios ha sido muy importante para nosotros, ya que ha supuesto un punto de inflexión en su corta historia: este año, gracias al proyecto Open Journal Systems en español y al esfuerzo de sus editores, la revista se presenta en formato normalizado a nivel bibliográfico como revista electrónica de acceso abierto. Así, actualmente la revista cumple todos los criterios de calidad exigidos para formar parte de bases de datos de revistas y motores de búsqueda de datos bibliográficos. Este esfuerzo ha sido reconocido con la inclusión en directorios como el DOAJ (Directory of Open Access Journals) y la concesión de un número DOI (Digital Object Identifier), un identificador único para cada artículo que asegura que el contenido de la revista sea citable y accesible, además de permitir a los autores que contribuyan con sus trabajos a **Acopios** incluir éstos en sus currículums o como citas en otros trabajos.

Este éxito ha sido posible gracias a la ayuda de Digital CSIC, uno de cuyos objetivos es la promoción de la publicación de textos y artículos originales en todos los campos del conocimiento en acceso abierto, filosofía bajo la que nació **Acopios** y bajo la que paso a paso va alcanzando madurez. Así, los lectores que nos han seguido desde el principio han sido testigos de todo su proceso de nacimiento y evolución.

Sin embargo, la edición de una revista en acceso abierto no es tarea sencilla en estos tiempos. Actualmente, la Ciencia y la Cultura en nuestro país sufren un preocupante abandono por parte de las instituciones y gobierno, que se traduce en recortes que, en muchos casos, están dejando heridas de muerte numerosas iniciativas y proyectos. **Acopios**, como otras muchas revistas en acceso abierto en español, es posible gracias a una iniciativa financiada con fondos públicos que sostiene el soporte informático, el servidor en la que se aloja y el software normalizado que se utiliza en su construcción. Esta, como todas las iniciativas culturales en España, se encuentra en grave riesgo. Asimismo, otros aspectos de su funcionamiento, como la asignación de DOI o el propio trabajo que implica la edición de los trabajos, depende del esfuerzo, tanto económico como de tiempo, realizado desinteresadamente por personas particulares. Considero necesario que el lector conozca las circunstancias que rodean a la creación de una iniciativa como **Acopios**.

En este volumen, el lector podrá encontrar dos interesantes artículos sobre la mineralogía de Galicia, además de las habituales notas breves. También inauguramos una nueva sección, titulada Textos, dedicada a la publicación de textos y manuales relacionados con la mineralogía y bajo licencia Creative Commons y que no forman parte de los artículos y notas breves regulares, pero que pueden ser del interés de los lectores.

En resumen, el volumen 3 de **Acopios-Revista Ibérica de Mineralogia** está marcado por el éxito, la puesta en marcha de una nueva etapa de madurez y también por el incremento del número de autores, de lecturas y descargas de sus artículos, que, espero, sean del agrado y de utilidad a todos los lectores.

César Menor Salván Director 31 de diciembre de 2012 Notas Breves

Arsenogoyazita e Iltisita de la mina "Las Cocotas", Tijola, Almería (España)

César MENOR-SALVÁN

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

Resumen

C. MENOR-SALVÁN (2012) Arsenogoyazita e Iltisita de la mina "Las Cocotas", Tijola, Almería, (España). *Acopios*, **3**: 1-5.

Se describe la presencia de cristales bien formados del raro arseniato de aluminio y estroncio Arsenogoyazite, de la vieja mina de cobre "Las Cocotas" (Tijola, Almería, España). Los hábitos observados incluyen cristales bipiramidales y tabulares formados por combinación de romboedros. La composición incluye proporciones variables de fosfato, fluoruro y calcio. Además, se observa la aparición de cristales muy pequeños y granos xenomórficos del mineral mercurial iltisita.

Palabras clave: Arsenogoyazita, iltisita, supergrupo de la alunita, Tijola, Almería.

Abstract

C. MENOR-SALVÁN (2012) Arsenogoyazite and Iltisite from "Las Cocotas" mine, Tijola, Almería (Spain). *Acopios*, **3**: 1-5.

The occurrence of well formed crystals of the rare aluminium and strontium arsenate Arsenogoyazite from the old copper mine "Las Cocotas" (Tijola, Almería, Spain) is described. The observed habits include dipyramidal and tabular crystals formed by combinations of rhombohedrons. The composition include variable proportions of phosphate, fluoride and calcium. Also, is noted the occurrence of very minute crystals and xenomorphic grains of the mercurial mineral iltisite.

Keywords: Arsenogoyazite, Iltisite, alunite supergroup, Tijola, Almería.

INTRODUCCIÓN

La mina "Las Cocotas" es una antigua explotación de cobre situada en el Cerro del Lobo, a unos 12 km de la localidad de Tijola (Almería). La mineralización primaria está constituida por "cobres grises" (serie tetraedrita-tennantita) del cual apenas quedan restos. Posee sin embargo una riquísima paragénesis de minerales secundarios de cobre, arsénico y zinc, así como menores cantidades de minerales secundarios de mercurio, principalmente perroudita (Calvo et al., 2011).

La compleja paragénesis supergénica del yacimiento seguramente irá mostrando nuevas especies, como en el caso que nos ocupa: el hallazgo de extraordinarios cristales de arsenogoyazita y la rara especie mercurial iltisita.

ARSENOGOYAZITA SrAl₃(AsO₄,PO₄)[(AsO₃)(OH,F)](OH)₆



Figura 1: cristales de arsenogoyazita con siderita y un arseniato de cobre y calcio. Campo de visión: 0.5 mm. Col. y fotomicrografía del autor.

Este mineral es un arseniato de aluminio y estroncio posiblemente más abundante de lo que ha sido reportado en la literatura. Esto es debido a que pasa desapercibido por su hábito, usualmente en forma de granos xenomórficos de tamaño microscópico. Se integra en el grupo de la Crandallita, formado por arseniatos y fosfatos de un metal trivalente (hierro o aluminio normalmente) y un metal divalente (alcalinotérreos o plomo). El grupo de la Crandallita se integra en el supergrupo de la Alunita, que engloba minerales de características cristalinas similares (Bayliss et al. 2010). El término arsenical puro es muy raro, aunque se ha descrito previamente, presentando cantidades variables de fosfato, fluoruro y otros metales alcalinotérreos (Jambor, 1999). Cristaliza en el sistema trigonal, grupo piramidal ditrigonal (3m) y, como el resto de

minerales del supergrupo de la Alunita, forma cristales romboédricos y combinaciones de romboedro y pinacoide que le confieren hábito bipiramidal. Es rara en cristales desarrollados y cuando se encuentra en tamaños visibles sin un microscopio, se presenta en forma de agregados reniformes o esférulas formadas por cristales radiales. También se presenta en forma de pequeños cristales prismáticos, frecuentemente con simetrías pseudomórficas del sistema cúbico u ortorrómbico. El material tipo procede de la mina "Clara" (Oberwolfach, Alemania) y en España fue descrito por primera vez en la mina "Dolores" (Pastrana, Murcia).



Figura 2: Espectro EDS y análisis de la arsenogoyazita de la mina "Las Cocotas".



Figura 3: Grupo de cristales de arsenogoyazita junto con conicalcocita. Campo de visión 0.8 mm. Col y fotomicrografía del autor.

En la mina "Las Cocotas", la arsenogoyacita se presenta en forma de cristales prismáticos bien desarrollados para la especie, de color amarillo o amarillo anaranjado y brillo vítreo. Las morfologías observadas incluyen cristales bipiramidales ocasionalmente pseudooctaédricos y cristales formados por combinaciones de romboedro positivo y negativo, ocasionalmente tabulares. Como todos los minerales del supergrupo de la Alunita, las caras de prisma hexagonal son muy raras y sólo ocasionalmente aparecen de modo vestigial. La Arsenogoyazita en éste yacimiento puede ser confundida fácilmente con Jarosita, que da lugar a hábitos similares. Aparece asociada a conicalcocita y un mineral arsenical de hierro no identificado y a cristales romboédricos muy pequeños de carbonato de hierro (siderita).



Figura 4: Arsenogoyazita en cristales bipiramidales junto con grupos radiales de cristales aciculares de un arseniato de calcio y cobre (probablemente conicalcocita). Campo de visión 1.5 mm. Col. y fotomicrografía del autor.

La composición varía asimismo, como la morfología de los cristales, presentando cantidades variables de fosforo y calcio. Los cristales pseudocúbicos o dipiramidales suelen contener mayor proporción de calcio y pequeñas cantidades de cobre (inferiores al 1%). En general, la arsenogoyazita de "Las Cocotas" es pobre en fósforo y calcio y libre de bario y siempre contiene cantidades variables de cobre entre ausente y el 1.5%. La presencia de cristales remarcables de este mineral en "Las Cocotas" hace recomendable una observación cuidadosa de las muestras, en busca de otros minerales del grupo de la Crandallita.

ILTISITA HgAgS(CI,Br)

Este raro sulfo-halogenuro de mercurio y plata fue descrito en el yacimiento de Cap Garonne (Francia) en 1995, acompañado de capgaronnita y perroudita. En las muestras examinadas procedentes de la mina "Las Cocotas", la iltisita se presenta en forma de cristales prismáticos cortos o tabulares con simetría hexagonal y de tamaño apreciable únicamente con microscopio y más frecuentemente en forma de granos xenomorfos o esférulas de tamaño inferior a 0.1 mm. El color es rojo bermellón a rojo parduzco o rojo muy oscuro. Se distingue de otras sulfosales similares por la presencia prominente de cloro y bromo y la ausencia de yodo, a diferencia de la perroudita.



Figura 5: Iltisita de la mina "Las Cocotas", en forma de granos xenomorfos de intenso color rojo y tamaño muy pequeño. Col. y fotomicrografía del autor.

AGRADECIMIENTOS

A Francisco Javier Costa, por su asistencia en el campo y al Centro de Astrobiología, en cuyas dependencias se ha identificado el mineral. Hago extensivo el agradecimiento a 34 donantes anónimos que han financiado en parte el coste de los trabajos analíticos de taxonomía mineral.

BIBLIOGRAFÍA

P. BAYLISS, U. KOLITSCH, E.H. NICKEL, A. PRING (2010) Alunite supergroup: Recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine*, **74**: 919-927.

G. CALVO SEVILLANO, M. CALVO REBOLLAR, J. VIÑALS (2011) Presencia en localidades españolas de perroudita Hg5Ag4S5(I,Br)2Cl2, un mineral "raro" que es probablemente frecuente. *Macla*, **15**: 45-46.

J.L. JAMBOR (1999) The nomenclature of the pyrochlore group. *The Canadian Mineralogist*, **37**: 1323-1341.

Manuscrito original recibido el 14 de febrero de 2012 Publicado: 19 de febrero de 2012

Kankita y Kaatialaita de las Minas de Varilongo (Santa Comba, La Coruña, España)

Carlos J. RODRÍGUEZ VÁZQUEZ⁽¹⁾ y César MENOR-SALVÁN⁽²⁾

 (1) Tecnología Productos Pesqueros, Facultad de Biología, Campus Vida, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, A Coruña (Spain)
E-mail: carlosjose.rodriguez@usc.es

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

Resumen

C.J. RODRÍGUEZ VÁZQUEZ y C. MENOR-SALVÁN (2012) Kankita y Kaatialaita de las Minas de Varilongo (Santa Comba, La Coruña, España). *Acopios*, **3**: 7-19.

La alteración de la arsenopirita presente como acompañante de los filones de W-Sn de las antiguas minas de Varilongo (o minas de Santa Comba, La Coruña) da lugar a una serie de minerales arsenicales oxidados que, como es usual, se dejan con la denominación de escorodita sin realizar mayor caracterización mineral. Sin embargo, además de la escorodita *sensu estricto* se han podido identificar los raros arseniatos de hierro kankita y la kaatialaita, descritos en este trabajo.

Palabras clave: Kankita; Kaatialaita; Varilongo; Arsenopirita; Escorodita; Arseniatos.

Abstract

C.J. RODRÍGUEZ VÁZQUEZ y C. MENOR-SALVÁN (2012) Kankite and kaatialaite occurrence from the Varilongo Mines (Santa Comba, La Coruña, España). *Acopios*, **3**: 7-19.

The weathering of arsenopyrite, a common accessory mineral in the W-Sn veins at the old Varilongo mines (La Coruña, Spain) produces a series of arsenates usually denominated scorodite without mineral characterization. The detailed study of the oxidized arsenic minerals shows, apart from scorodite, the occurrence of kankite and kaatialaite.

Keywords: Kankite; Kaatialaite; Varilongo; Arsenopyrite; Scorodite; Arseniates.

INTRODUCCIÓN

La región autónoma de Galicia tiene una alta presencia del elemento arsénico en el suelo, de especial relevancia en determinadas áreas ganaderas o zonas de cultivo vinícola como la de Carballiño (Lopez et al, 2002, Novoa et al, 2007), con la posibilidad de incremento de arsénico en la cadena alimentaria y sus consiguientes efectos toxicológicos en los organismos vivos. Su biodisponibilidad dependerá de la movilidad del mismo, vinculado al tipo de mineral de arsénico formado en el suelo, siendo más frecuente su enlace a óxidos de Fe o Al de forma natural, que son los más abundantes en estas zonas geográficas, lo cual reduce su solubilidad y asimilación por organismos vivos, sin embargo, las técnicas de cultivo con empleo de funguicidas ácidos, fosfatos y la eliminación de capas orgánicas del suelo favorecen nuevos compuestos y facilitan su asimilación (Cao et al, 2003). Sin embargo, de los metales no pesados tóxicos, el As es el más estable en condiciones normales/naturales de pH y potencial redox del medio (Galán y Romero, 2008). Durante mucho tiempo se pensó que constituía un micronutriente esencial para los humanos en cantidades ínfimas (Carrera, 1990). Sin embargo, actualmente sabemos que el arsénico no posee ninguna función fisiológica ni bioquímica en animales (Platanias, 2009).

