



PARAGÈNESIS

2017-1

Revista de Mineralogía

Minerales de vanadio de la mina "María Magdalena" de Ulldemolins, Tarragona

Cuarzos biterminados de la mina "Ana", Berbes, Asturias

Renovación del Museu Mollfuleda de Mineralogia

Premio GMC 2015-16

Expominer 2016 - Barcelona

Mineralexpo BCN-Sants 2017

Nuevas especies minerales (octubre 2015 a junio 2016)



Grup
Mineralògic
Català

Los minerales de vanadio de la mina “María Magdalena”

Ulldemolins, el Priorat, Tarragona

Joan ROSELL • Carles RUBIO • Frederic VARELA

*Abstract: In this article we would like to outline some details concerning the history and mineralogy of these mine workings located in the vicinity of Ulldemolins. This mine was worked for fluorite and galena for more than forty years of the twentieth century. We have found very interesting mineralogy related to some vanadium species. One of them, *čechite*, could be considered the most interesting species not only regionally, but also internationally in terms of fine quality crystals and Mn-free composition. Until now all specimens described from different localities were Mn-bearing. The fluorite and accompanying mineralizations are related to hydrothermal processes.*

Keywords: Čechite, vanadinite, mottramite, fluorite, vanadium, hydrothermal, ore deposits, Catalonia, Priorat, Ulldemolins.

La villa de Ulldemolins está situada a 651 metros de altitud, en el valle del río de Montsant (conocido como río de Prades en su cabecera), entre las vertientes meridionales de la sierra de La Llena, que tiene su altura máxima en la Punta del Curull, de 1.021 m, y las septentrionales del macizo de Montsant, constituido por un potente bloque de conglomerados oligocénicos, con una extensión lineal de 17 km, que culminan en la Roca Corbatera, de 1.163 m, en el extremo SO de la Cordillera Prelitoral Catalana. Los yacimientos objeto de estudio se encuentran al norte de la población y comprenden varios trabajos mineros situados en los parajes de Lo Fangar (Els Solans) y Font del Metge.

GEOLOGÍA

En la zona estudiada encontramos series de turbiditas del Carbonífero (aprox. 320 M.a.), constituidas por pizarras con intercalaciones de areniscas de grano mediano o grueso; estos materiales fueron deformados por la orogenia herciniana, formando pliegues de dirección NO-SE. Posteriormente, el conjunto sufrió numerosas fracturas tardohercinianas de dirección NE-SO, que facilitaron la intrusión de diques porfídicos ácidos tardohercinianos. Las mismas frac-

turas fueron posteriormente reactivadas durante la orogénesis alpina. En Ulldemolins se observa una discordancia entre el basamento de rocas paleozoicas y un recubrimiento de materiales arcillosos de edad terciaria. Por debajo de esta discordancia, los materiales paleozoicos están rubefactados. En estos materiales se encaja una serie de mineralizaciones filonianas de origen hidrotermal,

ricas en fluorita, que tapizan las superficies de las fallas y de las diaclasas asociadas. La importancia de los cuerpos mineralizados depende del comportamiento mecánico de la roca encajante. Así, los filones son potentes y continuos cuando encajan en los pórfidos porque estos, al ser rígidos, dan buenas cajas filonianas; en cambio, son de dimensiones reducidas cuando encajan entre turbiditas,

Vista de Ulldemolins. Foto: Joan Rosell.



La čechita de Ulldemolins

La čechita es un raro hidroxilvanadato de plomo y hierro, del grupo adelita-descloizita, que se identificó por primera vez en Vraniče, cerca de Příbram, en la República Checa, en un depósito polimetálico de Pb-Zn-Cu-(Ag), en el plutón de la Bohemia Central (Mrázek y Táborský, 1981; Pertlik, 1989; Effenberger, 2002). La localidad tipo está compartida entre la mina Alexander y unos afloramientos en la zona próxima al filón Pošepný, ambas cercanas a Vraniče. El nombre de la especie fue otorgado en 1981, a propuesta de Zdeněk Mrázek y Zdeněk Táborský, en honor a František Čech (1929-1995). El Dr. Čech fue jefe del departamento de Mineralogía, Geoquímica y Cristalografía de la facultad de Ciencias de la Univerzita Karlova de Praga, desde 1976 hasta 1990. Sus trabajos mineralógicos y geoquímicos se centraron principalmente en el estudio de los minerales de las pegmatitas (Povondra, 1997).

