

DESCUBRIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN CRISTALOQUÍMICA DE SULFOSALES DE Cs-Hg-Ag EN LA MINERALIZACIÓN DE Hg-As-Sb-(Au) DE PEDROSA DEL REY (LEÓN)

A. PANIAGUA ⁽¹⁾, B. GARCÍA ⁽¹⁾, X. LLOVET ⁽²⁾, I. SUBÍAS ⁽¹⁾, I. FANLO ⁽¹⁾ Y E. MATEO ⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza, c/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza*

⁽²⁾ *Servicios Científico-Técnicos. Universidad de Barcelona, c/ Josep Samitier, 1-5, 08028 Barcelona*

INTRODUCCIÓN

El Cesio en la Naturaleza presenta dos rasgos distintivos primarios: es el más escaso de los cinco metales alcalinos naturales, y es extraordinariamente litófilo. En consecuencia, la presencia del Cs en compuestos sulfurados es muy improbable, y, hasta la fecha, solo se conocen dos sulfuros que contengan Cs como elemento mayor: la pautovita, CsFe₂S₃ (Pekov et al. 2005), encontrada recientemente en la pegmatita peralcalina de Palitra, dentro del complejo alcalino de Lovezevo, en la Península del Kola (Rusia), y la galkhaita, (Cs,Tl)(Hg,Cu,Zn)₆(As,Sb)₄S₁₂, una rara sulfosal presente en yacimientos hidrotermales de Hg-Au y Sb-Hg: en las minas Gal-Khaya y Khaidarkan, Siberia (Rusia), en las minas Carlin y Getchell, Nevada (USA), y en la mina Hemlo, Ontario (Canadá) (Gruzdev et al. 1972, Chen y Szymanski 1981, 1982).

En el norte de la provincia de León, a lo largo de la Falla de León, en la Rama Sur de la Zona Cantábrica, aparece una sucesión de yacimientos hidrotermales con anomalías de Cu, Ni, Co, As, Sb, Hg, Au y U. La distribución de estos elementos muestra un predominio de las anomalías de Cu, Ni, Co y U hacia el Oeste, mientras que el Hg y el Sb se incrementan hacia el Este, y el As y el Au están presentes en concentraciones económicas o subeconómicas en los yacimientos principales del área. Los indicios y yacimientos más ricos en Hg presentan notables similitudes con los yacimientos de Hg-Au de Nevada (tipo Carlin) y Siberia (tipo Altai-Sayan) (Loredo et al. 1988, Paniagua 1993, 1998, Paniagua et al. 1991, 1996, 2001 b), si bien se distinguen de ellos, entre otras cosas, por la ausencia de Tl y la presencia accesoria de Cu, Ni y Co en su geoquímica (Paniagua 1993, 1998, Paniagua et al. 1991, 1996, 2001 a, b).

El yacimiento de Pedrosa del Rey está constituido por una mineralización de As-Sb-(Au) encajada en diques ígneos emplazados en la intersección entre la Falla de León y la Falla de Ventaniella, y una mineralización de Hg-Sb-(As) encajada en brechas hidrotermales dentro de un olistolito de caliza de edad Namuriense. La mena en la mina de mercurio está constituida por cinabrio dominante, con pirita, arsenopirita, rejalgar, estibina y metacinabrio accesorios, y ocasionalmente aparecen oropimente, getchellita, livingstonita, esfalerita mercurífera, coloradoita, polhemusita, fases de la serie aktashita-gruzdevita, gersdorffita y bravoita, rutilo, anatasa y grafitoides, además de las sulfosales descritas en este trabajo, en una ganga de cuarzo, calcita, dolomita, pirofilita, illita y dickita. En la mina de antimonio, la

mineralización está formada por pirita y arsenopirita (auríferas, y localmente niquelíferas), estibina, y ocasionalmente aparecen sulfosales de Pb-As-Sb, Pb-Cu-Sb, berthierita, jamesonita-benavidesita, esfalerita, rutilo, anatasa, grafitoides y oro nativo, en ganga de cuarzo, dolomita-calcita, clorita (clinocloro-chamosita y sudoita), talco, anfíboles cálcicos, moscovita-illita, y localmente albita y adularia (Loredo et al. 1988, Paniagua 1993, 1998, Paniagua et al. 1990, 1991, 1996, 2001 a, b).

LAS SULFOSALES DE Cs EN PEDROSA DEL REY: MODO DE APARICIÓN Y CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS.