Estos trabajos comentan el grupo de compuestos de arsénico presentes o concentraciones totales (biodisponibles o no), pero no de las especies minerales. El origen de este elemento puede ser por difusión de la propia composición del substrato/roca adyacente, por fenómenos erosivos (aguas escorrentía, ríos) o por actividades antropogénicas (minería, industrias, vertederos), y es resultado principalmente de la alteración hidrotermal/meteorización del mineral primario arsenopirita de filones ácidos, al que suele acompañar el oro nativo, motivo de diversas explotaciones auríferas en época romana en el área orensana (Nespereira, 1978, Bodega, 1991, Castroviejo, 1995), donde el mineral se halla en filones de cuarzo de escasa potencia. Por otro lado, suele ser un típico mineral acompañante de filones W-Sn, como el conocido por las Minas de Santa Comba (nombre del ayuntamiento al que pertenece) o de Varilongo (nombre del monte donde se hallaba la explotación). Es común observar en este tipo de vacimientos minerales secundarios por la alteración de la arsenopirita, con un claro predominio del arseniato escorodita, Fe(AsO)₄.2H₂O (Mirre, 1990). Es frecuente nombrar a este mineral en colecciones particulares o en el mismo campo ante cualquier vestigio de mineral secundario de colores verdosos, sean agrupaciones botroidales o bien típicos cristales del sistema ortorrómbico. Sin embargo, no siempre debe ser así y el estudio detallado de los productos arsenicales oxidados de alteración de la arsenopirita ha ido dando lugar a una interesante serie de minerales. En este caso, el estudio de la alteración de la arsenopirita de la Mina de Varilongo ha mostrado la presencia de escorodita, kankita, kaatialaita desarrollados sobre el arseniato amorfo pitticita.

ENTORNO GEOLOGICO E HISTORIA

El monte de *Varilongo* es un macizo de 538 m de altitud, de pendientes suaves, formado por un macizo granítico de dos micas, de color gris claro en fractura fresca, muy duro, al oeste del cual se sitúa el pueblo y valle del mismo nombre, ya limítrofes con el Ayuntamiento de Coristanco.

Los componentes principales de este granito son cuarzo, moscovita, grupo de la biotita, microclina y plagioclasa (albita y/u oligoclasa); destacar la presencia de fenocristales de feldespato (macla ley Calsbard de gran tamaño 4-5 cm) pero que la dureza y

compacidad de la roca impide una extracción adecuada de los cristales usando herramientas simples. Como accesorios se citan el fluorapatito, circón, turmalina y rutilo (IGME, 1981).

El granito es atravesado por una serie de filones de cuarzo en paralelo de 8 km de corrida, cuyo grosor va de apenas 1 cm a 50 cm, con dirección N30°-40°E y buzamiento casi vertical (80°E). Las labores mineras fueron mediante galerías siguiendo la dirección de estos filones, algunas de las cuales se pueden observar en el monte por los hundimientos que hay por la zona, especialmente orientado a la extracción de minerales del grupo de la wolframita y casiterita, a los que acompaña la arsenopirita (Fig. 1). También se cita la presencia de otros minerales como stannina, bismutina, esfalerita, bismuto nativo, helvita, marcasita, tetraedrita, bournonita y estibina (IGME, 1984).



Figura 1: Cristales paralelos de arsenopirita en matriz de cuarzo, Canteira da Mina. Campo de visión 15 mm.

Trabajos previos de recogida aluvial de wolframita y casiterita en ríos cercanos, dieron con el yacimiento principal, denunciándolo el párroco de la zona en 1914 a la Jefatura de Minas, cuyo registro pasa a manos de D. José Parga Moure, junto con otros socios. Pero no es hasta el apogeo de la Segunda Guerra Mundial cuando comienza su explotación en 1942; finalizada la guerra, y ante la baja demanda, su producción disminuye hasta que comienza la guerra de Corea, donde resurge la actividad con mejoras sociales y laborales, pero una vez finalizada dicha contienda, comienza el declive de esta minería (*Grupo Minero Santa Comba*). Desde entonces, la mina pasó por varias sociedades hasta su cierre definitivo en 1985 (*Coparex Minera*), cuando las reservas de wolframato se estimaban entre el 0,5 y 1,5% (IGME, 1982; Liñares, 1999, Rodríguez, 2008). En 1988, D. Miguel Jiménez compra la mina para explotarla como cantera de áridos, pasando finalmente en 1991 a manos de D. Eliseo Mourelle y su socio, hasta la actualidad, bajo el nombre de *Canteira da Mina* (Fig. 2).



Figura 2: Vista del corte Sur y Oeste de la Canteira da Mina (Santa Comba, A Coruña, 2009).



Figura 3: Vista del corte Noroeste de la Canteira da Mina (Santa Comba, A Coruña), donde se obtuvo la muestra problema. Se puede apreciar a la derecha de la excavadora parte de una galería parcialmente tapada (2009).

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras minerales recogidas corresponden a bloques graníticos con filones de cuarzo mineralizados arrancados del frente Norte y Noroeste de la cantera (Fig. 3). Las muestras de los filones se extraen con cincel en trozos máximo de 20x20 cm, se envuelven en plástico de bolas de aire en cubetas de PP, para su posterior estudio y reducción. Las especies principales, macroscópicas, que hemos localizado en los filones mineralizados y fisuras son cuarzo cristalizado, casiterita, scheelita, schorlo, arsenopirita, grupo de la wolframita, fluorita, litioforita, opalo, pirita y calcopirita. La muestra problema se hallaba rellenando una fisura de una masa de arsenopirita parcialmente alterada.

Para la identificación y caracterización se emplea difracción de rayos X (unidad Philips PW1710), técnica SEM/EDS (EVO LS 15 y JEOL 5700-LV con detector Oxford INCA x-sight) y espectroscopía Raman (Renishaw Invia Reflex, condiciones empleadas en medida: potencia láser 514 nm: 5% -potencia máxima 400 mW-, objetivo: 20X, tiempo 10 s, 3 acumulaciones). Los datos de espectroscopía Raman se someten a deconvolución gaussiana mediante el programa Matlab para determinar las componentes principales.

KANKITA



Figura 4: *Grupos de kankita de color verde pálido sobre arsenopirita alterada, Canteira da Mina. Campo de visión 4 mm.*

La kankita es un arseniato de hierro hidratado, $Fe_3(AsO_4)_3.5(H_2O)$, observado por primera vez en el distrito minero de Kutná Hora (Bohemia, República Checa). Tras su descripción, su observación se ha vuelto frecuente en especial en escombreras y acopios de mineral ricos en arsénico y asociados a minas antiguas y sometidos a meteorización

intensa (Haffert et al., 2010). Asimismo, se forma en suelos húmedos contaminados con arsénico. La kankita constituye una fase mineral de formación tardía y probablemente muy reciente, dado que no es una fase demasiado estable, tendiendo a deshidratarse. En escombreras mineras seguramente se produce por alteración de la escorodita y pitticita debido a fluidos acidificados por la meteorización de sulfuros (Drahota y Filippi, 2009).

Una muestra masiva de arsenopirita de Varilongo, de color gris muy oscuro, presentaba una serie de grietas y algo de cuarzo en el que se incluían cristales cúbicos de pirita. Al desmenuzar la muestra, aprovechando unas fisuras previamente existentes, se observa un mineral entre verde claro y verde azulado de hábito aproximadamente esferoidal, de unas dimensiones inferiores al mm de diámetro (figura 4), compatible con las habituales alteraciones de arsenopirita a escorodita; su visualización con estereomicroscopio parecía indicar que coexistían al menos tres arseniatos de hierro: agregados esferoidales de color verde pálido o casi blanco, cuya observación con microscopio electrónico mostraba que estaban formados por agrupación de cristales tabulares de simetría compatible con el sistema monoclínico, agregados cristalinos de color verde formados por cristales ortorrómbicos (escorodita) y cristales aciculares incoloros. Todo el material cristalino se desarrolla sobre una capa de pitticita, amorfa, cuya presencia diluye las señales de DRX.

La composición de la kankita es considerablemente variable (Tabla 1) y presenta frecuente substitución de azufre (Kokurcova et al. 2011). Siempre está acompañada de escorodita, en cuya fase se transforma lentamente por deshidratación.

Elemento	Escorodita tipo	Kankita tipo	Kaatialaita Varilongo	Escorodita Varilongo	Kankita Varilongo
0	41.59	46.54	52.95	39.82	43.75
S				0.78	4.62
Fe	24.20	29.06	11.15	23.48	28.29
Cu					0.42
As	32.46	46.54	35.90	35.92	22.91
Total	98.25	97.26	100.00	100.00	100.00

Tabla 1

Tabla 1: Análisis de los arseniatos de hierro de Varilongo

Difracción de Rayos X

Para confirmar la presencia de kankita, se lleva a cabo el estudio de los agregados esferoidales verde pálido o blancos presentes en la muestra, mediante DRX (Fig. 5). El refinamiento del espectro de difracción muestra parámetros de celda similares a los descritos para la kankita tipo.

Espectroscopía Raman

El espectro Raman de la kankita de Varilongo (Fig. 6) muestra una serie de bandas intensas, características, en la zona de 700-1000 cm⁻¹. La deconvolución de la banda

centrada a 771 cm⁻¹ muestra que está formada por dos componentes a 730 y 790 cm⁻¹ respectivamente, características de la kankita y correspondientes a la deformación del hidroxilo. El resto de picos de esta zona se corresponden con modos de vibración del enlace As-O en el ión arseniato. Esta zona compleja de picos es común en los arseniatos y, para la kankita, muestra sus componentes principales en 832 y 860 cm⁻¹ (Frost y Kloprogge, 2003).



Figura 5: Espectro de difracción de rayos X de la kankita de Varilongo.

La vibración del enlace Fe-O de la kankita produce una banda característica centrada a 372 cm⁻¹ fácilmente identificable. Así, si bien la deconvolución del espectro muestra contribución de la escorodita, el espectro Raman constituye una herramienta suficiente para la identificación del mineral (Filippi et al., 2009).



Figura 6: Espectro Raman de la kankita. Los grupos de bandas centradas en 372, 429 y 771 cm⁻¹ son característicos del mineral.



Figura 7: Imagen de microscopía electrónica de la kankita de Varilongo, formada por la agrupación de numerosos cristales tabulares.



Figura 8: Cristales aciculares de kaatialaita sobre kankita. Canteira de Mina, Varilongo. Campo de visión 0.8 mm.

KAATIALAITA

Este raro arseniato ácido de hierro de fórmula $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5(H_2O)$ fue descrito en la pegmatita de Kaatiala (Finlandia) en forma de pequeños cristales aciculares desarrollados junto con arsenolita, formados por la meteorización de escombreras ricas en löllingita. Es un producto de neoformación en entornos húmedos y sujetos a alteración por fluidos ácidos y constituye la fase de arseniato de hierro estable a pH ácido, por lo que puede formarse por alteración de otros arseniatos previos, como escorodita (Raade et al, 1984).

En Varilongo se ha podido identificar en forma de pequeños grupos de cristales aciculares incoloros de tamaño entre 50 y 100 μ m, desarrollados sobre kankita y escorodita (Fig. 8). Su presencia es coherente con la de kankita, sugiriendo una alteración ácida tardía. Dado su pequeño tamaño y rareza, en este caso la identificación se ha realizado únicamente mediante SEM/EDS.

OTROS MINERALES

La escorodita es siempre un mineral acompañante de la kankita, transformándose en aquella por deshidratación. En las muestras de Varilongo, los cristales de escorodita aparecen en intercrecimiento con kankita o bien formando grupos más o menos esferoidales de color verde, cuya composición se ha confirmado mediante DRX.



Figura 9: Grupos de cristales de kankita sobre pitticita. Canteira da Mina, Varilongo. Campo de visión 1 mm.

Ambos minerales se observan sobre un material de aspecto de gel endurecido o vidrio, desarrollado sobre la arsenopirita alterada. Este material, de composición no constante formado por arseniato-sulfato de hierro y de estructura amorfa recibe la denominación de *pitticita* (Fig. 9). Es posible que la posterior alteración de la pitticita por fluidos ácidos, de lugar a los arseniatos de hierro descritos.



Figura 10: *Grupo esferoidal de cristales de escorodita sobre pitticita, identificados mediante DRX.*



Figura 11: Pequeño cristal de azufre elemental sobre kankita. Campo de visión 0.6 mm.



Figura 12: Grupos cristalinos de kankita de color verde pálido y sobre ellos un pequeño grupo de cristales de escorodita de color verde más oscuro. Campo de visión 1.2 mm.

Otro acompañante habitual es el azufre elemental, que forma pequeños cristales bipiramidales, muy facetados, bien formados, de color amarillo pálido o incoloro y tamaño siempre submilimétrico. El pequeño tamaño y escaso color que muestran pudiera llegar a pensar en otra fase distinta, pero el análisis muestra que tan solo se trata de azufre, un producto común de la alteración de sulfuros distintos de pirita (y siempre presente cuando se trata de biolixiviación de estos sulfuros).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a las infraestructuras de EDS, XRD, RAMAN y Microscopia del Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) y de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela, en recuerdo de Juan Rama y especial agradecimiento a Raquel Antón.

BIBLIOGRAFÍA

F. BODEGA (1991) Notas sobre la historia antigua del oro. Oro en Galicia. *Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe*, **16**: 109-124.

X. CAO, L.Q., MA, A. SHIRALIPOUR (2003) Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by hyperaccumulator, *Pteris vittata* L.. *Environ. Poll.*, **126**: 157-167.

G. CARRERA (1990) Los requerimientos nutricionales. En *Toxicología y seguridad de los alimentos*. Eds. R. DERACHE. OMEGA, Barcelona, pp: 7-32.

R. CASTROVIEJO (1995) A typological classification of spanish precious metals deposits. *Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe*, **20**: 253-279.

P. DRAHOTA, M. FILIPPI (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environmental International*, **35**: 1243-1255. doi:10.1016/j.envint.2009.07.004

M. FILIPPI, V. MACHOVIC, P. DRAHOTA, V. BOHMOVÁ (2009) Raman microspectroscopy as a valuable additional method to XRD and EMPA in study of iron arsenates in environmental samples. *Applied Spectroscopy*, **63**: 621-626.

R. FROST, J.T. KLOPROGGE (2003) Raman spectroscopy of some complex arsenate minerals-implications for soil remediation. *Spectrochimica Acta part A*, **59**: 2797-2804. doi:10.1016/S1386-1425(03)00103-3

E. GALÁN, A. ROMERO (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, **10**: 48-60.

L. HAFFERT, D. CRAW, J. POPE (2010) Climatic and compositional controls on secondary arsenic mineral formation in high-arsenic mine wastes, South Island, New Zealand. New Zealand J. *Geology and Geophysics*, **53**: 91-101.

IGME (1981) Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000. nº69: Santa Comba.

IGME (1984) Mapa geológico de España, escala 1:200.000. nº7: Santiago de Compostela.

IGME (1982) Mapa minero-metalogénico de Galicia. Escala 1:400.000. Memoria.

E. KOKURCOVA, O. SRACEK, S. HOUZAR, J. CEMPÍREK, Z. LOSOS, J. FILIP, P. HSCHERLOVÁ (2011) Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, **110**: 61-73. doi:10.1016/j.gexplo.2011.02.009

X.A. LIÑARES (1999) A Mina de Varilongo, historias dun enclave obreiro na Terra de Xallas. En *Escolma dos Premios Escolares*, Ed. Fundación 10 de Marzo, Santiago de Compostela. pp: 259-288.

