

# Presencia en Yacimientos Españoles de Carminita y de Otros Arseniatos Relacionados

/ GUIOMAR CALVO-SEVILLANO (1,\*), JOAN VIÑALS (2), MIGUEL CALVO-REBOLLAR (3)

(1) Centro de Investigaciones de Recursos y Consumos Energéticos (CIRCE). C/ María de Luna, 3. 50015 Zaragoza (España). (dirección actual).

(2) Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués 1, 08028. Barcelona (España)

(3) Departamento de Producción Animal y Ciencia de los Alimentos. Universidad de Zaragoza. C/ Miguel Servet, 177. 50013. Zaragoza (España)

## INTRODUCCIÓN

La carminita, arseniato rómbico de plomo e hierro  $PbFe_2(AsO_4)_2(OH)_2$ , se encuentra como mineral secundario en yacimientos en los que coexisten sulfuros de ambos elementos, como galena, arsenopirita, o löllingita. La oxidación de la galena en medios ácidos, es decir, en ausencia de carbonatos, puede producir en primera instancia anglesita  $PbSO_4$ , que por reacción con soluciones que contienen  $Fe^{3+}$ ,  $AsO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$  da lugar finalmente a beudantita  $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$  o a segnitita  $PbFe_3(AsO_4)_2(OH,H_2O)_6$ , fases del supergrupo de la alunita que son muy estables a  $pH=1$  (Alcobé et al. 2001). La formación de carminita, o bien de su dimorfo monoclinico mawbyita, requiere un  $pH$  menos ácido,  $pH=3$  y  $pH=5$  respectivamente (Pring et al., 1989), por lo que estas especies suelen aparecer como depósito posterior al irse neutralizando el medio.

Sin embargo, también puede formarse carminita y otros arseniatos relacionados con ella por alteración de sulfosales de plomo, como sucede en algunas de las localidades que se describen en este trabajo.

La carminita se conoce desde mediados del siglo XIX (Sandberger, 1850), y se ha encontrado en unas 150 localidades en todo el mundo. Sin embargo no había sido citada hasta el momento en localidades españolas, ni tampoco varios de los principales minerales asociados directamente con ella.

## YACIMIENTOS ESPAÑOLES

En este trabajo se describe la presencia de carminita y de otros arseniatos asociados en cuatro yacimientos españoles. En las minas Sultana y San Nicolás la arsenopirita es frecuente, y es probablemente la fuente del arsénico, mientras que el plomo se encuentra en

cantidades menores y en forma de sulfosales. En Mina La Estrella y en Cerro de las Cogullas el plomo es muy abundante en forma de galena, mientras que es el arsénico el que se encuentra mayoritariamente en forma de sulfosales.

### Mina La Sultana, Gome sende (Ourense)

La mina La Sultana, situada a algo menos de 1 km al NNE de Escudeiros, en el límite entre los municipios de Gome sende y Ramirás (Ourense) ( $42^{\circ}12'56''N$ ,  $8^{\circ}5'11''W$ ) fue explotada para obtener casiterita. La carminita se encuentra en forma de microcristales prismáticos (Fig. 1) de color rojo asociada a segnitita. La formación de ambas especies está relacionada probablemente con la presencia de lillianita,  $Pb_3Bi_2S_6$ , una sulfosal relativamente abundante en este yacimiento, que tiene como producto de alteración la preisingerita,  $Bi_3(AsO_4)_2O(OH)$ . Este último mineral se mantiene como pseudomorfosis de los cristales de lillianita (Calvo, 2003), movilizándose el plomo, que puede reaccionar con el  $AsO_4^{3-}$  y  $Fe^{3+}$  procedentes de la alteración de la arsenopirita, un sulfuro ubicuo en esta localidad.

La asociación de la carminita con segnitita es relativamente frecuente, apareciendo por ejemplo en la localidad tipo de este último mineral, Broken Hill, Australia (Birch et al., 1992).

