

Caracterización y Origen del Sulfato Eslavikita de la Mina Pastora, Aliseda (Cáceres)

/ ÁNGEL CRESPO (1), CARLOS PIMENTEL (1,2), PATRICIA PEDRAZ (3), CARLOS M. PINA (1,2*)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

(2) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais, 2. 28040, Madrid.

(3) Instituto Madrileño de Estudios Avanzados, IMDEA Nanociencia, Calle Faraday 9. 28049, Madrid.

INTRODUCCIÓN

La eslavikita es un sulfato hidratado de hierro y magnesio formado a partir de la oxidación de pirritas en rocas que también contienen magnesio. La estructura y composición de este sulfato ha estado rodeada de una gran controversia y a lo largo de las últimas décadas han sido varias las fórmulas propuestas para este mineral: $(\text{Na,K})_2\text{Fe}_{10}(\text{SO}_4)_{13}(\text{OH})_6 \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ (Jirkovský y Ulrich, 1926), $\text{Fe}(\text{SO}_4, \text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Rost, 1941), $\text{MgFe}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Gordon, 1941) y $\text{NaMg}_2\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_8 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (Süsse, 1975). En un reciente estudio de la eslavikita de Wiesciszowice, suroeste de Polonia, Parafiniuk et al. (2010) propusieron una nueva fórmula: $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$. Por lo que a este estudio se refiere, la identificación de eslavikita en la mina Pastora constituiría la primera mención en la Península Ibérica de esta especie mineral.

CONTEXTO GEOLÓGICO

La mina Pastora está situada en Aliseda, Cáceres, España. Se trata de una zona minera abandonada en la que goethita y hematites fueron los principales minerales explotados, aunque también se explotó pirita como mineral accesorio. Geológicamente, la mina está situada al noroeste de la zona de falla Badajoz-Córdoba, cerca del borde meridional de la Zona Centroibérica del Macizo Hespérico (Juliver et al., 1974). La Orogenia Varisca fue la principal responsable de la actual estructura de esta zona de amplias antiformas ocupadas por materiales del Neoproterozoico (el denominado Complejo Esquisto Grauváquico), y por estrechos sinclinales que muestran una secuencia casi completa del Paleozoico, parcialmente enterrado por depósitos del Neógeno y Cuaternario (Soldevila, 1991).

LA ESLAVIKITA DE LA MINA PASTORA

La eslavikita se presenta en la mina Pastora en forma de costras y eflorescencias sobre las paredes meteorizadas de la mina en asociación con otros sulfatos secundarios en cantidades variables (Crespo, 2015). La eslavikita se ha encontrado en dos sitios con condiciones ambientales muy diferentes. Mientras que el sitio 1 está más protegido de los cambios climáticos y los sulfatos formados son más persistentes a lo largo del tiempo, el sitio 2 está más expuesto y, como consecuencia, los sulfatos pueden disolverse y precipitar repetidamente. Las asociaciones de sulfatos identificadas son bastante diferentes en ambos sitios: en el sitio 1 la eslavikita es predominante y está asociada con pequeñas cantidades de tschermigita, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. En cambio, en el sitio 2, la eslavikita aparece junto con fibroferrita, $\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que es el sulfato predominante, y con pequeñas cantidades de alunógeno, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. La caracterización de la eslavikita se llevó a cabo con muestras recogidas en el sitio 1 dado que estas presentan una mayor pureza.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de eslavikita recogidas en el sitio 1 fueron guardadas en bolsas de plástico con cierre hermético y almacenadas a temperatura ambiente. Partes alícuotas de las muestras fueron molidas y tamizadas a tamaños inferiores a $53 \mu\text{m}$ y analizadas mediante difracción de rayos X con un difractómetro Siemens D-500 con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$. Las fases minerales presentes en las muestras fueron identificadas por comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos PDF2 usando el software X Powder. Un cierto número de muestras fueron también examinadas mediante microscopía electrónica de barrido

(SEM, JEOL JSM 6400-40 kV) y con un sistema de Análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).

La composición mineral fue determinada mediante microsonda electrónica (EPMA), empleando el equipo JEOL Superprobe JXA-8900M del Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Además, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de las muestras con una termobalanza Q-500 (TA Instruments), utilizando una muestra con un peso inicial de aproximadamente 2 mg. Previamente al análisis termogravimétrico, las muestras fueron lavadas con agua desionizada para eliminar en lo posible el sulfato tschermigita, mucho más soluble que la eslavikita, y filtradas para eliminar las impurezas. La rampa de temperatura se fijó de 50 a 1000°C en una atmósfera de nitrógeno y con incrementos de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Antes de la rampa se realizó una isoterma durante 1 min a 50°C con objeto de estabilizar la temperatura. Dado que las muestras son altamente higroscópicas, fueron sometidas durante la noche anterior a un tratamiento de secado en el vacío (~ 1 mbar) en un horno (VT6130 M, Thermo Fisher Scientific) a 80°C .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La eslavikita es fácilmente identificada a partir de las muestras recogidas en el sitio 1, tanto por los análisis DRX, como en las imágenes SEM obtenidas, y los análisis EDX realizados.