M.L. LOPEZ ALONSO, J.L. BENEDITO, M. MIRANDA, C. CASTILLO, J. HERNANDEZ, R.F. SHORE (2002) Cattle as Biomonitors of Soil Arsenic, Copper, and Zinc Concentrations in Galicia (NW Spain). *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, **43**: 103-108.

J.C. MIRRE (1990). Guía dos Minerais de Galicia. Ed. Galaxia.

X. NESPEREIRA (1978) Síntesis sobre los yacimientos auríferos gallegos. *Braña* I, 18-48.

J.C. NOVOA, J.M. QUIJEIRO, D. BLANCO, C. ALVAREZ, E. GARCIA, A. MARTINEZ (2007) Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure. *Science of Total Environment*, **378**: 18-22.

L. PLATANIAS (2009) Biological responses to arsenic compounds. *Journal of Biological Chemistry*, **284**: 18583-18587.

G. RAADE, M.H. MLADECK, R. KRISTIANSEN, V.K. DIN (1984) Kaatialaite, a new ferric arsenate mineral from Finland. *Am. Mineral.*, **69**: 383-387.

J. RODRIGUEZ (2008) Señores de Galicia. Ed. La Esfera de los Libros.

Y. ZHU, B.J. MERKEL (2001) The dissolution and solubility of scorodite, FeAsO4.2H2O. Evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wiss.Mitt. Inst. für Geologie, TU Bergakedemie Freiberg* **18**: 1-12.

Notas Breves

Mrázekita, Bi₂Cu₃(PO₄)₂O₂(OH)₂·2H₂O, de la mina Assunçao (Aldeia Nova, Ferreria de Aves, Viseu, Portugal)

César MENOR-SALVÁN

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

Resumen

C. MENOR-SALVÁN (2012) Mrázekita, $Bi_2Cu_3(PO_4)_2O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$, de la mina Assunçao (Aldeia Nova, Ferreria de Aves, Viseu, Portugal). *Acopios*, **3**: 21-25.

En esta nota breve se describe la mrázekita, un raro fosfato de cobre y bismuto, en la pegmatita de la mina Senhora da Assunçao (Viseu, Portugal). El mineral, identificado mediante SEM-EDS y microsonda, se asocia a torbernita y materiales de alteración (oxidos de hierro y silicatos) y presenta una composición similar a la descrita para el material tipo (48.9% Bi, 21.02% Cu, 6.26% P, 22.75% O).

Palabras clave: Mrázekita; Viseu; Assunçao; Pegmatita; Minerales de bismuto.

Abstract

C. MENOR-SALVÁN (2012) Mrázekite, $Bi_2Cu_3(PO_4)_2O_2(OH)_2\cdot 2H_2O$, from Assunçao mine (Aldeia Nova, Ferreria de Aves, Viseu, Portugal). *Acopios*, **3**: 21-25.

The finding of rare bismuth and copper phosphate mrázekite from the pegmatite of Senhora da Assunçao mine (Viseu, Portugal) is described in this paper. The mineral has been identified by SEM-EDS and EPMA. The mineral association includes torbernite and other secondary minerals (iron oxides and silicates). The composition is close to those described for the type material (48.9% Bi, 21.02% Cu, 6.26% P, 22.75% O).

Keywords: Mrázekite; Viseu; Assunçao; Pegmatita; Minerales de bismuto.

La mrázekita es un oxo-hidroxifosfato de cobre hidratado cuya fórmula tipo es $Bi_2Cu_3(OH)_2O_2(PO_4)_2.2H_2O$ (Rídoksil et al. 1992), fue descubierta por el mineralogista checo Zdenek Mrázek en la antigua mina de cobre de Reinera, en Liebethen (Banská Bystrica, Eslovaquia). Este yacimiento dio lugar a una compleja paragénesis de arseniatos y fosfatos secundarios de cobre, formados por la alteración de calcopirita y tetraedrita. Aunque es un mineral muy raro, posteriormente se ha citado la presencia de mrázekita en la zona de oxidación de yacimientos polimetálicos ricos en calcopirita y sulfuros de cobre.

Cristaliza en el sistema monoclínico y se presenta en forma de cristales de color azul cerúelo muy brillantes. Pueden ser aciculares, aunque usualmente son tabulares, con lados "afilados" característicos o terminaciones en cuña, elongados en el eje b, paralelo a [010]. Los cristales suelen agruparse en forma de crecimientos radiales y también forman pequeñas masas traslucidas. Los tamaños habituales para la especie oscilan entre cristales submilimétricos y los 2 mm. Visualmente es muy similar a la linarita, con la que comparte sistema cristalino y en parte la estructura interna (Rídoksil et al. 1992).

En la pegmatita de la mina Assunçao se ha encontrado la mrázekita asociada a torbernita, en una matriz formada por material de alteración (principalmente oxidos de hierro y uranio secundarios y fosfatos, junto con silicatos secundarios) que recubría cuarzo ahumado en una geoda de la pegmatita.



Figura 1: Cristales de mrázekita de mina Senhora da Assunçao (Viseu, Portugal). Campo de visión: 1mm.

Como en el material descrito, forma grupos cristalinos más o menos radiales, de cristales tabulares elongados de color azul cerúleo y tamaño submilimétrico (Fig. 1). Los cristales pueden estar unidos formando rosetas y dando un aspecto masivo o bien formando pequeños grupos flotantes (Fig. 2), como en el material descrito en la bibliografía.



Figura 2: Imagen de SEM de la mrázekita, donde se aprecia el hábito típico del mineral.



Figura 3: Espectro EDS y análisis de la mrázekita de mina Senhora da Assunçao (Viseu, Portugal).



Figura 4: Agrupamiento radial de cristales de mrázekita (Assunçao, Viseu, Portugal). Campo de visión: 2.5 mm.

La fuente de cobre y bismuto para el mineral puede explicarse por la presencia de calcopirita, localizada en las proximidades, en forma de pequeños filoncillos encajados en cuarzo. La calcopirita se encuentra en parte alterada a sulfuros de cobre secundarios (bornita y calcosina/djurleíta). La presencia de calcosina/djurleíta puede evidenciar una alteración hidrotermal tardía. Esta alteración pudo movilizar el bismuto de sulfosales incluidas en calcopirita y la alteración oxidativa de los sulfuros de cobre y el apatito presentes en la pegmatita puede constituir las fuentes de los elementos que constituyen la mrázekita.

La identificación de la especie se ha realizado mediante SEM-EDS (Jeol 5600 LV con detector Inca X-sight) y confirmado por microsonda electronica (Jeol JXA 8600 M). La composición obtenida (Figura 3) es similar a la descrita para la localidad tipo. Dadas las características morfológicas del material y los análisis realizados se ha considerado identificada la especie, no requiriéndose más pruebas confirmatorias.

AGRADECIMIENTOS

A Antonino Bueno, cuya curiosidad por preguntarse "qué será esta cosita azul" ha permitido observar el mineral. A numerosas personas que han contribuido mediante "crowdfunding" a que este tipo de análisis fuera posible por un tiempo y al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), en cuyas instalaciones se ha realizado el estudio.

BIBLIOGRAFIA

T. RÍDOKSIL, V. SREIN, J. FÁBRY, J. HYBLER (1992) Mrázekite, $Bi_2Cu_3(PO_4)_2O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$, a new mineral species and its crystal structure. *Canadian Mineralogist*, **30**: 215-224

Manuscrito original recibido el 23 de junio de 2012 Publicado: 24 de junio de 2012

Notas Breves

La diaforita en Hiendelaencina (Guadalajara, España)

Ignacio GASPAR SINTES

C/Neila 20, Las Rozas de Madrid, E-28231 Madrid (Spain) E-mail: i.gaspar.sintes@gmail.com

Resumen

I. GASPAR SINTES (2012) La diaforita en Hiendelaencina (Guadalajara, España). *Acopios*, **3**: 27-34.

Hiendelaencina fue en el pasado un importante productor de plata, proporcionando abundantes y excelentes muestras de sulfuros argénticos bien cristalizados. Entre ellos destaca la freieslebenita, un raro sulfoantimoniuro de plata y plomo, donde Hiendelaencina ha proporcionado en el pasado las mejores muestras a nivel mundial, con cristales hasta 3 cm. Siempre se ha sospechado la posibilidad de que parte de las muestras clasificadas como freieslebenita en este yacimiento pudieran corresponderse con su dimorfo, la diaforita, de la cual sólo se puede diferenciar a través de técnicas de análisis del tipo DRX (difracción de rayos x). Este trabajo presenta los resultados llevados a cabo sobre una muestra recogida en la Mina La Fuerza Hiendelaencina, los cuales arrojan como resultado la diaforita.

Palabras clave: Hiendelaencina, freieslebenita, diaforita.

Abstract

I. GASPAR SINTES (2012) The diaphorite in Hiendelaencina (Guadalajara, Spain)). *Acopios*, **3**: 27-34.

Hiendelaencina was once a major silver producer, giving many and excellent well crystallized samples of silver sulphides. Among them it should be highlighted the freieslebenite, a rare silver, lead, antimony sulfide, giving Hiendelaencina in the past the best examples worldwide, with crystals up to 3 cm. It was always suspected the possibility that some of the freieslebenite samples from this locality would correspond to its dimorphic, the diaforite, which can only be differentiated by techniques such as XRD (X-ray diffraction). This paper presents the results carried out on a sample collected at Mina La Fuerza, Hiendelaencina, which shows as a result to be be diaforite.

Keywords: Hiendelaencina, freieslebenite, diaphorite.

INTRODUCCIÓN

La diaforita, del griego diaphoros (diferente), por ser diferente de la freieslebenita, fue descubierta por Zephano-Vicj en 1871. Aunque la diaforita no había sido identificada por los autores clásicos en Hiendelaencina, siempre se ha sospechado de su existencia en el histórico yacimiento (M. Calvo y E. Sevillano, 1992).

La imposibilidad de identificar esta especie de su dimorfo, la freieslebenita, mediante identificación visual ni técnicas de análisis sencillas, hizo que todas las muestras procedentes de Hiendelaencina se clasificaran desde siempre como freieslebenita. Seguro ayudó asimismo el hecho de que Hiendelaencina, a pesar de no ser la localidad tipo de este último mineral, haya proporcionado sin lugar a dudas los mejores ejemplares del mundo, con muestras donde a la belleza de sus cristalizaciones se juntan el tamaño de sus cristales, de hasta 3 cm.

La larga y productiva historia minera de Hiendelaencina se remonta al año 1843, cuando el agrimensor Pedro Estaban Górriz descubre los ricos filones de plata de Hiendelaencina en el punto denominado "Canto Blanco", el cual era un crestón de Barita con indicios de galena y mineral de plata que llamó la atención del inquieto Górriz. Éste formó sociedad con varios socios (Francisco

Salván, Galo Vallejo, Ignacio Contreras, Eugenio Pardo, Francisco Cabrizo, Antonio Orfila y el propio Górriz). Muchas fueron las penalidades iniciales, aunque a los 6 meses se comenzaron a obtener las más ricas y variadas muestras, con cloruros, bromuros y sulfuros argénticos.



Figura 1: Freieslebenita, cristal de 1 cm. Hiendelaencina, Guadalajara, Castilla La Mancha. Col. y foto I. Gaspar.

Las minas más productivas se situaron en el filón llamado Rico y en menor medida en el de La Fuerza, existiendo otros filones más o menos paralelos cuya explotación no fue igual de provechosa desde el punto de vista económico. En estos filones se presentaron toda la variedad de mineral de plata, siendo conocido el distrito como mencionado anteriormente por la calidad de las muestras de freieslebenita y pirargirita allí obtenidas.

La Fuerza se encuentra situada sobre un filón más o menos paralelo y al sur del filón principal (también llamado Rico y de donde se obtuvo la mayor parte de la producción de plata del distrito de Hiendelaencina). Sobre este filón se situaron minas como La Mala Noche, La Fuerza, San Vicente, San Emilio, San José y La Morenita. Sus caracteres mineralógicos son idénticos al del Rico, apareciendo abundante barita.



Figura 2: Mina La Fuerza. Hiendelaencina, Guadalajara, Castilla La Mancha.

Los minerales identificados por el autor durante visitas en los últimos años a la misma, han sido:

- **plata nativa**: como pequeñas planchas con acantita sobre baritina, así como en pequeños alambres (2-3 mm.) con cuarzo.
- **clorargirita**: como pequeñas masas y pequeños cristales color amarillo-verdoso con baritina (no analizado)
- **acantita**: como masas negruzcas sobre baritina, junto a plata nativa, o bien como masas brillantes de carácter claramente séctil, junto con pirargirita y con baritina.
- galena: masiva y pequeños cristales octaédricos.
- **pirargirita**: como masas y cristales alargados de hasta 5 mm en geodas de cuarzo, en general masas incluidas en la baritina.
- **estefanita**: cristales de hasta 4,5 mm, estriados y pseudohexagonales y con ligero estriado, con pirargirita en matriz con baritina, cuarzo y siderita.
- **tetraedrita/freibergita**: bien masiva, o como cristales típicos de hasta 3-4 mm., generalmente con cuarzo.

LA DIAFORITA EN HIENDELAENCINA

En el año 2009, en una de las visitas realizadas por el autor, se encontró en las escombreras de la mina La Fuerza una muestra de aproximadamente 4,6 x 3,3 x 3 cm., formada por barita y gneiss, con siderita y cuarzo, presentando en una cara de unos 4 cm varias masas de hasta 1,8 x 1 cm de un material masivo muy parecido a la freieslebenita, con algunas masas incluidas de pirargirita, la cual se encuentra además en cristales de hasta 4,5 mm en dos geodas de cuarzo, así como algo de plata nativa en pequeñas masas.



Figura 3: Diaforita con pirargirita. Mina La Fuerza, Hiendelaencina, Guadalajara, Castilla La Mancha (Col. y foto I. Gaspar).

El análisis por EDS (Figura 4) indica una sulfosal de plomo y plata. El análisis del material mediante Difracción de Rayos X (Figura 5), confirmó diaforita, con presencia de Pirargirita y Galena.



Figura 4: Espectro EDS de la diaforita de Hiendelaencina.



Figura 5: Espectro de difracción de rayos X de la diaforita de Hiendelaencina.

Diaforita	Ag3 Pb2 Sb3 S8		
Posición [ángulo 2 Theta]	Intensidad [cts]	Intensidad Relativa [%]	
10,1333	41,69	9,09	
26,9158	304,35	66,35	
27,1742	326,83	71,25	
30,3474	160,55	35,00	
30,9888	85,29	18,59	
31,8125	458,73	100,00	
44,4725	157,4	34,31	
45,2259	67,01	14,61	
45,8310	88,10	19,21	
51,8929	51,48	11,22	
53,5839	64,16	13,99	
53,9930	64,46	14,05	

Tabla I

Tabla I: Datos de difracción de rayos X de la diaforita_de Hiendelaencina

La diaforita, de fórmula $Pb_2Ag_3Sb_3S_8$, cristaliza en el sistema monoclínico, en prismas cortos [001] estriados verticalmente, en ocasiones formando cristales complejos de hasta 1 cm., y color gris acero. Dureza 2,5-3, sin exfoliación y presentando fractura subconcoidea a irregular. Densidad de 6,04. Maclas según {120} y {241}. En las muestras de Hiendelaencina, que habían sido clasificadas como freieslebenitas, los cristales presentan la misma morfología que los de la freieslebenita de la misma localidad.