La čechita checa se presenta habitualmente en agregados microcristalinos o como cristales lenticulares a prismáticos redondeados, anédricos, raramente con caras definidas. De color negro, brillo resinoso a submetálico, sin exfoliación y con fractura concoide. Aparte



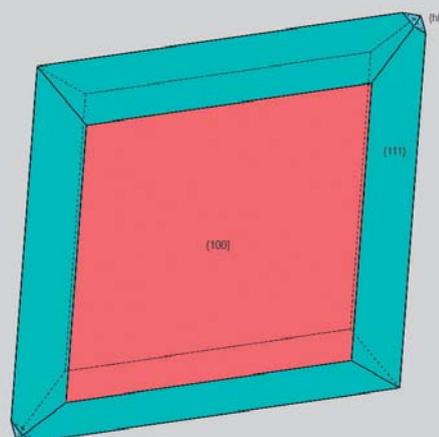
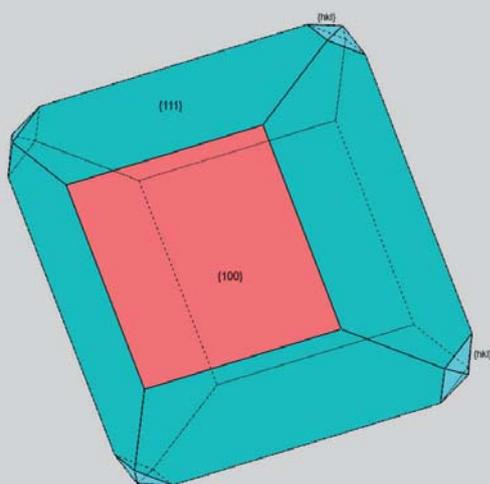
Dr. František Čech (1929-1995).

de la República Checa, se conocen sólo dos localidades: la mina Silver Coin, en Nevada, EE.UU., y una cantera abandonada de baritina en Isallo, en la Liguria, Italia, donde se encuentra asociada a calderonita. Los cristales encontrados en Ulldemolins, tal como hemos dicho, se identificaron mediante SEM-EDS, LIBS y EPMA. Su composición es $\text{PbFe}^{2+}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, sin Mn^{2+} . Decimos esto porque uno de los miembros del grupo es la pirobelenita, de fórmula $\text{PbMn}^{2+}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, análogo de Mn^{2+} de la čechita. Las implicaciones mineralógicas de los resultados de los ejemplares de Ull-



Cristal de čechita de los afloramientos del filón Pošepný, Vraniče, Rep. Checa. C.V. 0,7 mm. Col. y foto: Stephan Wolfsried.

demolins serían que los especímenes que hemos determinado en la calicata 'de l'Alzina' corresponden al término "puro" en Fe^{2+} . El mineral descrito, hasta no hace mucho tiempo, como čechita por la IMA era $\text{Pb}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{VO}_4)(\text{OH})$ pero, curiosamente, pocos meses después de consultar con otros científicos el hallazgo de Ulldemolins, la IMA redefinió la fórmula como $\text{PbFe}^{2+}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, eliminando el Mn^{2+} . Todavía podemos encontrar en algunas páginas web de consulta mineralógica la fórmula antigua. Hay que decir que los ejemplares de los pocos yacimientos donde