En la Figura 1 se muestra una imagen SEM de los agregados de cristales de eslavikita del sitio 1. Los cristales individuales tienen hábito tabular y tamaños comprendidos entre 10 y $30 \mu\text{m}$. La morfología cristalina de la eslavikita está definida por una combinación del pinacoide $\{00.1\}$ y de las bipirámides trigonales $\{10.1\}$ y $\{01.2\}$.

palabras clave: Meteorización Ácida, Asociación de Sulfatos, Fibroferrita, Tschermigita.

key words: Acid Weathering, Sulfate Mineral Assamblage, Fibroferrite, Tschermigite.

En los difractogramas se observa una amplia coincidencia entre los picos de las muestras y los correspondientes al archivo PDF número 20-0679 (eslavikita). Además, en los difractogramas se observan otra serie de picos con intensidades bajas que corresponden a la fase minoritaria tschermigita.

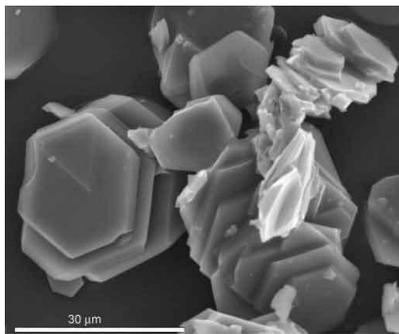


fig 1. Imagen SEM de un grupo de cristales de eslavikita mostrando su hábito tabular típico.

Se analizaron diez muestras de eslavikita mediante EPMA. En todas ellas solo se observó la presencia de hierro, magnesio y azufre por encima del nivel de detección del equipo utilizado (~2%). Es interesante hacer notar el hecho de que no se haya detectado sodio en ninguna de las diez muestras analizadas (o está por debajo del nivel de detección), lo que inmediatamente nos permite descartar las fórmulas químicas propuestas por Jirkovský y Ulrich (1926) y Süsse (1975). En la Tabla 1 se muestran cinco análisis, una vez descartados los correspondientes a los valores mínimos y máximos de Mg, Fe y S. Las relaciones Fe:Mg, S:Mg, y S:Fe, calculadas a partir de los valores medios de los cinco análisis considerados, son 2.44, 3.76 y 1.54, respectivamente. Con el fin de determinar el contenido en agua de la eslavikita de la mina Pastora se han realizado una serie de análisis termogravimétricos de muestras que fueron previamente lavadas y cuyo contenido en eslavikita, determinado a partir de los difractogramas, superaba el 97 % del material cristalino total.

La información facilitada por los análisis de microsonda y por las curvas de TG y DTG ha permitido calcular la fórmula química para la eslavikita de la mina Pastora. A partir de las relaciones Fe:Mg, S:Mg y S:Fe listadas en la Tabla 1 se han calculado dos aproximaciones estequiométricas: $Mg_4Fe_{10}(SO_4)_{15}$ y $Mg_5Fe_{12}(SO_4)_{18}$. Sin embargo, teniendo en cuenta la posterior asignación de moléculas de agua y grupos OH- a partir de las pérdidas de peso medidas durante el análisis termogravimétrico, la primera fórmula parece la más plausible. Considerando que el peso

| Element* | Spec-1 | Spec-2 | Spec-3 | Spec-4 | Spec-5 | Average | Fe:Mg | S:Mg | S:Fe |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|------|------|
| Mg | 6.63 | 6.82 | 6.51 | 6.93 | 7.03 | 6.78 | | | |
| Fe | 16.50 | 16.87 | 16.95 | 16.16 | 16.45 | 16.58 | 2.44 | | |
| S | 25.63 | 25.44 | 25.52 | 25.64 | 25.51 | 25.54 | | 3.76 | 1.54 |

Tabla 1. EPMA de eslavikita de la mina Pastora (sitio 1).

molecular de la fórmula $Mg_4Fe_{10}(SO_4)_{15}$ es 2096.50 g/mol y el peso perdido, por un lado debido a las moléculas de agua (9.71 wt%) y por otro a los grupos OH- (5.63 wt%), proponemos la siguiente fórmula para el mineral eslavikita: $Mg_4Fe_{10}(SO_4)_{15}(OH)_8 \cdot 13(H_2O)$.