		Tabla II		
	1	2	3	4
Pb	28,67	28,6	30,48	28,72
Ag	23,44	24,4	23,78	24,93
Fe	0,67			
Cu	0,73			
Sb	26,43	28,6	26,87	28,13
S	20,18	18,0	18,87	18,22
Total	100,12	99,6	100,0	100,0

Tabla II

Tabla II: Diferentes análisis publicados de diaforita (Dana, 7th Edition 1961) 1 a 3, y C. Menor-Salván (com. pers.) análisis 4.: (1) P`ríbram, Czech Republic; corresponde a la fórmula Pb1.80Ag2.76Fe0.15Cu0.15Sb2.76S8.00. (2) Santa María de Catorze, México; EDS, corresponde a Pb1.97Ag3.22Sb3.35S8.00. (3) Pb2Ag3Sb3S8. (4) Mina La Fuerza, Hiendelaencina, Guadalajara, España.

La diaforita se forma en ambientes hidrotermales a media temperatura, junto con otras sulfosales de plata (Handbook of Mineralogy).

Fue citado por F. Navarro (S. Calderón, 1910) un ejemplar de la Cueva de Plata en Sierra Nevada, existente en el Museo de Ciencias Naturales, y clasificado como brongniardita (antiguo sinónimo de la diaforita), aunque Spencer (S. Calderón, 1910) comentó que probablemente se trataba de argentita. Asimismo se meciona en la revista *Mineralogical Record* que en el Museo de la Naturaleza de Canadá (Ottawa) se habían identificado dos muestras como diaforita, presentándose en cristales de hasta 8 mm., asociado a siderita, barita, pirargirita, tetraedrita y miargirita.

Se han venido analizando en los últimos años diferentes muestras etiquetadas como freieslebenita en la Escuela de Minas de Madrid (M. Calvo, http://www.forominerales.com/forum/viewtopic.php?p=34307&highlight=diaforita#34307) y Museo Geominero (Ramón Jiménez, com. pers.), resultando ser algunas de ellas diaforita, aunque no se han presentado por el momento los resultados de dichos análisis, por lo que este trabajo constituye la primera cita formal del mineral en las minas de Hiendelaencina. La similitud de visu y mediante análisis cuantitativo de la freieslebenita y la diaforita hace necesario un análisis particular de cada muestra para definir correctamente la especie.

A la vista de lo anterior, se puede concluir que la diaforita apareció en los filones explotados en Hiendelaencina, al menos en el filón Rico (muestra de la Escuela de Minas procedente de la Mina Suerte) y en el filón de La Fuerza (muestra presentada y analizada para el presente trabajo).

AGRADECIMIENTOS

Gracias a César Menor Salván del Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) por el análisis EDS, así como por el tiempo y orientación proporcionados para la elaboración de este artículo. A B.Sainz de Baranda, cuya colaboración ha sido inestimable para las visitas de campo realizadas, así como por la provisión de parte de las muestras. El agradecimiento se hace extensivo a John Attard (Attard's Minerals) por el trabajo de Difracción de Rayos X, y a J. Deusedes por proporcionar parte del material fotográfico utilizado.



Figura 6: Diaforita, Mina Suerte, Hiendelaencina. Pieza del Museo de la Escuela de Minas de Madrid. Foto: J. Deusedes.

BIBLIOGRAFIA

S. CALDERON (1910) *Los minerales de España*, Tomo I. Junta para ampliación de estudios e investigaciones científicas, Madrid, Imprenta de Eduardo Arias.

M. CALVO Y E. SEVILLANO (1992) Hiendelaencina, Spain. *Mineralogical Record*, **23** (3): 241-249.

M. CALVO (2003) *Minerales y Minas de España*, Vol 1. Diputación Foral de Alava. 217 pages.

M. CALVO (2003) *Minerales y Minas de España*, Vol 2. Diputación Foral de Alava. 705 pages.

B. CONTRERAS (1904) *El País de la Plata. Apuntes históricos del descubrimientos de la mina "Santa Cecilia"*. Establecimiento tipográfico de la Región. Guadalajara.

E. CUESTA, C. YUSTE, G. GARCIA (1995) Hiendelaencina, el Filón Rico. *Bocamina*, **1**: 4-28.
J. Y E. DANA (7th EDITION, 1961) *Elements, Sulfides, sulfosalts, Oxides*, Volume I: 414-418.

A. GISMERA ANGONA (2008) Hiendelaencina y sus Minas de Plata. Ed. AACHE.

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. Handbook of Mineralogy (http://www.handbookofmineralogy.org).

Manuscrito original recibido el 30 de junio de 2012 Publicado: 1 de julio de 2012

Mineralogía de la pegmatita granítica de elementos raros de Monte Galiñeiro Sur, Gondomar (Pontevedra, España)

Moisés NÚÑEZ-GARCÍA⁽¹⁾, Raquel ANTÓN-SEGURADO⁽²⁾, Mª Dolores BREA-FERNÁNDEZ⁽³⁾ y Carlos José RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ⁽³⁾

(1) Cruceiro, 36954 Moaña, Pontevedra (España)

(2) Unidad de Microscopía Electrónica (RIAIDT), Edificio CACTUS, Campus Vida, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, A Coruña (España)

(3) Tecnología de Productos Pesqueros, Facultad de Biología, Campus Vida, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, A Coruña (España) E-mail: carlosjose.rodriguez@usc.es

Resumen

NÚÑEZ-GARCÍA, M.; ANTÓN-SEGURADO, R.; BREA-FERNÁNDEZ, M.D. y RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J. (2012) Mineralogía de la pegmatita granítica de elementos raros de Monte Galiñeiro Sur, Gondomar (Pontevedra, España). *Acopios*, **3**: 35-61.

Al SW de la cima del Pico de Galiñeiro Sur se ubica una pequeña pegmatita compleja, muy popular entre los mineralogistas por ofrecer una serie interesante de minerales primarios, como gahnita y fosfatos de Fe-Mn, así como secundarios de alteración de estos fosfatos , entre los que destacan la rittmannita, por primera vez encontrada en España así como fosfofilita, hureaulita, cacoxenita y beraunita.

Palabras clave: Pegmatita granítica, Pontevedra, Galiñeiro, Gahnita, Fosfatos secundarios, Rittmannita, Fosfofilita.

Abstract

NÚÑEZ-GARCÍA, M.; ANTÓN-SEGURADO, R.; BREA-FERNÁNDEZ, M.D. y RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J. (2012) Mineralogy of the rare-element granitic pegmatite from Monte Galiñeiro Sur, Gondomar (Pontevedra, Spain). *Acopios*, **3**: 35-61.

To SW of Galiñeiro Sur's Peak there is a small complex pegmatite, very popular between mineralogists, to show an interesting series of primary minerals such as gahnite and Fe-Mn phosphates, and secondary alteration minerals of these phosphates, among most notably the rittmannite, first report in Spain and phosphophyllite, hureaulite, cacoxenite and beraunite.

Keywords: Granitic pegmatite, Pontevedra, Galiñeiro, Gahnite, Secondary phosphates, Rittmannite; Phosphophyllite.

INTRODUCCIÓN

La pegmatita conocida entre los mineralogistas como Pegmatita del Galiñeiro se halla situada al SW de la cima del pico Galiñeiro Sur, del complejo de la Sierra do Galiñeiro, en el paraje denominado Caldeirón, cerca del pueblo de Vilas, municipio de Gondomar, Pontevedra, España (coordenadas UTM 524.770 y 4.663.631), mapa IGN (1988) hoja 261-1, Baiona).

Su explotación para el beneficio de feldespatos como minerales cerámicos y, ocasionalmente berilo, dio origen a una cantera que en la actualidad se encuentra parcialmente inundada de agua, conocida como Mina Ana, Marina o Santa Marina, este último nombre de forma oficial es recogido por Ferrero-Arias *et al.* (1992). Esta pegmatita de aproximadamente 15 m de potencia máxima y un buzamiento de unos 45° NE, encaja entre un paragneis de cuarzo, plagioclasa y biotita al E y un granito de 2 micas hacia el W (IGME, 1981; Ferrero-Arias *et al.*, 1992; Ferrero-Arias *et al.*, 2004) de donde presumiblemente proviene la pegmatita.

La paragénesis encontrada en esta pegmatita permite clasificarla dentro del grupo de Pegmatitas de Elementos Raros, tipo berilo, concretamente berilo-columbita-fosfatos (London, 2008).

Entre sus características más notables se encuentran la presencia de minerales específicos de cinc como la gahnita y esfalerita, así como la existencia de fosfatos secundarios no constatados en otras pegmatitas del entorno.



Figura 1: Aspecto de la cantera de Monte Galiñeiro, Julio 2012. Foto: C.J. Rodríguez.

Debido a que actualmente esta cantera está inundada, solo ha sido posible muestrear hasta el presente las paredes accesibles y escombreras de la pegmatita que sin embargo consideramos perfectamente representativas de la paragénesis general. Por ello, tampoco nos ha sido posible estudiar la posible zonación de este cuerpo, ni ubicar dentro de la misma determinados minerales lo que hubiera posibilitado comprender mejor los procesos tardipegmatíticos ocurridos en la misma.



Figura 2: Aspecto de parte de la escombrera libre de vegetación, zona norte, Julio 2012. Foto: C.J. Rodríguez.

METODOLOGIA

Entre los años 2000 y 2012, se realizaron muestreos sistemáticos de esta pegmatita figura 2), seleccionando especialmente para su estudio aquellas piezas que mostraban minerales que por su pequeño tamaño, a veces inferiores al mm, resultaban imposibles identificar de *visu*. Tras una limpieza con agua destilada en un equipo de ultrasonidos SONOREX, las muestras se secaron a temperatura ambiente 48 horas, guarneciéndolas después en cubetas de plástico, para su posterior estudio.

Para la identificación y caracterización de los minerales se emplearon la difracción de rayos X en un difractómetro Philips equipado con unidad de control PW1710, goniómetro vertical PW1820/00 y generador FR590 Enraf Nonius. Así como, cristal monocromador de grafito PW1752/00, un detector proporcional PW1711/10 y un tubo cerámico de 2.2 kW con ánodo de cobre (λ (K α 1)=1.5406Å, (K α 2)=1.5444Å), midiendo a 40 kV y 30 mA en un portamuestras rotatorio para geometría Bragg-Brentano. El patrón de difracción de polvo de rayos X fue recogido en un intervalo angular de 2-65° de 2 θ , con tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de medida de 1 segundo por paso.

Empleo de microscopio electrónico modelo Zeiss EVO LS 15 con detector BSE (Backscattered Electron Detector), equipado con analizador EDX para análisis semicuantitativo de elementos (voltaje 20 kv, intensidad 1 nA, distancia de trabajo 8,5 mm, presión en la cámara de 10 Pa, y tiempo de adquisición 100 s.)

MINERALES PRIMARIOS

Los minerales primarios que conforman esencialmente esta pegmatita son el cuarzo, feldespato potásico (ortoclasa), albita, y moscovita. En menor cantidad almandino, gahnita, chorlo, fluorapatito, berilo, graftonita-sarcópsido, löllingita y varios sulfuros. De manera muy accesoria columbita-(Mn), circón, ilmenita y uraninita.

Albita NaAlSi₃O₈

La plagioclasa no se manifiesta de una forma evidente, bien diferenciada del feldespato de potasio como ocurre en otras pegmatitas o granitos cercanos, como el batolito de Porriño, por lo que aparentemente sólo prevalece el feldespato potásico a nivel macroscópico. Si bien la albita ha sido citada (José González del Tánago, com. per.), ocasionalmente detectamos la albita como un mineral blanco-amarillento, muy alterado y acompañando a metatorbernita y fluorapatito. Su presencia pasa bastante desapercibida, pues está íntimamente e irregularmente ligada en la estructura del feldespato, pero a pesar de ello no es un mineral muy abundante macroscópicamente.

Almandino Fe²⁺₃Al₂(SiO₄)₃

Dentro de los minerales accesorios este granate es el más abundante, encontrándosele formando cristales subhedrales hasta de 4 cm de diámetro, de tonos rojos a pardos, llegando a constituir también masas irregulares, en las cuales aunque con dificultad es posible encontrar caras del trapezoedro (figura 3) y combinaciones de dodecaedro y trapezoedro de hasta 1,2 cm (figura 4). Los cristales más estéticos por estar mejor conformados, son los que se encuentran dentro de las masas de moscovita. Estos son más o menos transparentes y de tonos rosado a vino tinto, si bien de tamaños inferiores a 0,5 cm.



Figura 3: Almandino de hábito trapezoédrico en feldespato. Diámetro del cristal 10 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 4: Almandino euhedral en feldespato. Diámetro del cristal 12 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 5: Monocristal I de arsenopirita en cuarzo. Longitud 7 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Arsenopirita FeAsS

Suele presentarse incluida en el cuarzo y con frecuencia rellenando sus pequeñas geodas (figura 5). Es de color gris más oscuro que la löllingita, normalmente con una patina de alteración oscura en la superficie.



Figura 6: Cristal de berilo en cuarzo. Longitud del cristal 36 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Berilo Be₃Al₂(Si₆O₁₈)

El berilo aparece como gruesos cristales prismáticos de color blanquecino a amarillo claro, que llegan a alcanzar hasta 40 cm de largo y 6 cm de grosor. Fragmentos de estos

cristales se encontraron amontonados (quizás para su aprovechamiento) en la pista de acceso cerca de la escombrera, encontrando alguno a fecha actual, mientras que en la cantera, a pesar de nuestro empeño, solo pudimos recoger cristales de tamaños inferiores a los 4 cm, si bien completos (figura 6).

Calcopirita CuFeS₂

Se trata del sulfuro más escaso de esta pegmatita y aparece como granos que acompañan a la arsenopirita, incluidos en cuarzo, con tamaños de hasta unos 8 mm. En ocasiones está cubierto de una patina azul oscuro de covellina.

Chorlo Na(Fe²⁺₃)Al₆Si₆O₁₈(BO₃)₃ (OH)₃(OH)

El chorlo se presenta como pequeños prismas negros de 2-3 cm incluidos en el feldespato, aunque es más abundante en los gneises encajantes que en la propia pegmatita, de un color pardo oscuro-negro y contorno pseudohexagonal.