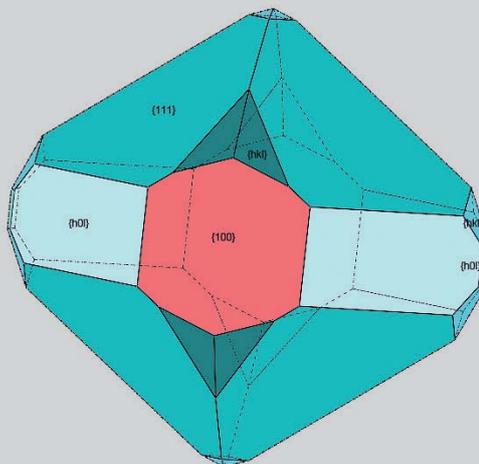
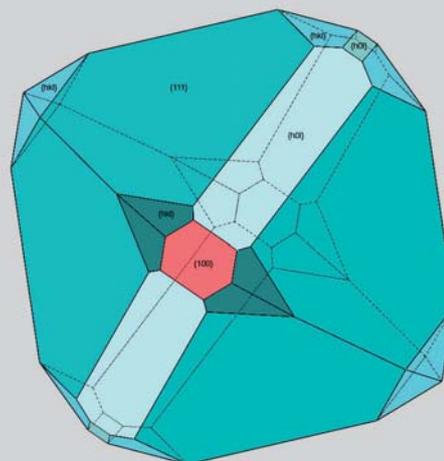
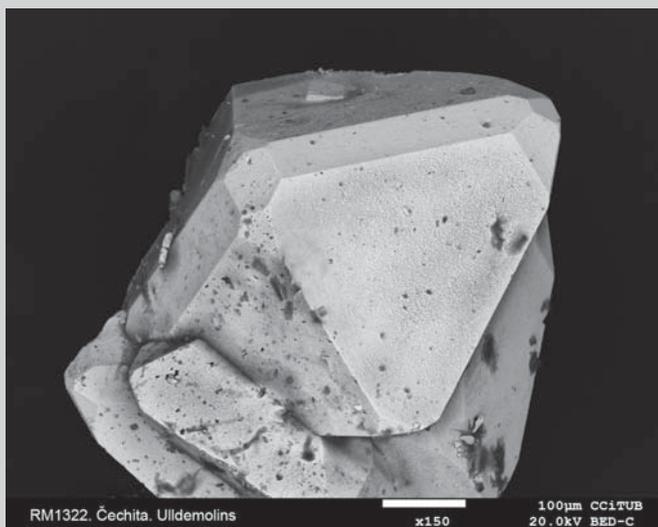
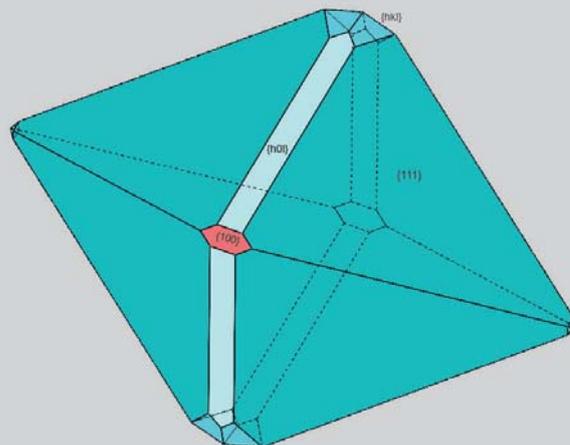
se encuentra la especie presentan contenidos de Mn^{2+} destacables.

Muy probablemente, el hecho de que la composición de los ejemplares ulldemolinenses sea "pura" (libre de Mn) favorece la formación de cristales euédricos para la espe-

cie. Podemos decir que los cristales de la mina "María Magdalena" se encuentran entre los más bien definidos a nivel mundial. Presentan una riqueza de facetas visible bajo la lupa y todavía más con el SEM.

Los cristales de čechita de Ull-

demolins siempre están asociados a la fluorita, en las fisuras, en pequeñas cavidades o bien en drusas de cristales del halogenuro. Muy raramente se acompaña de otros minerales como mottramita, galeña o vanadinita. Por la disposición



superficial de los cristales de *čechita*, se le puede asignar una formación bastante tardía respecto a los otros minerales que lo acompañan. Para confirmarlo, citar los pequeños cristales cúbicos de fluorita incluidos dentro de cristales de *čechita*.

Cristalografía

(dibujos págs. 44 y 45: Joan Rosell)