### Mina San Nicolás, Valle de la Serena (Badajoz)

En este yacimiento, situado a unos 6 km al SW de Valle de la Serena ( $50^{\circ}40'5''N$ ,  $5^{\circ}51'36''W$ ) y que fue explotado para obtener wolframita, además de pequeñas cantidades de casiterita y de minerales de bismuto, existe una

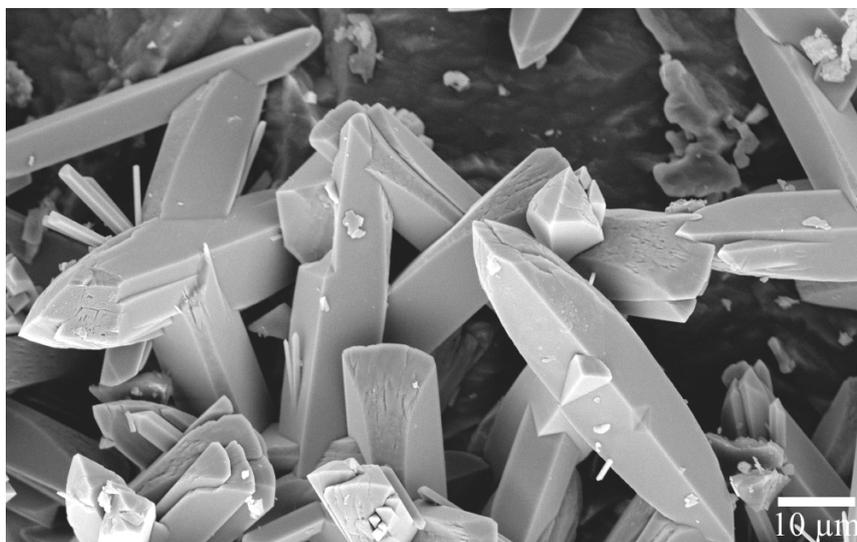


fig. 1. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios) de cristales de carminita de la mina La Sultana, Gome sende (Ourense), formados por la combinación de {110}, {011} y {010}.

**palabras clave:** Carminita, Segnitita, Beudantita, Arseniatos.

**key words:** Carminite, Segnitite, Beudantite, Arsenates.

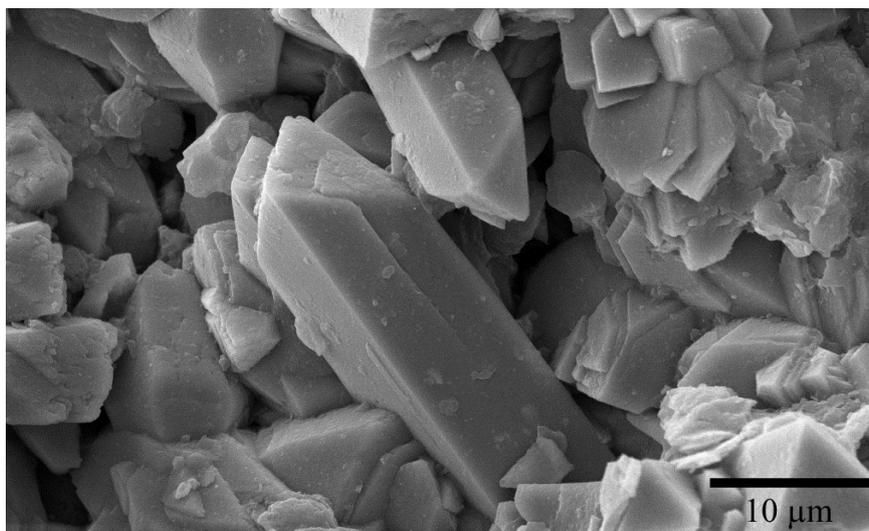


fig 2. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios) de cristales de carminita asociados con beudantita. Mina La Estrella, Pardos (Guadalajara).

paragénesis primaria muy compleja, cuya alteración ha dado lugar a múltiples minerales secundarios. La carminita aparece como agregados de microcristales sobre cuarzo, asociada generalmente a costras formadas por microcristales de segnitita y a philipsbornita  $PbAl_3(AsO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ , y a veces también a mimetita.

El origen del arsénico está en la alteración de la arsenopirita, muy abundante entre los sulfuros primarios, mientras que el plomo procede probablemente de la alteración de la cosalita  $Pb_2Bi_2S_5$ , sulfosal que es bastante abundante en este yacimiento (Calvo, 2003).

#### Mina La Estrella, Pardos (Guadalajara)

La mina La Estrella se encuentra a unos 3,4 km al SW de Pardos (Guadalajara) ( $40^{\circ}55'32''N$ ,  $1^{\circ}57'6''W$ ), y se ha explotado básicamente para obtener minerales de cobre en época relativamente reciente, y en época antigua probablemente también para obtener plata y plomo. La carminita se ha encontrado de forma muy ocasional, como microcristales rojos, asociada directamente con beudantita (Fig.2).