Circón ZrSiO₄

Es un mineral abundante en forma de cristales euhedrales, de tonos pardo-gris a violáceo de hasta 3 mm (figura 7) incluidos en feldespato, almandino y fosfatos. Conviene resaltar que su contenido en hafnio es del 2% como metal.



Figura 7: Cristal de circón en feldespato. FOV: 16 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Columbita-(Mn) y Columbita-(Fe) (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ y (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆

La columbita-(Mn) forma una serie con la columbita-(Fe), pero en el yacimiento de Galiñeiro prevalece un mayor contenido de Mn que de Fe en muestras macroscópicas, en una proporción de 2:1. Este mineral es raro en Galiñeiro formando grupos paralelos y superpuestos de cristales tabulares alongados, alcanzando excepcionalmente de 4-6 mm de ancho (figura 8). Si bien hemos encontrado pequeños cristales subhedrales tabulares aislados de columbita-(Fe) en cuarzo, con tamaños de 0,2 mm de arista.



Figura 8: Agrupación paralela de cristales de Columbita-Mn. FOV: 34 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 9: Cristal de cuarzo. Longitud 9 mm. Foto: C.J. Rodríguez.

Cuarzo SiO₂

El cuarzo junto con el feldespato potásico son los minerales dominantes de esta pegmatita. Forma masas de aspecto lechoso, opaco. Sin embargo, donde existe abundancia de fosfatos, suele presentar un aspecto más traslúcido-transparente. Aunque por lo general no presenta formas idiomorfas, es posible encontrar prismas transparentes de hasta 1 cm en pequeñas cavidades (figura 9).

Esfalerita ZnS

La esfalerita forma pequeñas masas inferiores al cm, de brillo submetálico y colores oscuros, negro en filones de cuarzo y masas de moscovita con un mayor contenido en hierro, o bien, ocasionalmente melado oscuro de aspecto resinoso cuando se localiza en las masas decimétricas de moscovita. Es un mineral raro en el yacimiento.

Fluorapatito Ca₅(PO₄)₃F

Forma cristales (figura 10) de hábito prismático y otras veces granos de contorno irregular hasta de 6 cm de diámetro, con brillo vítreo y color verde que oscila entre claro y muy oscuro. En un mineral abundante especialmente en la escombrera, incluido en el feldespato.



Figura 10: Prisma hexagonal de apatito-(CaF). Altura 0,5 mm. Foto y col.: M. Núñez.

Gahnita ZnAl₂O₄

Este mineral es poco frecuente en pegmatitas graníticas y quizás sea Galiñeiro la única en España que lo contiene y en donde se han encontrado, junto con las gahnitas en cuarzo del yacimiento de Bossot (Lérida), los mejores ejemplares.



Figura 11: A. Octaedros de gahnita en feldespato. Arista de 15 mm. Foto y col.: M. Núñez; B. Octaedros de gahnita en feldespato. Arista de 1 mm. Foto y col.: C. Menor-Salván.

La gahnita aparece incluida en moscovita y ortoclasa. Tiene color verde muy oscuro, casi negro. Sus cristales de hábito idiomorfo en forma octaédrica pueden alcanzar 1,5 cm de arista (figura 11), aunque se han encontrado secciones de hasta 2 cm. Es frecuente que los octaedros presentes las aristas biseladas.

Graftonita-Sarcopsido $(Fe^{2+},Mn,Ca)_3(PO_4)_2$ y $(Fe^{2+},Mn,Mg)_3(PO_4)_2$

La graftonita-sarcópsido constituye masas nodulares de hasta 4 cm, color crema rosado a beige en las que probablemente ambos minerales intercrecen como es frecuente que ocurra en estos minerales, hecho que ya ha sido señalado en múltiples yacimientos como por ejemplo en España en las pegmatitas del Cabo de Creus por Corbella y Melgarejo (1990) y en las de Sierra Albarrana por González del Tánago (1995).

Este mineral ha sido frecuentemente confundido de *visu* con triplita (fosfato mucho más corriente en pegmatitas graníticas) debido a su gran parecido en muestra de mano y posiblemente por ello citado erróneamente en Galiñeiro, donde no hemos comprobado nunca su existencia.

Por otra parte la presencia de graftonita-sarcópsido es habitual en otras pegmatitas de la zona centroibérica del macizo hespérico (Roda *et al.*, 1996; Roda *et al.*, 2000; Roda *et al.*, 2010), junto con trifilita. Sin embargo, en Galiñeiro no hemos detectado trifilita ni en general minerales de litio, hecho que también ocurre en la pegmatita de Puentemocha (Roda *et al.*, 2009) y en las pegmatitas cercanas al batolito de Lumbrales (Roda *et al.*, 1996).

Ilmenita Fe²⁺TiO₃

Este óxido se ha citado en el yacimiento (J. González del Tanago, com. per.), pero de forma ocasional los autores sólo han encontrado pequeños cristales tabulares negros y aislados de apenas 1 mm parcialmente incluidos en cuarzo, en pequeños huecos donde la alteración de minerales primarios hace resaltar la ilmenita.

Sin embargo, este mineral es muy abundante a un escaso km al norte de la pista de acceso a la cantera, que es el que ha dado fama a este mineral en Monte Galiñeiro, donde se presenta como cristales tabulares negros de hasta 2-3 cm, de intenso brillo metálico en una masa de cuarzo granulado opaco, de un tono ligeramente amarillento y con aristas redondeadas. Según comentarios de un guarda forestal parece haber existido una antigua explotación superficial, en principio pensando en posible wolframita, cuyo pozo fue posteriormente tapado, y los pequeños fragmentos serían posteriormente arrastrados ladera abajo por aguas de escorrentía, hasta depositarse en la cuneta.

Löllingita FeAs₂

Forma masas lenticulares de hasta 11 cm en su eje mayor y entre 2 y 6 mm de grosor de color gris claro, frecuentemente incluidas en las masas de moscovita. Hasta el presente parece que ha sido confundida con arsenopirita (dada la imposibilidad de diferenciar de *visu* ambos minerales), mineral además mucho más común en yacimientos de Galicia.

Ortoclasa KAlSi₃O₈

La ortoclasa se presenta en grandes masas decimétricas, de tonos blancos a ligeramente amarillentos, siempre masiva, donde suelen localizarse los mayores y mejores ejemplares de almandino cristalizado. Su identificación se ha realizado mediante DRX, atendiendo especialmente a la región 2 Θ entre 29° y 32°, identificando también pequeñas cantidades de albita, distribuida irregularmente, no perceptible a simple vista en muestra de mano.

Moscovita KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂

La moscovita aparece en dos hábitos diferenciados, como cristales subhedrales de un color gris claro y brillo nacarado incluidos en feldespato en estrechas venillas, de dimensiones de unos pocos centímetros (3 cm) en su eje más largo, y por otro lado como masas decimétricas, con grupos de cristales poco definidos de unos 8 mm y desordenados. Entre las láminas de moscovita de este última hábito es frecuente encontrar pequeños cristales bien conformados de gahnita, circón y almandino, y es además donde suele localizarse la löllingita y cristales tabulares de metatorbernita. Es un mineral muy abundante en el yacimiento, tanto en la zona de escombrera como en la parte practicable de la cantera.



Figura 12: Cubo de pirita. Arista de 2 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Pirita FeS₂

La pirita (figura 12) es abundante, principalmente masiva en filones de cuarzo, y ocasionalmente cristaliza como cubos (hasta 6-8 mm de arista), mal conformados en general, y como pequeños octaedros.

Uraninita UO₂

La uraninita es escasa, apareciendo como granos y pequeños cristales isodiamétricos de 1-2 mm incluidos en los feldespatos, almandino y fosfatos (figura 13), Tiene color negro, e intenso brillo submetálico.



Figura 13: Uraninita, octaedros en feldespato. Arista de 1 mm. Foto y Col.: C.J. Rodríguez.



Figura 14: EDS de uraninita.

El contenido en Pb (originado por desintegración del uranio) se ha estimado en torno a un 3%, como metal (figura 14). Lo que permitiría la datación de este mineral y de la propia pegmatita, habida cuenta de que la uraninita parece uno de los primeros minerales en formarse en Galiñeiro, tal como realizaron Lima *et al.* (2012) con uraninitas incluidas en granate en una pegmatita en la que el circón no se podía utilizar para la datación por encontrarse muy alterado.

MINERALES SECUNDARIOS

La alteración hidrotermal de algunos minerales primarios ha dado lugar a una serie compleja de minerales secundarios. Algunos muy comunes como es el caso de la goethita que en Galiñeiro tiene hábito botroidal y en ocasiones laminar, color pardorojizo, y que suele formarse sobre el cuarzo y granate, posiblemente por alteración de la pirita. La escorodita, formada como producto de alteración de la arsenopirita y/o löllingita, citada también en Galicia por Mirre (1990) y Rodríguez y Menor (2012), la cual aparece abundantemente como cristales individuales bipiramidales de apenas 1 mm, de color verde claro y brillo vítreo (figura 15), dispersos en pequeños huecos, o bien tapizando pequeñas superficies sobre la pirita, arsenopirita o entre las masas de moscovita, donde abunda la löllingita. Otras veces forma grupos radiales de hasta 2 mm que configuran bonitas esferas verde pálido brillantes (figuras 16 y 17).



Figura 15: Monocristal de escorodita, sobre arsenopirita y fosfato de hierro rojizo, todavía no identificado . Longitud del cristal 500 μ m. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

También son frecuentes en Galiñeiro los agregados de illita, en estrechos filoncillos encajados en el feldespato de un grosor de hasta 1 cm, de color verde pistacho y brillo céreo, procedentes de la alteración de moscovita.



Figura 16: Grupos de cristales de escorodita en disposición radial, formando esferas sobre feldespato. FOV: 5 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 17: Imagen SEM de sección de esfera de escorodita. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Pero sin duda alguna, la presencia de abundantes fosfatos secundarios como producto de alteración hidrotermal de la graftonita-sarcópsido es un hecho muy notable que caracteriza a esta pegmatita y que encierra un gran interés mineralógico por tratarse de minerales como hureaulita, cacoxeno, beraunita, strengita, graftonita, sarcópsido, rockbridgeíta, fosfofilita y jahnsita por primera vez encontrados en Galicia y en el caso de la rittmannita en España.

No obstante la presencia de algunos fosfatos en pegmatitas de Galicia al norte de Monte Galiñeiro dentro de la Unidad Malpica-Tuy, ya ha sido señalada anteriormente. Asi, Asensio (1955) y Leonardo (2010) citan la presencia de dufrenita, evansita y eosforita en Porto do Son, La Coruña; Fuertes y Martín-Izard (1998) señalan en pegmatitas de los alrededores de Forcarey (Pontevedra), apatito y minerales de las serie montebrasita y childrenita. Mirre (1990) menciona la presencia en Arcade (Pontevedra) de fosfosiderita (fácilmente confundible de *visu* con strengita), así como bolivarita (que resulto ser evansita) en Campo Lameiro (Pontevedra).

Por otra parte, conviene recordar como curiosidad la riqueza en fósforo de numerosas pegmatitas y yacimientos hidrotemales en los granitos de la zona norte de Portugal dando lugar a fosfatos que se han descrito por vez primera en esta área y así además de la rittmannita, di Cossato *et al.* (1989) en Mangualde como cristales de 0,3 x 0,3 x 0,04 mm, la jahnsita (CaMnMn), Grice *et al.* (1990) en Mangualde; zodacita, Dunn *et al.* (1988) en Mesquitela; panasqueiraita, Isaacs y Peacor (1981) y thadeuita, Isaacs y Peacor (1982) en Panasqueira; y sabugalita en Sabugal (Frondel, 1951).

Beraunita Fe²⁺Fe³⁺₅(PO₄)₄(OH)₅.4 H₂O

Fosfato muy escaso en Galiñeiro que forma cristales aciculares de tamaño submilimétrico (figura 18), de color rojo intenso que crecen sobre óxidos o hidróxidos de hierro. En la Tabla I se indica la relación de los elementos de la beraunita junto con otros fosfatos del yacimiento.



Figura 18: Imagen SEM de cristales aciculares de beraunita. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Cacoxenita Fe³⁺₂₄Al (PO₄)₁₇O₆(OH)₁₂.17 H₂O

La cacoxenita forma agrupaciones radiales de color dorado y rojizo, habitualmente entre 0,5 y 1 mm.

1 abia 1					
%	Beraunite	Rittmannita	Strengita	Rockbridgeita	Hureaulita
Р	13.32	11.58	10.18	12.27	12.74
0	47.89	54.63	47.27	43.89	55.64
Fe	34.04	7.46	32.78	29.27	4.12
Mn	0.25	12.28	0.38	2.03	15.01
Zn	1.50	1.07	2.04	0.88	1.13
Ca	-	2.63	0.25	0.18	0.42
As	-	-	2.71	-	-
С	1.09	5.36	3.36	9.26	6.56
Al	1.22	4.38	-	2.21	-
F	-	-	-	-	4.38
Si	0.70	0.38	-	_	-
Mg	-	0.23	-	-	-

Tabla I

Tabla I. Análisis semicuantitativo de los elementos correspondientes a algunos fosfatos secundarios más representativos de la cantera de Monte Galiñeiro Sur. (-), elemento no detectado.

Fosfofilita Zn₂Fe(PO₄)₂.4H₂O

La fosfofilita (figura 19) se presenta como llamativos cristales tabulares, transparentes de un color azul celeste, muy claro e intenso brillo vítreo. Este mineral se ha localizado siempre acompañando a la rittmannita, con tamaños de hasta 5 mm. La formación de este mineral se justifica por la alteración hidrotermal en medio ácido de la esfalerita, en un proceso posiblemente similar al que señalan Kampf *et al.* (2012) para la formación de falsterita.



Figura 19: Cristal tabular de fosfofilita. Arista de 2 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 20: Grupos de cristales tabulares de hureaulita. Longitud del grupo 0,7 mm. Foto y col.: M. Núñez.



Figura 21: Cristales tabulares de metaautunita sobre una matriz de goethita a. FOV: 6 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 22: Grupo de cristales de metatorbernita. FOV: 3 mm. Foto y col.: M. Núñez.

Hureaulita (Mn,Fe)₅(PO₄)₂(HPO₄)₂.4 H₂O

La hureaulita es relativamente abundante en Galiñeiro constituyendo cristales prismáticos aplanados (figura 20) de apenas 1-2 mm, aunque se han encontrado excepcionalmente con 7 mm, de color rosa claro o anaranjado, hasta rojizo intenso en muestras masivas, con tamaños de 9 mm de diámetro.