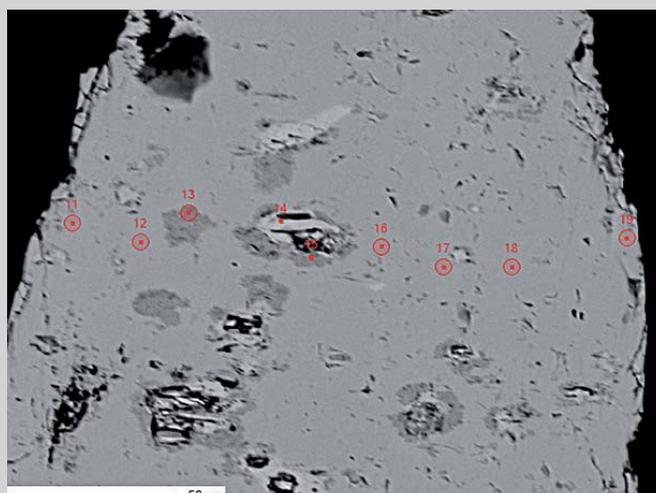
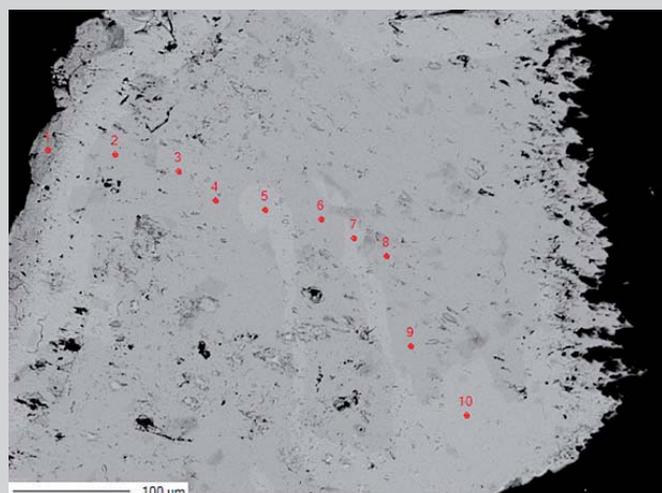
La *čechita* cristaliza en el sistema rómbico, en la clase rómbica dipiramidal, $2/m\ 2/m\ 2/m$ (en nomenclatura Hermann-Mauguin). Los cristales de Ulldemolins muestran habitualmente una dipirámide $\{111\}$ muy definida y desarrollada, truncada por las formas del pinacoide $\{100\}$, con indicios del prisma de segundo orden $\{h0l\}$ y/o

otras dipirámides $\{hkl\}$. Los cristales son ricos en caras y muestran las caras de la dipirámide $\{111\}$, dipirámides $\{hkl\}$, la del pinacoide $\{100\}$ y las de diferentes órdenes de prisma $\{h0l\}$.

Espectroscopia SEM-EDS, EPMA

A pesar de que los resultados semicuantitativos obtenidos con el FE-SEM-EDS eran más que consistentes con la *čechita*, procedimos a estudiar su composición mediante la microsonda electrónica (EPMA). Esta técnica espectroscópica emplea muestras pulidas y permite cuantificar diferentes elementos con una precisión considerable. Los elementos seleccionados fueron: As, Mn, Fe, Cu, Zn, Ca, Sb, V y

Pb. ¿Por qué estos y no otros? Los análisis de las muestras del yacimiento determinaron la posibilidad de que algunos elementos, aparte de Pb, Fe y V, estuvieran presentes: Cu, Zn y As. Los otros se escogieron porque otros análisis de muestras de otros yacimientos habían indicado su presencia, como el Mn de los ejemplares de la localidad tipo, o bien por encontrarse en otras especies del grupo. Los aparatos empleados de los Centros Científicos y Tecnológicos de la UB (CCiTUB) han sido el microscopio electrónico de barrido FESEM JEOL JSM-7100F (con detectores EDS y de electrones retrodispersados, BSE) y la microsonda JEOL JXA-8230 (con cinco espectrómetros WDS y un EDS).



Imágenes SEM de la sección de un cristal pulido de *čechita*. En rojo, los puntos del análisis EPMA. Fotos: Xavier Llobet.