Las sulfosales de Cs descritas en este trabajo aparecen asociadas a estibina, rejalgar, getchellita, escasa esfalerita, coloradoita y oropimente, en ganga de cuarzo, carbonatos, illita y materia carbonosa, cementando brechas de cuarzo microcristalino con pirita (en ocasiones framboidal), arsenopirita, rutilo, y esfalerita, en dos muestras procedentes de venillas accesorias en la zona NE de la mineralización de Hg, la más próxima a la mineralización de As-Sb. Las sulfosales están constituidas por escasos cristales idiomorfos a hipidiomorfos, generalmente de dimensiones inferiores a 100 µm, que bajo el microscopio de polarización por reflexión aparecen con un color gris, con un matiz ligeramente más pardo en las zonas externas del cristal, reflectividad moderada, próxima a la de la getchellita, ópticamente isótropos y con escasas reflexiones internas de color rojo claro a amarillento. Los límites entre las dos fases principales y el zonado composicional de la segunda (figura 1, A y B) son prácticamente irreconocibles al microscopio óptico, siendo únicamente discernibles con un detector de electrones retrodispersados en el SEM o el EPMA. Mediante microscopía electrónica se reconoce una fase precoz, presente solamente en el núcleo de algunos granos, homogénea, sobrecrecida por una segunda fase, que ocasionalmente rellena fracturas en la primera fase. Esta segunda fase presenta zonado concéntrico oscilatorio, y morfología externa que sugiere secciones de cristales cubooctaédricos o pentadodecaédricos.

DATOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de las sulfosales de Cs se ha estudiado mediante EPMA. Las condiciones analíticas se ajustaron a 20 kV, 6nA y 5 mm de diámetro de haz para minimizar los problemas analíticos derivados de la ines-

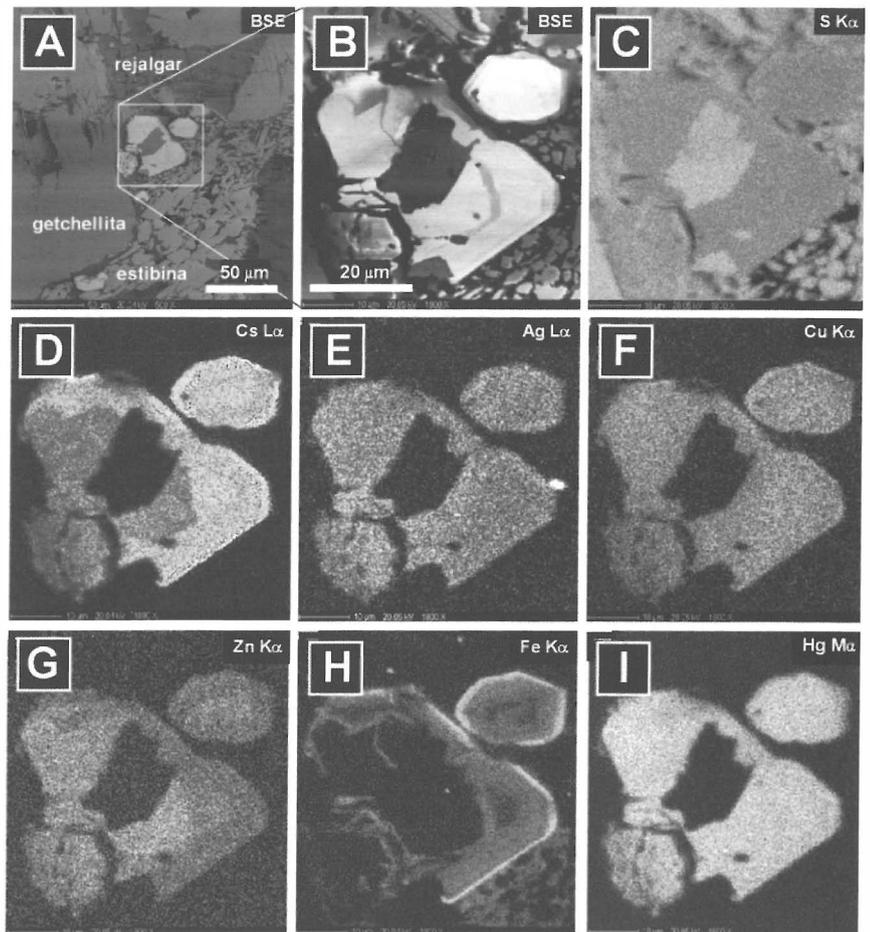
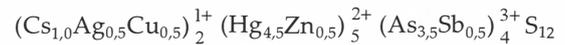


Figura 1: Imágenes de distribución composicional (Elemento y línea característica en la esquina superior izquierda de cada imagen; BSE: electrones retrodispersados).