Metaautunita y Metatorbernita Ca(UO₂)(PO₄)₂.2-6 H₂O y Cu²⁺ (UO₂)(PO₄)₂.8 H₂O

Posiblemente la meta-autunita (figura 21) y meta-torbernita (figuras 22 y 23) se forman como productos de la alteración de la uraninita y constituyen pequeños, en torno a 1-2 mm cristales tabulares que se encuentran en oquedades de minerales primarios. Ambos minerales se han formado especialmente sobre goethita alterada y sobre un fosfato de hierro de color rojo intenso oscuro traslúcido en vías de identificación que forma una fina capa mamelonar. Dill *et al.* (2011) describen que la meta-torbernita en Monte Galiñeiro es una mezcla de metatorbernita y bassetita, si bien, no precisan si las muestras recogidas pertenecen a esta pegmatita o provienen de los gneises del complejo de Monte Galiñeiro.



Figura 23: Cristal de metatorbernita. Arista 1 mm. Foto y col.: M. Núñez.

Rittmannita (Mn²⁺,Ca)Mn²⁺(Fe²⁺,Mn²⁺,Mg)₂(Al,Fe³⁺)₂(PO₄)₄(OH)₂.8H₂O

La rittmannita es un raro fosfato (figura 24), análogo a la whiteita, del que existen muy pocas reseñas en el mundo. En Galiñeiro aparece como pequeñas agrupaciones de cristales prismáticos amarillentos de apenas 0,1 mm, transparentes, asociados a cristales tabulares de fosfofilita sobre almandino. Su presencia ha quedado confirmada mediante análisis por DRX y EDS (figuras 25 y 26). En la Tabla II se indican las intensidades correspondientes al difractograma de la rittmannita de Monte Galiñeiro.

Tabla II							
Posición [°2Th.]	d-spacing [Å]	Intensidad rel. [%]	Intensidad [cts]				
9,26(4)	9,53935	11,04	20(5)				
9,480(4)	9,32137	64,82	120(7)				
15,821(7)	5,59700	17,40	32(4)				
18,055(6)	4,90933	45,73	84(5)				
18,353(9)	4,83028	21,72	40(7)				
18,962(4)	4,67630	53,82	99(5)				
21,88(1)	4,05934	12,39	23(7)				
22,58(6)	3,93486	11,99	22(2)				
22,93(1)	3,87494	11,92	22(9)				
23,72(1)	3,74798	14,09	26(6)				
25,03(4)	3,55438	10,01	18(6)				
25,42(1)	3,50119	33,27	61(8)				
25,72(1)	3,46029	25,75	48(8)				
26,70(2)	3,33610	8,02	15(5)				
27,33(2)	3,26080	10,69	20(5)				
28,55(1)	3,12399	11,06	20(7)				
29,45(4)	3,03063	5,42	10(3)				
30,22(1)	2,95523	15,61	29(4)				
30,86(2)	2,89521	12,61	23(3)				
32,032(3)	2,79188	100,00	185(4)				
34,37(2)	2,60741	8,92	16(7)				
35,17(1)	2,54973	16,99	31(4)				
37,22(9)	2,41361	4,05	7(2)				
38,54(1)	2,33385	15,84	29(2)				
45,82(6)	1,97882	8,60	16(2)				
46,73(1)	1,94229	17,13	32(6)				
48,45(1)	1,87714	13,95	26(3)				
52,58(2)	1,73927	9,26	17(4)				
59,06(2)	1,56286	12,09	22(3)				
61,03(9)	1,51703	2,79	5(2)				
61,76(4)	1,50087	5,45	10(4)				

Tabla II. Datos de difracción de rayos X de la rittmannita de Monte Galiñeiro Sur.



Figura 24: Grupo de cristales de rittmannita sobre fosfofilita. FOV: 8 mm. Foto y col.: M. Núñez.



Figura 25: Imagen SEM de grupo de cristales de rittmannita. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 26: Espectro DRX rittmannita.

Rockbridgeita $Fe^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$.

La rockbridgeíta casi siempre aparece como masas oscuras de hasta 3 cm, de brillo mate, de color verde oscuro a negro y hábito radiado (figura 27), y asociadas en ocasiones a fosfatos amarillentos, posiblemente del grupo de la jahnsita.

En alguna otra rara ocasión, la rockbridgeita (figura 28) adopta un aspecto aparentemente tetragonal, e incluso pseudocúbico, de intenso brillo vítreo.



Figura 27: Grupos esfero-radiados de cristales de rockbridgeíta en cuarzo. FOV: 31 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 28: Imagen SEM de grupo de cristales de rockbridgeíta. Foto y col.: C.J. Rodríguez.



Figura 29: Cristales aciculares de strunzita con cacoxeno. FOV: 7 mm. Foto y col.: C.J. Rodríguez.

Strengita Fe³⁺(PO₄).2 H₂O

La strengita forma agregados esféricos, con los cristales en disposición radial, de color rosado y contiene trazas de Zn y As (cerca del 3%, ambos como metal), donde el Zn sustituye al Fe y el As sustituyendo parcialmente al fósforo. Suele estar acompañada de cacoxeno y otros fosfatos fibrosos, que camuflan la strengita al desarrollarse sobre ésta.

Strunzita MnFe³⁺₂(PO₄)₂(OH)₂.6 H₂O

Aparece como fibras o haces amarillento pajizo, de 1-2 mm (figura 29) acompañando a otros fosfatos como rockbridgeíta o cacoxenita.

Vivianita Fe³⁺₃(PO₄)₂.8H₂O

La vivianita forma costras de intenso color azul sobre la graftonita-sarcópsido, de aspecto laminar, y a su vez sobre ella se han identificado otros fosfatos como rockbridgeíta e hidroxilapatito (figura 30). Este apatito es de los últimos minerales en formarse y posiblemente debido a la llegada de aguas ricas en Calcio, como señalan Llorens y Moro (2012) en las pegmatitas de Navasfrías (Salamanca).



Figura 30: Secuencia de la alteración de fosfatos, color carne graftonita-sacópsido, azul vivianita, cristales negros de uraninita. Aunque no se aprecia en la fotografía, la parte superior de la vivianita, está coronada por pequeños cristales de rockbridgeita. Ancho de la pieza 35 mm. Col.: M. Núñez. Foto: C.J. Rodríguez.

CONCLUSIONES

Se han estudiado y descrito los minerales que constituyen la paragénesis primaria de la pegmatita granítica de Monte Galiñeiro. Un detallado estudio de los fosfatos secundarios ha permitido identificar rittmannita por primera vez encontrada en España,

así como hureaulita, cacoxenita, beraunita, strengita, rockbridgeita, fosfofilita y jahnsita, por vez primera citados en Galicia.

AGRADECIMIENTOS

El estudio se ha realizado gracias a las infraestructuras de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Agradecimiento especial a M^a Cruz Pascual por favorecer el desarrollo de este trabajo, y a César Menor-Salván por facilitar que podamos aportar estos datos para contribuir al mejor conocimiento de la mineralogía de las pegmatitas españolas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

J. ASENSIO (1955) Investigación por rayos X de algunos fosfatos de origen secundario hallados en Puerto de Son (Coruña). *Estudios Geológicos*, XII: 43-51.

M. CORBELLA, J.C. MELGAREJO (1990) Características y distribución de los fosfatos de las pegmatitas graníticas de la península del Cap de Creus, NE Spain. *Bol. Soc. Esp. Min.* **13**: 169-182.

Y.M.F. DI COSSATO, P. ORLANDI, G. VEZZALINI (1989) Rittmannite, a new mineral species of the whiteite group from the Mangualde granitic pegmatite, Portugal. *Canad. Mineral.*, **27**: 447–449.

H.G. DILL, A. GERDES, B. WEBER (2011) Dating of Pleistocene uranyl phosphates in the supergene alteration zone of Late Variscan granites by Laser-Ablation-Inductive-Coupled-Plasma Mass Spectrometry with a review of U minerals of geochronological relevance to Quaternary geology. *Chemie der Erde*, **71**: 201-206. DOI: 10.1016/j.chemer.2010.09.001.

P. DRAHOTA, M. FILIPPI (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environ. Int.*, **35**: 1243-1255. DOI:10.1016/j.envint.2009.07.004

P.J. DUNN, J.D. GRICE, W.C. METROPOLIS (1988) Zodacite, the Mn analogue of montgomeryite, from Mangualde, Portugal. *Amer. Mineral.*, **73**: 1179-1181.

A. FERRERO-ARIAS, J. ROEL-MORALES, J.M. TROYOS-SÁENZ DE MIERA (1992) *Estudio de los Feldespatos de Galicia*, Ed. ITGE.

A. FERRERO-ARIAS, JM. BALTUILLE-MARTIN, J.J. IGLESIAS-SUAREZ, S. COVELO-LOPEZ (2004) *Mapa de Rocas y Minerales industriales de Galicia. Pontevedra-A Guarda* (16-26). Escala 1:200.000. Ed. IGME y Xunta de Galicia. (soporte electrónico).

C. FRONDEL (1951) Studies of uranium minerals (VIII): sabugalite, an aluminumautunite. *Amer. Mineral.*, **36**: 671–679.

M. FUERTES-FUENTE, A. MARTIN-IZARD (1998) The Forcarei Sur rare-element granitic pegmatite field and associated mineralization, Galicia, Spain. *Canad. Mineral.*, **35**: 303-325.

J. GONZALEZ DEL TANAGO (1995) *El Núcleo metamórfico de Sierra Albarrana y su campo de pegmatitas graníticas asociado, Macizo Ibérico, Córdoba, España.* Ediciones O Castro. Area de Xeología e Minería do Seminario de Estudios Galegos. 713 p.

J.D. GRICE, P.J. DUNN, R.A. RAMIK (1990) Jahnsite-(CaMnMn), a new member of the whiteite group from Mangualde, Beira, Portugal. *Amer. Mineral.*, **75**: 401-404.

IGN (1988) Mapa Topográfico Nacional. Baiona nº261-I (4-12). Escala 1:25.000.

IGME (1981) Mapa Geológico de España. Tuy nº261 (4-12) escala 1:50.000.

A.M. ISAACS, D.R. PEACOR (1981) Panasqueiraite, a new mineral: the hydroxyl-equivalent of isokite. *Canad. Mineral.*, **19**: 389-392.

A.M. ISAACS, D.R. PEACOR (1982) The crystal structure of thadeuite, Mg(Ca,Mn)(Mg,Fe,Mn)₂(PO4)₂(OH,F)₂. *Amer. Mineral.*, **67**: 120-125.

A.R. KAMPF, S.J. MILLS, W.B. SIMMONS, J.W. NIZAMOFF, R.W. WHITMORE (2012) Falsterite, $Ca_2MgMn_2^{2+}Fe_{0.5}^{2+}$ $Fe_{0.5}^{3+}Zn_4(PO_4)_8(OH)_4(H_2O)_{14}$, a new secondary phosphate mineral from the Palermo N° 1 pegmatite, North Groton, New Hampshire. *Amer. Mineralo*, **97**: 496-502. DOI: 10.2138/am.2012.4008.

F.J. LEONARDO (2010) Historia de las evansitas del museo "Luís Iglesias" y su relación con el descubrimiento de este mineral en España. *Macla*, **12**: 25-27.

T. LLORENS, M.C. MORO (2012) Fe-Mn phosphate associations as indicators of the magmatic-hydrothermal and supergene evolution of the Jalama batholiths in the Navasfrías Sn-W district, Salamanca, Spain. *Mineral. Magazine*, **76**: 1-24. DOI: 10.1180/minmag.2012.076.1.1.

S.M. LIMA, F. CORFU, A.M.R. NEIVA, J.M.F. RAMOS (2012). U-Pb ID-TIMS dating applied to U-rich inclusions in garnet. *Amer. Mineral.*, **97**: 800-806. DOI: 10.2138/am2012.3930

D. LONDON (2008) *Pegmatites*. The Canadian Mineralogist Special Publication 10, 347 p.

J.C. MIRRE (1990) Guía dos Minerais de Galicia. Ed. Galaxia.

E.R. ROBLES, F. FONTAN, A.P. PEREZ, P. KELLER (1998) The Fe-Mn phosphate associations from de pinilla de Fermoselle pegmatite, Zamora, Spain: ocurrence of kryzhanovskite and natrodufrenite. *Eur. J. Mineralogy*, **10**: 155-167.

E. RODA, F. FONTAN, A. PESQUERA, F. VELASCO (1996) The phosphate mineral association of the granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain). *Mineral. Magazine*, **60**: 767-778. DOI: 10.1180/minmag.1996.060.402.06

E. RODA, F. FONTAN, A. PESQUERA, P. KELLER (2000) Fosfatos de Fe-Mn-(Mg) y minerales asociados en una pegmatita de Aldehuela de la Bóveda (Salamanca): características petrográficas y composicionales. *Cad. Lab. Xeol. Laxe*, **25**: 341-343.

E. RODA-ROBLES, P.P. GIL-CRESPO, A. PESQUERA, J. TORRES-RUIZ (2009) La pegmatita granítica de Puentemocha (Pereña, Salamanca): estructura interna, petrografía y mineralogía. *Macla*, **11**: 161-162.

E. RODA-ROBLES, R. VIEIRA, A. PESQUERA, A. LIMA (2010) Chemical variations and phosphates from the Fregeneda-Almendra pegmatite field, Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Miner. Petrol.*, **100**: 23-24. DOI: 10.1007/s00710-010-0117-7

C.J. RODRIGUEZ-VAZQUEZ, C. MENOR-SALVAN (2012) Kankita y kaatialaita de las Minas de Varilongo (Santa Comba, La Coruña, España). *Acopios*, **3**: 7-19. DOI: 10.7597/acopios2171-7788.2012.7

Manuscrito original recibido el 9 de octubre de 2012 Publicado: 15 de octubre de 2012

Notas Breves

Kasolita de la mina "San Rafael", Cardeña (Córdoba, España)

Inmaculada RAMOS MÁRQUEZ⁽¹⁾, César MENOR SALVÁN⁽²⁾ Miguel CALVO REBOLLAR⁽³⁾, Antonio CARMONA RUIZ⁽⁴⁾ Joan VIÑALS⁽⁵⁾

(1) E-mail: inma.ramos@gmail.com

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

(3) Departamento de Producción Animal y Ciencia de los Alimentos. Universidad de Zaragoza. C/Miguel Servet, 177. 500013. Zaragoza (España) E-mail: calvoreb@unizar.es

(4) E-mail: a.carruiz@gmail.com

(5) Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. Universidad de Barcelona. C/Martí i Franqués, 1, 08028. Barcelona (España)Barcelona (España) E-mail: jvinals@ub.edu

Resumen

I. RAMOS MÁRQUEZ; C. MENOR SALVÁN; M. CALVO REBOLLAR; A. CARMONA RUIZ y J. VIÑALS (2012) Kasolita de la mina "San Rafael", Cardeña (Córdoba, España). *Acopios*, **3**: 63-76.