Se hicieron 19 análisis de diferentes partes de dos cristales. Dado que las partes externas de algunos de los

cristales habían indicado la presencia de Cu, se hicieron lecturas en el extremo de las muestras (puntos 1,

11 y 19). En cuanto a las medidas en las partes internas de los cristales, se obtuvieron los siguientes resultados:

	As	Mn	Fe	Cu	Zn	Ca	Sb	V	Pb	O calc.	Total
% peso elem.	<LOD	<LOD	13,735	<LOD	0,094	<LOD	<LOD	13,366	54,117	18,644	99,976
% atómico	<LOD	<LOD	12,700	<LOD	0,074	<LOD	<LOD	13,548	13,548	60,173	
átomos-fórm.	-	-	0,971	-	0,006	-	-	1,000	0,997	4,480	

Elementos como el Ca, el Cu y el Mn se detectan en algunos análisis, pero en cantidades casi inapreciables, por debajo del límite de detección (Limit of Detection, LOD). En las imágenes SEM vemos unas

zonas más oscuras que han mostrado composiciones ligeramente diferenciadas de su entorno. Así tenemos que el muestreo núm. 13 presenta una composición ligeramente más rica en Fe. En el caso de

los 14 y 15 se detecta algo más de Zn. Aun así estas variaciones son coherentes con otros análisis y no afectan a la fórmula final.

El promedio de los resultados de las lecturas nos indica una fórmula

para la čechita de Ulldemolins:



En la sección pulida de la čechita observamos, gracias a los electrones retrodispersados (BSE), zonas y cavidades rodeadas con una fase más oscura. Esta fase, por las imágenes SEM, parece ser más rica en Fe y se presenta, dentro de la vacuola, como pequeñas acículas de goethita-mottramita, sobre las cuales se han desarrollado cristales de calderonita. En varios ejemplares analizados con el FE-SEM-EDS se observa la presencia de Cu, de forma muy superficial (<20 μm). En algunas imágenes SEM vemos que encima de los cristales de čechita se da la formación epigenética de otros minerales.

Uno de estos casos (RM1324) muestra unas costras criptocristalinas, el análisis de las cuales nos da una proporción con Cu > Fe (% atómico): Pb 14,42%, Cu 11,63%, Fe 5,72%, V 17,13%, bastante coherente con la mottramita, pero con Fe sustituyendo al Cu; donde (Fe+Cu) = 17,35%. O algunas, como la RM1322, indican una pequeña proporción de Zn, junto con el Cu y el Fe (% atómico): Pb 11,18%, Cu 7,29%, Fe 2,71%, Zn 1,00%, V 11,38%; dónde (Fe+Cu+Zn)=11,00%, también coherente con una posible

mottramita. Otros cristales muestran la presencia de Cu superficial, pero con Fe > Cu, como en la RM916 (% atómico): Pb 12,63%, Fe 9,71%, Cu 3,64%, V 13,64%; donde (Fe+Cu)=13,35%. Estos resultados nos indican que hay una sustitución Fe ↔ Cu debida, muy probablemente, a la circulación de fluidos mineralizantes ricos en Cu. Esta y otras particularidades de la čechita de Ulldemolins se encuentran todavía en proceso de estudio.

Espectroscopia LIBS

El análisis LIBS en la región UV, empleando un láser de pulsos Kidgre Nd:YAG de 1064 nm con un detector Ocean Optics USB200(UV), revela la presencia de 3 metales: vanadio, hierro y plomo. No se observan líneas correspondientes a otros metales en esta región y en particular no se detecta manganeso, sin descartar que pueda haber en una pequeña proporción. No se ha explorado la región VIS-IR para detectar posibles metales alcalinos y/o hidrógeno. La comparación del espectro LIBS de la muestra con el de la mottramita (muestra de las minas de Cerro Gordo, Almería, cedida por José F. Castro, confirmada con espectrometría Raman) indica una relación similar entre las líneas espectrales de V y Cu en ambos minerales, lo

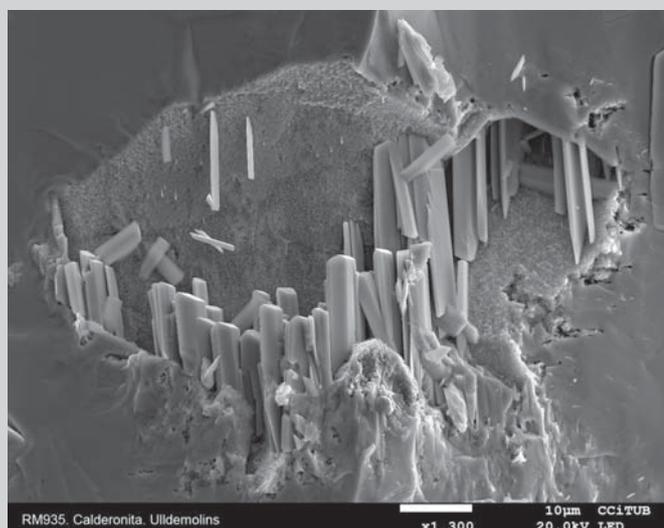
que parece indicar la misma relación atómica V:Pb, que es 1:1. Con esto las posibilidades se limitan a calderonita y čechita. El aspecto de la muestra apunta a čechita. Con un imán se ha comprobado que la muestra tiene un paramagnetismo débil pero es difícil de decir si corresponde a Fe²⁺ o Fe³⁺, puesto que el mineral tiene en algunos lugares una pátina de óxido que puede enmascarar el comportamiento del Fe²⁺ (com. pers. Adolf Cortel).