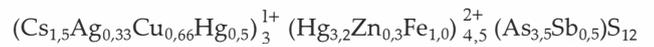
tabilidad de Cs y Hg bajo el haz de electrones. Los resultados se muestran en la *Tabla 1*, mientras que en la *figura 1* se muestra la distribución espacial de los elementos más significativos, y se aprecian las dos fases estudiadas: la fase 1, interna, rica en Zn y pobre en Fe, y la fase 2, externa y zonada, rica en Fe.

Las sulfosales estudiadas responden a la fórmula ideal $M_x^{1+}M_{9-2x}^{2+}M_{2+x}^{3+}S_{12}$, donde $1,5 < x < 5$, y $M^{1+} = Cs, Ag, Cu$, mientras que $M^{2+} = Hg, Cu, Zn, Fe$, y $M^{3+} = As, Sb$.

La composición química sugiere dos fases bien diferenciadas. La primera fase, la más precoz, es la más pobre en Cs, y corresponde a la siguiente fórmula promedio:



mientras que la fase 2, posterior, es más rica en Cs y Fe, más variable composicionalmente, y responde a la siguiente fórmula promedio:



Los resultados muestran además que el incremento de Cs está fuertemente ligado a la entrada de Fe en la red cristalina. También se aprecia una correlación positiva entre Ag y Cu, y negativa entre el incremento de Hg y la ocupación de las posiciones catiónicas monovalentes y trivalentes (esta segunda menos pronunciada).

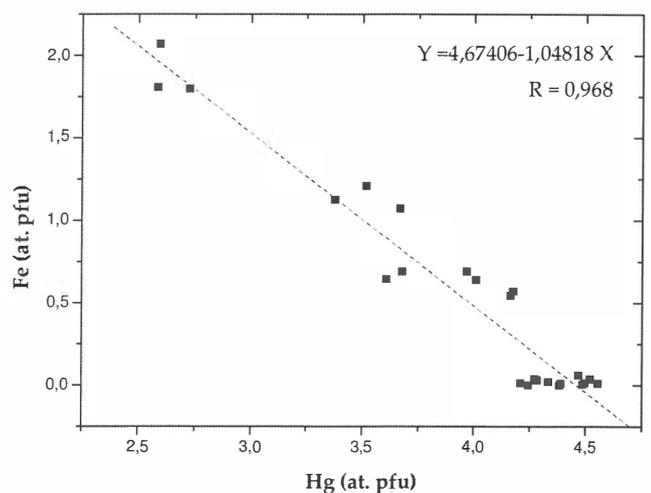
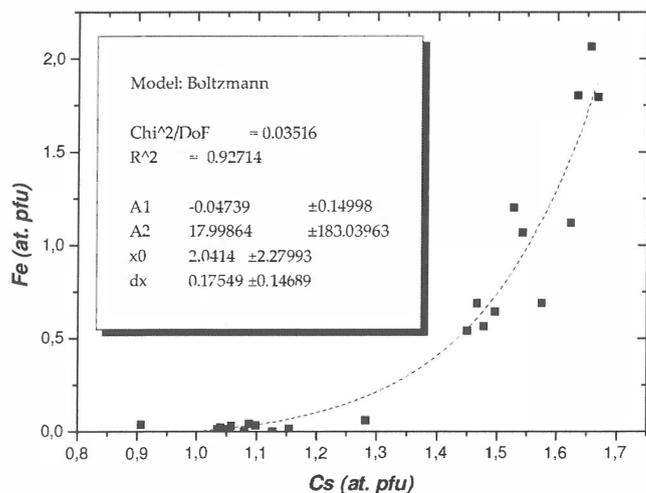


Figura 2: Correlaciones entre Cs, Hg y Fe. Se observa el incremento creciente de Fe con el Cs y su decrecimiento lineal con el Hg.