La mina "San Rafael" (Cardeña, Córdoba) fue una de las principales explotaciones situadas sobre el filón Zumajo, formado por cuarzo y mineralización metálica de Pb-Zn, enclavado en el contexto del plutón granodiorítico de Los Pedroches. En este trabajo se describe el hallazgo de kasolita (silicato de uranilo y plomo) en el material filoniano de la mina "San Rafael" y se discute el posible origen de este mineral.

Palabras clave: Kasolita; Filón Zumajo; Los Pedroches; Cardeña; Mineral de Plomo.

Abstract

I. RAMOS MÁRQUEZ; C. MENOR SALVÁN; M. CALVO REBOLLAR; A. CARMONA RUIZ y J. VIÑALS (2012) The kasolite from San Rafael mine, Cardeña (Córdoba, Spain). *Acopios*, **3**: 63-76.

The "San Rafael" mine (Cardeña, Cordoba) was one of the main workings that benefit lead ore from the Zumajo vein, a quartz vein containing a rich Pb-Zn mineralization situated in the context of Los Pedroches granodioritic pluton. This work describes the finding of kasolite (a lead uranyl silicate) in the vein material and possible origin for the mineral is discussed.

Keywords: Kasolite; Zumajo vein; Los Pedroches; Cardeña; Lead Ore.

INTRODUCCIÓN

La mina "San Rafael" se sitúa en Sierra Morena, en el término municipal de Cardeña, al norte de la provincia de Córdoba, en la Comarca de Los Pedroches.

El municipio de Cardeña, situado en el ángulo noreste de la provincia, es uno de los más extensos de Córdoba, ostentando la cualidad de ser el de más altitud, con sus 746 metros s.n.m. Se trata de uno de los municipios de más reciente creación tras haberse segregado de Montoro en el año 1930. Presenta, en general, una topografía suave y poco accidentada en los terrenos graníticos y más abrupta y elevada en las áreas marginales pizarrosas.

Una gran parte de la comarca está cubierta por encinas y paisajes adehesados, siendo la ganadería y la agricultura las principales fuentes de ingresos para la zona. Es destacable también la abundancia de caza, tanto mayor como menor, que atrae a muchos cazadores a sus cotos.

A la mina se accede por Cardeña, tomando la carretera A-420 en dirección a Villanueva de Córdoba. Unos 300 metros después del km. 10 surge a la derecha el camino de entrada a La Vacadilla. Tomando dicho camino, a poco más de 200 metros se dejan unas casas a la derecha; continuando unos 600 metros por el mismo carril principal se alcanza el Cortijo de La Vacadilla, que habrá que pasar, recorrer 360 metros y cruzar una puerta. A continuación aparecen tres caminos, de entre los cuales debemos tomar el de la derecha, recorrer 900 metros y llegar a una bifurcación; siguiendo esta última a la izquierda llegaremos al pozo maestro o "San Rafael", y tomando la de la derecha se pasa junto al Pozo N° 3.

Este trabajo abre el estudio sistemático de la mineralogía de la mina "San Rafael" y del filón que fue su objeto de explotación, el filón Zumajo, comenzando por uno de los hallazgos singulares en su mineralogía: la kasolita.

MARCO GEOLÓGICO

La mina se enclava en el Batolito de Los Pedroches, alineación magmática tardihercínica que se constituye como la estructura geológica más importante de la parte meridional de la Zona Centroibérica del Macizo Hespérico. Éste queda dividido en seis zonas (LOTZE, 1945), dos de las cuales limitan el Batolito: por el norte, la Zona Este Lusitano-Alcúdica, y por el Sur la Zona de Ossa-Morena.

El batolito se desarrolla en dirección O-NO a E-SE a lo largo de más de 200 km y con anchuras que oscilan entre 8 y 30 km (Carracedo et al. 1997). Se extiende por las provincias de Badajoz, Córdoba y Jaén, ocupando un área aproximada de 2.500 km². En esencia está constituido por dos unidades plutónicas: la Unidad Granodiorítica y la Unidad Granítica, y por un importante complejo filoniano. Se le calcula una edad estimada de unos 310 MA para el plutón granodiorítico y hasta 300 MA para los plutones graníticos más jóvenes (Carracedo et al. 1994). El complejo del Batolito de Los Pedroches se enclava temporalmente en la fase final del ciclo hercínico, en el Pensilvaniense Superior (Carbonífero).

Una característica importante del batolito es el hecho de estar surcado por una red de filones y diques de formación postbatolítica y que han dado lugar a un gran número de yacimientos minerales, conocidos y explotados desde la época romana.

Entre los filones hidrotermales se halla el filón Zumajo, que es una gran desgarradura a lo largo de la cual se multiplican las fracturas de dirección regional (N.-55°-O.), y cuya

longitud total llega a los 30 km, repartidos entre los términos de Cardeña y Villanueva de Córdoba, encajando, en su extremo noroeste en la unidad granodiorítica de Los Pedroches, atravesando el contacto, con diversos diques de pórfido riolítico y penetrando en el plutón granítico de Cardeña-Virgen de la Cabeza. Aprovechando este gran accidente tectónico se han desarrollado numerosos diques de tipo aplítico pegmatítico, seguidos a continuación por la mineralización de calcita-barita-fluorita con galena, esfalerita, sulfuros de cobre y otros sulfuros complejos. Posteriormente el mecanismo de fracturación siguió actuando, dispersando con ello las mineralizaciones y produciendo potentes salbandas de milonitas y ultramilonitas arcillosas que produjeron una discontinuidad de las estructuras mineralizadas, complicando en exceso las labores de explotación.

Son numerosas las concesiones mineras que se alinean a lo largo de la corrida del filón "Zumajo", aunque nunca se alcanzaron profundidades muy superiores a los 100 metros. En general, a lo largo del filón sólo existen pequeñas labores de calicateo, a excepción de las minas San Rafael y San Juan, que tuvieron un laboreo más destacado.

MINERÍA

Historia

La Concesión nº 2444, "San Rafael", fue solicitada el 27 de noviembre de 1885, admitiéndose su solicitud en la misma fecha. Pasó a demarcarse el 20 de mayo de 1886, para finalmente ser otorgada el 21 de julio de 1886 y entregado el Título en fecha 9 de octubre de 1886.



Figura 1: Situación de las labores de la mina "San Rafael" indicadas sobre Ortofotografía Básica Color de Andalucía. Año 2010-2011, editada por la Junta de Andalucía.

Su superficie comprendía parte de las caducadas "La Princesa", nº 667, "Hércules", nº 665 y "La Luz", nº 1312.



Figura 2: Pozo N°3 y escombrera con granito y material filoniano en la que se ha recogido kasolita (marzo 2012). Mina "San Rafael".

Se otorgaron un total de 34 pertenencias, para la explotación de plomo, a la *Compañía de los Ferrocarriles Andaluces, S.A.* (en adelante C.FF.AA.), sociedad fundada en Madrid mediante escritura de 30 de mayo de 1877.

Formó parte de un Grupo Minero, el más intensamente explotado del área del Filón "Zumajo", que se arrendó el 18 de abril de 1912 a la Sociedad Minero y Metalúrgica de Peñarroya (en adelante SMMP). Esa etapa de explotación coincidió con la Primera Guerra Mundial, circunstancia que incrementó la demanda de mineral, por lo que se alcanzó una producción de 9.465 toneladas (años 1913-1918).

Entre 1923 y 1925, se relavaron las escombreras de la mina y, una vez se hubo retirado la SMMP, la explotación quedó en manos de cuadrillas de *sacageneristas* que practicaron labores de rebusca en las antiguas escombreras y extracción de mineral en las zonas del filón aún no explotadas durante un número indeterminado de años.

Hacia 1969 la empresa titular de la concesión (C.FF.AA.) arrendó la misma a un particular, que instaló un lavadero de flotación para relavar las escombreras de la mina, actividad que se prolongó por unos años, arrojando una producción mensual de 45 Tm de concentrados.

En el año 1977 la sociedad EXMINESA firmó un acuerdo con la Titular (C.FF.AA.) para investigar varias de las concesiones de este y otros grupos del filón Zumajo, englobándolas todas en un Permiso de Investigación denominado "San Francisco". Dicha empresa realizó una geoquímica a lo largo de los 30 km del filón, continuando con una campaña geofísica por el método de Polarización Inducida que no produjo buenos resultados. Proyectaron también una serie de sondeos, pero la investigación no llegó a terminarse por los problemas surgidos con los propietarios de los terrenos y por la reducción de los créditos, lo que a la postre abocaría el Proyecto a su abandono definitivo.



Figura 3: Zona de escombrera principal desmantelada junto al Pozo Maestro o "San Rafael" (febrero de 2009)

En las décadas de 1960 y 1970 se llevaron también a cabo varias campañas de investigación a cargo del IGME y de ADARO, parte de cuyos datos se han consultado para elaborar esta breve nota y describir las labores de explotación y las principales características del yacimiento.

Por último, a comienzos de los 80 fue investigada la zona por MAYASA (Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.)

La concesión "San Rafael" se caducó mediante Resolución del Consejero de Trabajo e Industria de la Junta de Andalucía de fecha 8 de abril de 1997.

Laboreo

El laboreo de "San Rafael" se desarrolló por medio de 3 pozos: el llamado Pozo Maestro, Nº 1 o "San Rafael", y los Pozos auxiliares Nº 2, y Nº 3, al Oeste y al Este del Maestro. En superficie afloran unos crestones de 4 a 8 metros de anchura, siendo los más destacados de la zona, y sobre los que se practicaron rafas a lo largo de 400 metros.

La dirección del criadero explotado es E. 45° S. al O. 45° N. con relación al Norte verdadero. El buzamiento medio es de 75° N., aunque varía a lo largo del yacimiento hasta quedar próximo a la vertical a 100 metros de profundidad. La potencia de la caja filoniana es muy irregular, estando comprendida entre un máximo de 12-14 metros y un mínimo de hasta 2 metros.

El pozo maestro llegó a los 108 metros, habiendo cortado el filón a los 103 y 100 metros, donde se emboquilló la última planta, que con las correspondientes a los niveles 61 y 30 metros, constituyen las 3 plantas o niveles de explotación existentes en la mina "San Rafael".

La transformación del filón en profundidad a buzamiento casi vertical alentó a la profundización de los pozos, aunque los resultados alcanzados defraudaron las

expectativas. Los pozos Nº 2 y Nº 3 llegaron a los 60 metros, hallando una metalización de solo 3 cm. Idéntico resultado de las labores del Pozo Maestro que, como acaba de indicarse, alcanzó los 108 metros de profundidad.

MINERALOGÍA

El filón Zumajo es una estructura peculiar dentro de la red de filones del batolito de Los Pedroches, debido a su dirección, su edad tardía y su composición. No parece existir una relación genética entre el filón y el Plutón en el que encaja, procediendo la mineralización de una intrusión posterior. El estudio de las relaciones isotópicas del plomo en la galena del filón Zumajo indica que el fluido hidrotermal pudo cargarse de plomo radiogénico procedente de los granitos encajantes, enriqueciendo el filón en este metal (Garcia de Madinabeitia et al. 2002).

El filón está constituido por cuarzo masivo y sacaroideo, con considerable tectonización y con brechas silicificadas y mineralizadas con sulfuros metálicos, así como fracturas rellenas de carbonatos, básicamente calcita. Se ha citado la ankerita, pero no la hemos identificado en las muestras estudiadas. El principal mineral metálico del filón es la galena, muy abundante, formando grandes cristales toscos y masas incluidos en la matriz cuarzosa. En muchos casos aparece disgregada y con considerable alteración. La esfalerita es el siguiente mineral primario en abundancia.

La mineralización de plomo del filón Zumajo dio lugar a una variada paragénesis de minerales secundarios. Entre ellos, la kasolita y la willemita, identificadas y estudiadas en las muestras obtenidas en la mina San Rafael, constituyen probablemente los hallazgos más interesantes.

Kasolita

La kasolita es un silicato de uranilo y plomo, monoclínico (clase 2/m) y de fórmula Pb(UO₂)SiO₄.H₂O. Fue descubierta en la mina de Shinkolobwe (antes denominada Kasolo), en el famoso distrito cuprífero de Katanga (Rep. Dem. del Congo) por Shoep en 1921. En la Península Ibérica se ha observado en la mina "Esperanza" (Villar de la Yegua, Salamanca, España; Arribas, 1975) y se cita en las minas "Fonte Velha" (Trancoso, Gualda) y Pinhal do Souto (Mangualde, Viseu) de Portugal, si bien no hemos localizado referencias bibliográficas al respecto. De formación usualmente supergénica, se asocia a la oxidación de uraninita en ambientes enriquecidos en plomo, bien radiogénico o bien procedente de galena, y a la alteración de minerales de uranio por aguas meteóricas cargadas de sílice. Pertenece al grupo de la uranofana, caracterizado por la presencia de grupos $[(UO_2)(SiO_4)]^{2-}$ en su estructura cristalina, formados por bipirámides pentagonales de uranilo y tetraedros de silicato unidos compartiendo vértices. Estas estructuras forman láminas tipo α -uranofana, conteniendo en el espacio intermedio un complejo intersticial formado por un catión Pb^{2+} y una molécula de agua que, a su vez, forma enlaces por puente de hidrógeno con moléculas de agua advacentes, estabilizando la estructura intersticial y confiriendo al mineral resistencia a la deshidratación. Esta comienza a 110°C y es total a 450°C (Frondel, 1958), hecho que puede ser importante para proponer hipótesis sobre su formación en el yacimiento. Su estructura laminar le confiere exfoliación pinacoidal perfecta en {001}.El catión de plomo está coordinado con la molécula de agua, cuatro átomos de oxígeno del uranilo y dos átomos de oxígeno de los vértices compartido entre tetraedros de silicato y bipirámides de uranilo. Aunque los compuestos de uranilo suelen mostrar una llamativa fluorescencia con luz UV de onda larga, la presencia de plomo inhibe ('quenching') este efecto, por lo que la kasolita muestra fluorescencia débil o ausencia aparente de ella a simple vista. La configuración de los enlaces de oxígeno dentro de

estas unidades estructurales, con las unidades adyacentes y el complejo intersticial, confieren a la kasolita una gran estabilidad en un rango de pH amplio (Fejfarová et al. 2010). La uranofana, el silicato de uranilo y calcio de estructura equivalente, es una de las fases de uranilo más abundantes en la Naturaleza. Sin embargo, en ambientes ricos en plomo, la kasolita es la fase preponderante por encima de la uranofana y de los fosfatos/arseniatos de plomo, hecho de suma importancia que se observa particularmente bien en el yacimiento que nos ocupa.



Figura 4: Cristal de kasolita mostrando el hábito más común en las muestras obtenidas en el Pozo Nº3 de Mina "San Rafael". Encuadre 1.5 mm. Fotografia: Jean-Marc Johannet.