Espectroscopia Raman

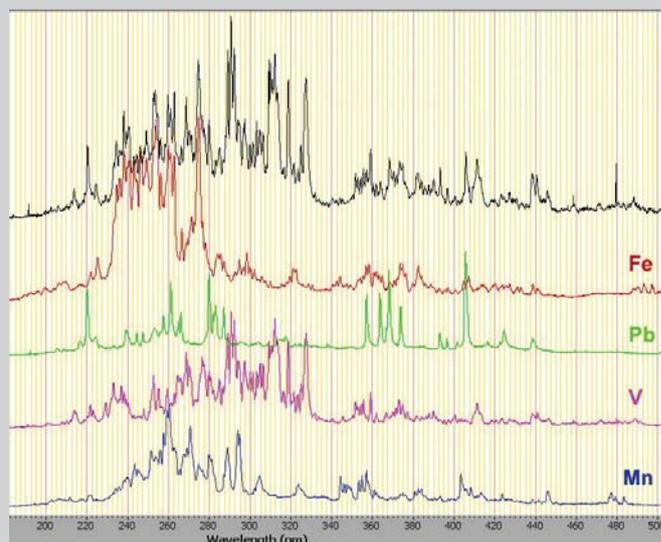
A fin y efecto de caracterizar de forma más completa este vanadato, procedimos a realizar estudios mediante la espectroscopia Raman. Los trabajos se hicieron en el micro-Raman de los Centros Científicos i Tecnológicos de la UB (CCiTUB). El aparato es un espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon LabRam HR800, acoplado a un microscopio óptico Olympus BXFM, con un detector CCD enfriado a -70°C y una rejilla de difracción de 600 líneas/mm. La línea láser empleada fue la roja de 532 nm con una potencia de 2,5 mW (50%) y un objetivo de 50x. Los espectros se calibraron con una pastilla de silicio a 520,5 cm⁻¹.

El intervalo estudiado fue entre los 100 y los 1.700 cm⁻¹ porque las bandas generadas por los

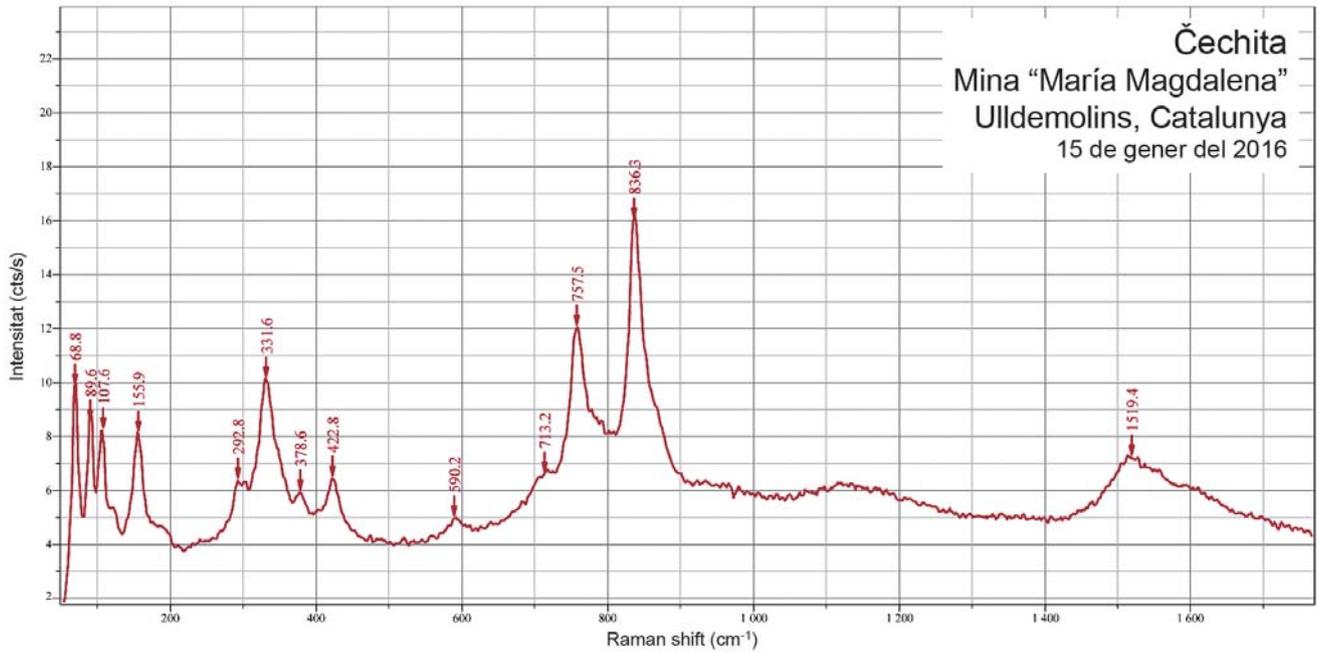
Imagen SEM de una vacuola dentro de un cristal de čechita, donde se observan cristales de calderonita. Foto: Joan Rosell.