El hallazgo de eslavikita en la mina Pastora reafirma el origen de este sulfato como el resultado de complejos procesos de meteorización y cristalización a partir de rocas portadoras de piritita. Siguiendo la reciente idea de Hazen y colaboradores (Hazen et al., 2015), la eslavikita puede ser considerada como un mineral raro con una "zona de habitabilidad" bastante limitada, pues solo aparece en condiciones de cercanía a la superficie y a partir de la meteorización ácida de rocas, derivada de una alteración previa de sulfuros. Curiosamente, la eslavikita no sólo se forma en un ambiente muy restringido sino que también parece adaptarse de alguna manera a ciertos nichos mineralógicos donde otras sales análogas (p. ej. tschermigita) no son capaces de permanecer durante mucho tiempo debido a cambios en las condiciones externas. En el caso de la eslavikita, proponemos que su abundancia en algunos sitios de la mina Pastora se debe principalmente al efecto combinado de su solubilidad relativamente baja y de los ciclos de tiempo húmedo y seco, que conducen a la total o parcial eliminación de otros minerales "competidores" con el tiempo.

CONCLUSIONES

- 1.- En este trabajo se ha presentado la caracterización del sulfato eslavikita encontrado en la mina Pastora, Aliseda (Cáceres), el cual aparece en forma de agregados de cristales tabulares de tamaño micrométrico junto a cantidades variables de otros sulfatos secundarios (p.ej. alunógeno, fibroferrita y tschermigita). Los análisis químicos y termogravimétricos de las muestras han permitido calcular la siguiente fórmula para la eslavikita de la mina Pastora: $Mg_4Fe_{10}(SO_4)_{15}(OH)_8 \cdot 13(H_2O)$.
- 2.- El estudio aquí presentado indica que el enriquecimiento y distribución de la eslavikita (y otros minerales similares) dentro de la mina Pastora es determinado en parte por la interacción entre un factor interno (solubilidad) y un

factor externo (condiciones climáticas locales). Esto sugiere que el concepto de habitabilidad mineralógica y las zonas habitables propuestas por Hazen et al. (2015) no son solo aplicables a un nivel planetario, sino también a microambientes tales como los encontrados en gossans y minas abandonadas.

AGRADECIMIENTOS

Los difractogramas fueron obtenidos por Belén Soutullo del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM). Los análisis de microsonda fueron realizados por Alfredo Fernández Larios y las imágenes SEM por Ana Vicente Montaña en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica.

REFERENCIAS

- Crespo, A., (2015): *La mina Pastora, Aliseda (Cáceres) como exponente del patrimonio geológico-minero de Extremadura*. Master Thesis, Univ. Complutense de Madrid, Spain.
- Gordon, S. (1941): *Slavikite, butlerite, and parabutlerite from Argentina*. *Notulae Naturae of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia*, **89**, 8 p.
- Hazen, R.M., Grew, E.S., Downs, R.T., Golden, J., Hystad, G. (2015): *Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets*. *Can. Mineral.*, **53**, 295-324. DOI:10.3749/canmin.1400086.
- Jirkovský, R., & Ulrich, F. (1926): *Slavikite, nouveau mineral*. *Věstník Státní Geologického Ústavu Československé Republiky* **2**, 348-351.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Nabais Conde, L.E. (1974): *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares 1:1.000.000*, 113 p. IGME, Madrid.
- Parafiniuk, J., Dobrzycki, Ł., Woźniak, K. (2010): *Slavikite-Revision of chemical composition and crystal structure*. *Am. Mineral.*, **95**, 11-18.
- Rost, R. (1941): *Die chemische Zusammensetzung des slavikits*. *Mitteilungen der Tschechischen Akademie der Wissenschaften*, 1-6.
- Soldevila i Batolí, J. (1991): *Estudio geológico-estructural de los materiales precámbricos y paleozoicos entre la Sierra de San Pedro y la Depresión del Guadiana (provincias de Cáceres y Badajoz). Sector límite entre las zonas Centroibérica y Ossa-Morena*. Ph. D. Thesis, Univ. Autònoma de Barcelona, Barcelona, 262 p.
- Süsse, P. (1975): *Struktur und Kristallchemie des Slavikits, $NaMg_2Fe_3(SO_4)_7(OH)_8 \cdot 33H_2O$* . *Neues Jahrb. Mineral. Monat.*, 27-40.