En la mina "San Rafael", la kasolita se encuentra muy extendida y con relativa frecuencia, principalmente en las inmediaciones del Pozo "Nº 3". También se han recogido muestras, asociadas a mineralización de cobre, en la escombrera del Pozo Maestro, años después de que ésta fuese prácticamente desmantelada, seguramente para obtener áridos baratos para caminos y carreteras próximas. Se da la circunstancia de que el hallazgo de estas últimas muestras en dicha escombrera no garantiza su procedencia, dado que tratándose de un Grupo Minero, su escombrera más importante pudo dar cobijo a materiales de diferentes minas de la zona, aunque también cabe la posibilidad de que en la zona más superficial de la mina "San Rafael" apareciera la kasolita asociada al cobre y que se enviara a la escombrera en la primera época de explotación de la mina, quedando enterrada posteriormente por toneladas de material de escombrera hasta que ésta fue desmantelada y volvieron a salir a la luz.

Escombrera del pozo Nº3

En esta pequeña escombrera, situada en las inmediaciones del Pozo "N° 3", y que no albergó materiales procedentes de otras minas, la kasolita aparece en forma de bellos grupos radiales o divergentes de cristales de color amarillo canario o amarillo limón, ocasionalmente anaranjados o parduzcos. Los cristales se presentan ocasionalmente en el hábito característico de la especie: cristales prismáticos cortos con la forma {001}
como predominante, aplanados, debido a la gran extensión de las caras de pinacoide basal (001), muy elongadas en la dirección del eje b y al escaso desarrollo de las caras de prisma. Así, los cristales muestran una característica forma de listón terminado en punta, con contorno hexagonal si se observa a lo largo del eje c, por la combinación de {110} con {100}. La forma {111} no se ha observado. Sin embargo, usualmente, en las muestras de esta escombrera, los cristales carecen de contorno hexagonal, debido a que las aristas entre las caras del pinacoide {100} y las caras de prisma se encuentran muy suavizadas, resultando una forma de 'astilla' característica. Estos cristales pueden ser muy finos, con la forma {100} vestigial, y presenta apilamientos de láminas según {001}. Los cristales presentan un fuerte estriado paralelo a la cara (001), siguiendo los planos de exfoliación. También se observan grupos radiales de cristales aciculares, que pueden ser fácilmente confundidos con uranofana. Sin embargo, ésta última no ha sido identificada hasta la fecha en las muestras estudiadas del yacimiento, en coherencia con lo expuesto en el párrafo anterior.



Figura 5: kasolita observada in situ en la mina "San Rafael".

Los grupos de cristales usualmente tienen tamaño inferior al milímetro, aunque ocasionalmente se observan en el rango 1-2 mm. Los grupos cristalinos se forman en pequeñas geodas y cavidades del cuarzo que forma el material del filón y son más frecuentes en las zonas de fractura y los contactos con el encajante granítico. También puede observarse en forma de pequeñas rosetas y costras terrosas de color amarillo, en especial en los bordes de cristales de galena disgregados y atacados, encajados en el cuarzo y como pequeñas masas amarillas incluidas en éste. Ocasionalmente se observa junto a willemita y, más raramente, junto a anglesita en huecos dejados por la galena alterada.

La caracterización analítica se ha realizado mediante SEM-EDS y microsonda electrónica EPMA. El espectro EDS, obtenido con un detector de Si(Li) INCA X-sight instalado en un equipo SEM JEOL 5600-LV a 20 KV, 80 μ A, 2 μ m de haz y 50 segundos de tiempo de conteo, muestra una composición elemental de 4.3% Si, 42.9%

U y 31.5% Pb en peso (oxígeno por estequiometría, calibrado previo con UO₃) para la kasolita de mina San Rafael. En análisis EPMA, realizado con un equipo CAMECA-SX50 en condiciones estándar de 15 KV y 10 mA (se realizó un calibrado previo con U metálico), se obtiene una composición de 9.82% en SiO₂, 38.6% en PbO y 51.55% en UO₃ para la kasolita. Se observa un 0.1 % en forma de CaO y no se observa hierro, componente habitual en la kasolita supergénica. Estas composiciones son coherentes con la descrita para kasolita, por lo que se considera identificada la especie en las muestras de la mina San Rafael.



Figura 6: Kasolita mostrando el hábito típico de la especie, en forma de tabletas terminadas en punta. Pozo Nº 3. Encuadre 2 mm.



Figura 7: Imagen SEM (cristal recubierto de carbono) y cristal idealizado de la kasolita de la mina "San Rafael". Se observan las fracturas siguiendo los planos de exfoliación en {001}. El dibujo se ha orientado de forma no convencional para facilitar la comprensión de la imagen.



Figura 8: Espectro EDS de la kasolita de mina "San Rafael".

Respecto al origen de la kasolita, proponemos varios modelos, teniendo en cuenta que probablemente la intrusión y mineralización asociada al filón Zumajo es posterior en un período de aproximadamente 100 MA a todos los eventos magmáticos asociados con los plutones encajantes (García de Madinabeitia et al. 2003).



Figura 9: Bellos grupos radiales de cristales de kasolita sobre cuarzo. Pozo Nº 3. Encuadre: 2 mm.

Un primer modelo es un proceso en dos fases, iniciado con el enriquecimiento primario en uranio en el material del filón Zumajo. Este enriquecimiento se produciría por la entrada en el fluido mineralizante tanto de plomo como de uranio debido a la liberación de éstos por la interacción fluido-roca a alta temperatura, dado que la roca encajante es granito, que puede constituir una fuente eficiente de uranio. Posteriormente, la fractura por tectonización del filón posibilitaría una segunda fase supergénica que oxidaría el uranio primario depositado en el filón, en un ambiente ácido rico en plomo y sílice, en el que la fase uranífera más estable es la kasolita. El enriquecimiento en plomo radiogénico descrito para la galena del filón Zumajo podría apoyar esta hipótesis, aunque no se han observado indicios de uraninita o de silicatos de uranio primarios. Sin embargo, la asociación de la kasolita con la willemita en muchas muestras, procedente ésta última de la alteración supergénica de la esfalerita presente junto a galena en el filón, podría apoyar asimismo esta hipótesis.



Figura 10: Crecimiento de kasolita y cuarzo. Pozo Nº 3. Encuadre 0.9 mm.

Por otro lado, es posible que el aporte de plomo al filón Zumajo provenga de mineralizaciones previas, removilizadas en la intrusión tardía. Así, otro posible origen, relacionado, pudiera ser la formación coetánea de la kasolita en el filón, debida a la movilización del uranio presente en el encajante granítico durante la entrada del fluido mineralizante, rico en sílice y plomo, seguida de la precipitación de la kasolita. Así, la formación de esta kasolita hidrotermal es coherente con sus características: su hábito mas frecuente, en cristales muy finos, aciculares o con el contorno característico de la especie muy suavizado, que indica cristalización a mayor concentración o mayor temperatura; su pureza química es notable; aparece en cristales en pequeños huecos y geodas de cuarzo, asociada a cristales de cuarzo y no se asocia con otras especies uraníferas ni con otras especies secundarias de plomo, en especial carbonato, ni óxidos de hierro o con fluorita. Éstas podrían ser indicativas de procesos de alteración supergénica, con movilización de U(VI) en forma de complejos carbonatados o fluorados formados mediante ataque del granito por aguas meteóricas y la lixiviación del uranio contenido en sedimentos superficiales y posterior precipitación por alteración del filón, rico en plomo y ácido silícico (Dawood et al. 2010). Sin embargo, la formación coetánea de la kasolita en el filón indicaría condiciones oxidantes del fluido mineralizante, algo que no se puede corroborar únicamente con las observaciones realizadas en las muestras de kasolita. No obstante, la presencia de willemita junto a kasolita en varias muestras podría interpretarse como un apoyo a esta hipótesis, dado que la willemita puede formarse a partir de fluidos hidrotermales a temperaturas entre

100 y 250°C (a las que la kasolita es una fase estable) y condiciones oxidantes (Schneider et al. 2008). Así, ambos silicatos se habrían formado por un mecanismo similar, en una última fase hidrotermal de formación del filón Zumajo a partir de un fluido ácido, cargado en sílice.



Figura 11: Ocasionalmente, como en esta figura, la kasolita aparece en forma de grupos de cristales aciculares finos que pueden confundirse fácilmente con uranofana. Sin embargo, hasta la fecha no hemos identificado la especie en el material de la mina San Rafael.

No obstante, la posibilidad de que la kasolita fuera de formación supergénica y que el uranio fuera un aporte posterior al filón, debido a la descomposición del granito encajante, no puede ser descartada, migrando el uranio en forma oxidada a través de las fracturas del filón y desarrollándose en huecos del cuarzo del filón. Actualmente se encuentra en estudio detallado la mineralogía del Filón Zumajo, de modo que puedan confirmarse éstas hipótesis.

Escombrera del Pozo Maestro

En los ejemplares de esta escombrera la kasolita se encuentra asociada a malaquita y a cerusita en los huecos de un cuarzo oqueroso que contiene también masas centimétricas de una mezcla de calcosina y djurleita. Estos son sulfuros de cobre secundarios, que podrían ser indicativos de una fase hidrotermal tardía, en coherencia con la hipótesis hidrotermal para la génesis de la casolita/willemita expuesta en el párrafo anterior.

Aparece como cristales bien formados, de color amarillo canario intenso, con un cierto tono ocre en el caso de los mayores, brillantes, y que pueden tener un tamaño desde unas décimas de milímetro hasta varios milímetros. La morfología es sencilla, y la habitual para este mineral, descrita en el apartado anterior.

En algunos ejemplares, los cristales más pequeños recubren completamente las paredes de huecos formados por la desaparición de otro mineral, posiblemente galena.

Los cristales más grandes aparecen casi siempre incompletos, al haberse desarrollado a lo largo de fisuras estrechas, contactando con ambas paredes. En los cristales grandes, tanto en los que han crecido libremente como en los que lo han hecho en forma parcial, se observa un curioso fenómeno de fractura según el plano de exfoliación perfecta (001), que hace que los cristales estén formados por un "apilamiento" de láminas.



Figura 12: Crecimientos de kasolita con cuarzo. Pozo Nº 3. Encuadre 1 mm.

AGRADECIMIENTOS:

Al Centro de Astrobiologia (CSIC-INTA) donde se ha realizado el estudio analítico. A **Francisco José Montero Caballero**, Jefe de la Litoteca del IGME en Peñarroya, por habernos localizado y facilitado los estudios del Instituto Geológico y de ADARO en la zona del Filón Zumajo, que han resultado un pilar fundamental en esta publicación. A **Fernando J. Palero Fernández**, por sus valiosas orientaciones, así como por los informes inéditos que nos permitió consultar. A **Francisco Javier Costa Ripoll y Carlos Utrea Martín** por su desinteresado aporte de muestras para análisis y a **Antonio Barrena Mateo**, por su ayuda en la localización de muestras de kasolita mediante dosímetro.

Nota: salvo especificación, la autoría de las fotografías pertenece a los autores del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

A. ARRIBAS (1975) Caracteres geológicos de los yacimientos españoles de uranio. *Stvdia Geologica*, **IX:** 7-63.

M. CARRACEDO, F.J. LARREA, J.I. GIL IBARGUCHI, L.A. ORTEGA (1994) El haz lineal filoniano granítico-adamellítico (riolítico), de dirección N120-130E asociado al batolito de Los Pedroches. *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, **22**: 229-246.

M. CARRACEDO, F.J. LARREA, A. ALONSO OLAZABAL, J.I. GIL IBARGUCHI (1997) Relación entre las instrusiones plutónicas y el complejo filoniano en el batolito de Los Pedroches (Macizo Ibérico, España): los diques como indicadores de ambientes paleotectónicos y paleoesfuerzos. *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, **22**: 229-246.

Y. H. DAWOOD, H.M. Harbi, H.H. Abd El-Naby (2010) Genesis of kasolite associated with aplite-pegmatite at Jabal Sayid, Hijaz region, Kingdom of Saudi Arabia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **37:** 1-9. doi: 10.1016/j.jseaes.2009.05.007.

G. DEFALQUE; D. DÉMAIFFE; P. DUMONT; PH. LALIEUX (1992) Le Batholite de "Los Pedroches" (Sierra Morena). Etudes Cartographique, Petrographique, Geochimique, geochronologique et metallogenique. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, T, 115 (fascicule 1), pp, 77-89. Junio, 1992.

K. FEJFAROVÁ, M. DUŠEK, J. PLÁŠIL, J. CHEJKA B, J. SEJKORA, R. ŠKODA (2010) Reinvestigation of the crystal structure of kasolite, Pb[(UO2)(SiO4)](H2O), an important alteration product of uraninite, UO_{2+x} . *Journal of Nuclear Materials*, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.11.064.

C. FRONDEL (1958) Systematic mineralogy of uranium and thorium. *Geological Survey Bulletin* **1064**: 315-319.

B. GARCIA DE MADINABEITIA, J. SANTOS ZALDUEGUI, F.J. LARREA, M. CARRACEDO, J.I. IBARGUCHI (2002) Variaciones en la composición isotópica del Pb en galenas del área de Los Pedroches: diferencias entre los yacimientos de El Zumajo y Linares-La Carolina. *Geogaceta*, **32**: 31-34.

B. GARCIA DE MADINABEITIA, J. SANTOS ZALDUEGUI, F.J. LARREA, M. CARRACEDO, J.I. IBARGUCHI (2003) Estudio de la composición isotópica del Pb en galenas del distrito minero de Linares-La Carolina (Jaén, España).*Geogaceta*, **34**: 31-34.

L. M. MARTÍN PARRA y J. MATAS (2011) La Andalucía Varisca. En *Cartografía de recursos minerales de Andalucía* (A. García-Cortés, Ed. ppal.), IGME-Consejería de Economía, Innovación y Ciencia de la Junta de Andalucía. Madrid, 12-31.

J. SCHNEIDER, M. BONI, C. LAUKAMP, T. BECHSTÄDT & V. PETZEL (2008) Willemite (Zn2SiO4) as a possible Rb-Sr geochronometer for dating nonsulfide Zn-Pb mineralization: Examples from the Otavi Mountainland (Namibia). *Ore Geology Reviews*, **33**: 152-167. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2006.05.012

VV.AA. *Investigación de la Reserva Provisional del Batolito de Los Pedroches*. Tomo 4: Estimación del potencial minero de áreas. Pb. Zumajo. (Anexos). ENADIMSA, 1979.

ACOPIOS

DOI: 10.7597/acopios2171-7788.2012



v32012 MTIEDIT Foto Portada:

Kasolita y cuarzo (90x) Mina San Rafael, Cardeña (Córdoba) Fot.: César Menor