	Cs wt%	Ag wt%	Hg wt%	Cu wt%	Zn wt%	Fe wt%	As wt%	Sb wt%	S wt%	Suma
SULFOSAL 2 - rica en Fe	10,00	2,21	44,06	2,01	0,93	1,94	14,48	2,87	21,07	99,57
	11,46	2,25	41,08	2,18	0,90	3,33	15,12	2,68	21,49	100,49
	12,03	2,56	37,79	2,24	0,95	3,49	15,92	3,03	21,44	99,45
	11,56	2,09	40,14	2,32	1,06	3,83	15,62	2,65	21,89	101,16
	12,81	2,13	30,59	2,79	1,17	5,94	17,67	3,35	22,69	99,14
	12,92	1,73	30,51	2,74	1,08	6,77	18,28	3,70	22,57	100,30
	12,95	1,91	31,91	2,65	1,26	5,85	16,36	3,44	22,47	98,80
	10,87	2,12	44,42	2,14	0,86	2,14	14,93	2,85	21,47	101,80
	10,50	2,01	45,50	2,73	1,01	1,64	14,54	2,90	20,96	101,79
	10,59	2,04	45,17	2,33	0,94	1,70	15,25	2,97	20,75	101,74
	11,27	1,76	41,01	2,96	1,08	2,03	14,97	3,06	21,80	99,94
	11,86	1,80	41,81	2,67	1,25	2,18	15,46	2,89	21,80	101,72
SULFOSAL 1 - sin Fe	8,08	3,22	47,46	1,58	2,04	0,10	14,46	2,81	21,28	101,03
	8,04	3,57	47,65	1,60	1,83	0,12	14,97	2,86	21,39	102,03
	7,67	3,14	46,88	1,55	2,07	0,09	14,39	2,70	20,99	99,48
	8,32	3,72	45,78	1,30	2,35	0,04	14,12	2,97	20,87	99,47
	6,53	3,53	49,13	1,33	1,65	0,11	14,45	2,61	20,85	100,19
	8,04	3,26	47,19	1,33	1,91	0,00	14,49	1,92	20,65	98,79
	7,54	3,56	48,27	1,51	2,10	0,03	14,07	3,23	21,09	101,40
	7,57	3,27	49,18	1,34	2,26	0,04	14,29	2,94	20,98	101,87
	7,90	3,02	46,83	1,64	2,28	0,00	15,33	2,81	21,17	100,98
	7,55	3,29	48,47	1,40	2,05	0,01	14,86	2,40	20,72	100,75
	9,27	2,02	48,76	2,58	1,67	0,18	13,97	2,79	20,93	102,17
	7,52	1,88	49,22	2,44	2,08	0,03	14,81	2,51	20,73	101,22
	7,42	3,96	46,66	1,95	2,28	0,06	14,23	2,40	20,65	99,61

Tabla 1. Resultados de los microanálisis efectuados sobre las sulfosales de Cs de Pedrosa del Rey.

DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se ha intentado obtener la simetría de las dos fases estudiadas a partir de los datos de difracción de rayos X por el método de polvo cristalino (radiación CuK α , monocromador de grafito, 40KV, 40mA, barrido a 1/4 ° 2 θ /min). Debido a la escasez y pequeño tamaño de los granos no se ha podido evitar la contaminación de otras fases presentes, fundamentalmente estibina, rejalgar y getchellita. Asumiendo la presencia de dos fases cúbicas probablemente isomorfas, solamente se han podido diferenciar en principio cinco dobletes irregulares a los que se han asignado índices tentativamente. Son los siguientes:

2θ	11,20	11,45	19,47	19,95	27,79	28,42	30,09	30,83	46,22	47,29
d_{hkl}	7,90	7,73	4,56	4,45	3,21	3,14	2,97	2,90	1,964	1,922
hkl	110		211		222		321		521	

No obstante asumimos estos datos con cautela, en tanto se pueda realizar una rutina experimental de alta resolución sobre muestras menos contaminadas.

PROPIEDADES FÍSICAS

Las sulfosales estudiadas son opacas, con brillo adamantino a submetálico, colores rojos anaranjado oscuro, frágiles, con fractura irregular. La dureza Vickers para la sulfosal 2 (con Fe), sobre 5 indentaciones con una carga de 20 g, presenta un rango de VHN=192-223. La dureza Mohs es ~3. La reflectancia se ha medido en aire frente a un patrón de SiC en el rango de 400-700 nm en un fotomicroscopio Zeiss.

Es destacable el hecho de que las reflectancias de las dos sulfosales son muy próximas al patrón, lo que asegura el acierto de las medidas. Las curvas, aunque próximas a la de la galkhaita, son claramente diferentes de ella y entre sí, lo que apoya la posibilidad de que se trate de hecho de fases diferentes.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Aunque estas sulfosales son parecidas en composición, estructura y propiedades a la galkhaita, se diferencian de ella en varios aspectos que son definitorios de la galkhaita como especie mineral:

- 1º. Ausencia de Tl en la composición química.
- 2º. Presencia de Ag en la composición química.
- 3º. En el caso de la segunda fase, presencia de Fe en la composición química.
- 4º. El contenido en Cs es en todo caso claramente superior al de la galkhaita (8% a 13% en peso frente a 0% a 5% en peso en la galkhaita).