Espectro LIBS de una muestra de čechita de Ulldemolins. Fuente: cortesía de Adolf Cortel.



Čechita
Mina "María Magdalena"
Ulldemolins, Catalunya
15 de gener del 2016



Espectro Raman de una čechita de Ulldemolins. Fuente: cortesía del Dr. Tariq Jawhari (CCiU-UB).

modos vibracionales internos de los tetraedros VO_4 y los modos externos se encuentran en este rango del espectro. Las bandas entre 700-1.000 cm^{-1} se asignan a los modos de tensión simétrica y asimétrica de los grupos $(VO_4)^3-$, mientras que por debajo de los 600 cm^{-1} se relacionan con modos de flexión del tetraedro, parcialmente sobrepuestos por varios modos externos. Las bandas observadas son: 836 (mI), 757(I), 713(s), 590(s), 422 (i), 378(s), 331(I), 292 (s), 156(i), 107(i), 90(i) y 67(i) cm^{-1} .

La banda más intensa se puede asignar a la tensión simétrica ν_1 del VO_4 , y se encuentra en 836 cm^{-1} (pirobelonita 854 cm^{-1} , descloizita 844 cm^{-1} , mottramita 814

cm^{-1}). La tensión asimétrica ν_3 del VO_4 se encuentra a 757 cm^{-1} (pirobelonita 753 cm^{-1} , descloizita 777 cm^{-1} , mottramita 766 y 781 cm^{-1}).

La región del espectro Raman entre los 100 y los 600 cm^{-1} , tal como hemos dicho, incluye modos de flexión ν_2 del vanadato y vibracionales ν_4 . La banda más intensa en esta zona se encuentra en 332 cm^{-1} y se puede asociar, conjuntamente con la 422 cm^{-1} , al modo de flexión ν_2 (pirobelonita 331 y 424 cm^{-1} ; descloizita 339 y 433 cm^{-1}). Otras bandas en esta región, a 378 y 292 cm^{-1} , se pueden asignar al modo vibracional ν_4 . Por debajo de 200 cm^{-1} observamos estrechas bandas correspondientes a enlaces M-O y vibraciones de la red cristalina.

Cómo podemos ver, los valores se correlacionan bastante bien con las bandas Raman aportadas por otros vanadatos como la pirobelonita, la descloizita o la mottramita (RRUFF; Frost et al., 2001; Martens et al., 2003). Cuando se trabaja con potencias del láser superiores (5 mW) se dan importantes efectos de amorfización en la muestra, apareciendo una ancha banda (de unos 150 cm^{-1}) con un máximo a 855 cm^{-1} y bandas solapadas a 796 y 750 cm^{-1} .



Grup de treball
d'Ulldemolins

Modos vibracionales del tetraedro. Dibujo: Joan Rosell.