En este yacimiento, el arsénico de los minerales secundarios procede de la alteración de tetraedrita arsenical, y ha dado lugar fundamentalmente a arseniatos de cobre, aunque también se encuentra como mimetita. El plomo procede de la galena, que es el principal mineral primario en muchas zonas de la mineralización.

#### Cerro de las Cogullas, Losacio (Zamora)

En el Cerro de las Cogullas, a 1,5 km al NE de Losacio ( $41^{\circ}43'14''N$ ,  $6^{\circ}1'25''W$ ), se encuentra una mineralización en la que extrajeron minerales de plomo y antimonio en los siglos XIX y XX. En este yacimiento, la segnitita (Fig. 3) acompaña a una carminita más tardía (ésta en forma de abanicos de microcristales primáticos). No está claro cual pudo ser el mineral origen del arsénico, pero probablemente se trata de arsenopirita, que se encuentra presente solamente como indicios.

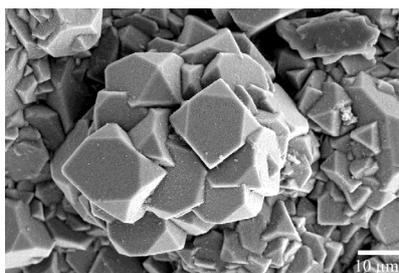


fig 3. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios) de cristales de segnitita. Cerro de las Cogullas, Losacio (Zamora).

#### CONCLUSIONES

La especiación del arsénico y el plomo es un factor importante en la posible contaminación debida a escombreras mineras y a mineralizaciones alteradas "in situ" (Foster et al., 1998). Los yacimientos descritos presentan paragénesis de minerales secundarios mucho más complejas que las habituales de escorodita y óxidos de hierro, y es posible que éstas se encuentren también en otras

localidades de España no estudiadas. Las diferencias en el origen del arsénico y plomo (solamente en uno de los casos se trata, probablemente, de la asociación clásica de arsenopirita y galena) indican que en estos casos, al contrario que en otros como en la formación preferente de escorodita o farmacosiderita, el mineral primario no es decisivo en el control de la formación de los productos finales. La formación de especies de arsénico y plomo del supergrupo de la alunita es especialmente favorable de cara a la inmovilización (inertización) natural de estos elementos ya que se trata de fases de muy alta estabilidad en medios supergénicos (Viñals et al., 2010; Sunyer and Viñals, 2011).

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo, para el que se han utilizado los medios de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona, ha sido financiado en parte por el Museo Histórico-Minero D. Felipe de Borbón y Grecia de la Escuela de Ingenieros de Minas de Madrid.

#### REFERENCIAS

- Alcobé, X., Bassas, J., Tarruella, I., Roca, A., Viñals, J. (2001): Structural Characterization of Beudantite-type phases by Rietveld Refinement. *Materials Science Forum*, **378**, 671-676.
- Birch, W.D., Pring, A., Gatehouse, B.M. (1992): Segnitite,  $PbFe_3(AsO_4)_2(OH)_6$ , a new mineral in the lusungite group from Broken Hill, New South Wales, Australia. *Amer. Min.*, **77**, 656-659.
- Calvo, M. (2003): *Minerales y Minas de España. V. II, Sulfuros y Sulfosales*. Museo de Ciencias Naturales de Álava, Vitoria. 705 p.
- Foster, A.I., Brown Jr, G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A. (1998): Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Amer. Min.*, **83**, 553-568.
- Pring, A., McBriar, E.M., Birch, W.D. (1989): Mawbyite, a new arsenate of lead and iron related to tsumcorite and carminite, from Broken Hill, New South Wales. *Amer. Min.*, **74**, 1377-1381.
- Sandberger, F. (1850): Carminspath, ein neues mineral aus der ordnung der arseniat., *Ann. Physik Chem.*, **80**, 391-392.
- Sunyer, A., Viñals, J., (2011): Arsenate substitution in natroalunite: A potential medium for arsenic immobilization. Part 2: cell parameters and stability tests. *Hydrometallurgy*, **109**, 106-115.
- Viñals, J., Sunyer, A., Torres, E. (2010): Arsenic Inertization from Copper Pyrometallurgy through phases of the alunite supergroup. *World of Metallurgy-Erzmetall*, **63**, 301-310.