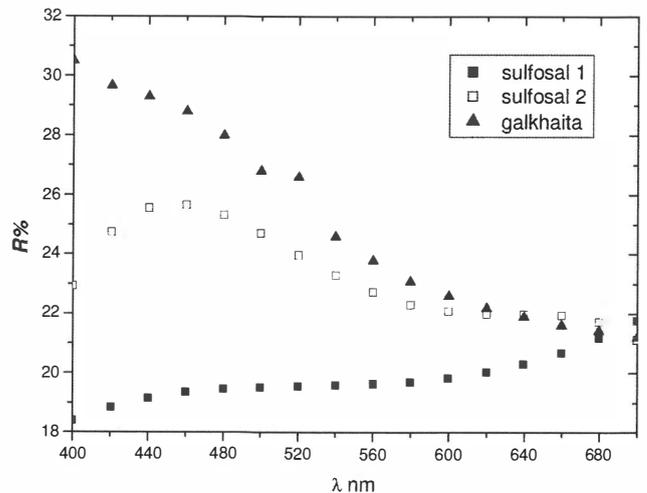


Figura 3: Curvas de reflectancia de las sulfosales estudiadas

5º. La ocupación de la posición o posiciones catiónicas monovalentes es entre 1,5 y 5 veces mayor que en la galkhaita.

Estos cinco aspectos son a juicio de los autores de este trabajo suficientemente definitorios como para considerar a las sulfosales de cesio aquí descritas como al menos una especie mineral nueva, probablemente encuadrable dentro de un mismo grupo que la galkhaita. Cabe discutir si, a la vista de los resultados, se puede considerar la presencia de dos fases distintas, diferenciadas fundamentalmente por el contenido en Fe y sus consecuencias estructurales. El conjunto de los resultados microanalíticos apunta a la presencia de dos fases composicionalmente bien diferenciadas, pero de comportamiento cristalógico similar, lo que sugiere que están relacionadas, presumiblemente como miembros de una misma serie. Las curvas de reflectancia también apuntan a esta posibilidad. Una difracción más precisa parece ser esencial para confirmar o modificar estas hipótesis.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado y realizado en el marco del Proyecto CGL2004-05055/BTE del M.E.C.

REFERENCIAS

- Chen, T.T. y J.T. Szymanski (1981). *Canadian Mineralogist*, 19, 571-581.
- Chen, T.T. y J.T. Szymanski (1982). *Canadian Mineralogist*, 20, 575-577.
- Gruzdev, V.S., Stepanov, V.I., Shumkova, N.G., Chernitsova, N.M., Yudin, R.N. y Bryzgalov, I.A. (1972). *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 205, 1194-1197 (en Ruso).
- Loredo, J.; Luque, C. y García Iglesias, J. (1988). *Bull. Mineral.*, 111, 393-400.
- Paniagua, A. (1993). Tesis Doctoral, Univ. Oviedo, 311 p. (Inedito).
- Paniagua, A. (1998). Gold showings and deposits of the paleontian zone (NW Spain). En: «Gold Exploration and Mining in NW Spain» Arias, D.; Martín-Izard, A. & Paniagua, A., Eds. Fac. Geología-Dpto. Geología. Univ. Oviedo, 112-123.
- Paniagua, A.; Loredo, J. & García-Iglesias, J. (1991). Evolution of a hydrothermal system involving As-Sb-Au, As-Pb-Sb-Au-Ag and Hg-As-Sb deposits along shear zones in the Cantabrian Mountains (Spain). XI Int. Symp. On Fluid Inclusions (ECROFI), Florencia.
- Paniagua, A.; Heredia, N. & Alonso Herrero, E. (1990). Geología económica. In: MAGNA, Hoja núm.105 (Riño) E. 1:50000, 143-157.
- Paniagua, A.; Rodríguez Pevida, L.S.; Loredo, J.; Fontboté, L. & Fenoll Hach-Alí, P. (1996). *Geogaceta*, 20 (7), 1605-1608.
- Paniagua, A.; García, B.; Fanlo, I. & Subías, N. (2001a). Mem. XVI ECROFI, Porto (Portugal), 357-360.
- Paniagua, A.; Subías, N.; Fanlo, I. & García, B. (2001b). En: *Mineral Deposits in Beginning of the 21st Century* (Piestrzynski et al., Eds.). Swets & Zeltlinger Publishers Lisse, 803-806.
- Pekov, I.V., Agakhanov, A.A., Boldyreva, M.M. y Grishin, V.G. (2005). *Canadian Mineralogist*, 43, 965-972.