

**REVISTA
DE LA
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
TOMO LXXIX**

REVISTA
DE LA
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
DE
MADRID

TOMO LXXIX
CUADERNO TERCERO
FISICA Y QUIMICA



MADRID
DOMICILIO DE LA ACADEMIA
VALVERDE, 22.—TELEFONO 221-25-29
1985

Artículo 39 de los Estatutos de la Academia:

«*La Academia no se hace solidaria de las opiniones cuestionables, en materia científica, de sus individuos. Cada autor es responsable de las proposiciones y asertos que contengan los escritos del mismo que aquélla publique.*»

Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de mercurio.

VII. Yacimiento de Las Cuevas (Ciudad Real)

Por F. A. CALVO*
J. M. GUILEMANY**
J. M. GÓMEZ DE SALAZAR*
A. UREÑA*

Recibido: 13 febrero 1985

Abstract

As a continuation of our research on the structure and genesis of mercury ores, the Las Cuevas ore, in Ciudad Real Province (Spain) has been studied. The mineral has been examined using convencional techniques and Scanning Electron Microscopy and Microanalysis EDS. The results of this study are in agreement with those obtained for other mercury mines, and confirm previous deductions.

1. INTRODUCCION

La mineralización de sulfuro de mercurio que constituye el yacimiento de Las Cuevas forma parte de la zona de Almadén [1]. En esta zona hay evidencia de fenómenos volcánicos, que tuvieron su máxima intensidad en el Silúrico, dando origen a basaltos y tobas.

El yacimiento de Las Cuevas se presenta en disposición vertical, es de tipo filoniano con gran buzamiento. El cinabrio se encuentra, principalmente, impregnando los constituyentes volcánicos.

2. ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LA MENA DE LAS CUEVAS

2.1. Espectroscopía de emisión, fluorescencia y difracción de rayos X

El estudio químico cualitativo y semicuantitativo del mineral de Las Cuevas, por fluorescencia de rayos X y espectroscopía de emisión, se ha realizado sobre distintas muestras del yacimiento, y permite deducir que existe una notable uniformidad en la composición de las muestras analizadas, en cuanto a los elementos químicos encontrados. Según su abundancia se pueden calificar de: mayoritarios, Al Si, S, Fe y Hg; minoritarios, Ti, K, Ca, Cu, Ni, Ba y Pb, y elementos traza, Na, Mg, Cl, V, Cr, Mn, Zn, Ag y Sn.

* Departamento de Metalurgia. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

** Departamento de Metalurgia. Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

Por difracción de rayos X (método del polvo) se ha determinado que el cuarzo y el cinabrio son las especies minerales más abundantes. En las muestras de las zonas más profundas se encontró pirita como mineral mayoritario de la ganga. Se identificaron otros minerales minoritarios de naturaleza silicatada (dickita, pirofilita, chamosita y grenalita) y sulfurada (wurzita, calcopirita y marcasita).

2.2. Microscopía óptica y microrradiografía de contacto

La observación directa del mineral con ayuda de la lupa binocular permite, según sea su disposición en la roca, distinguir las siguientes formas:

- a) Importantes masas de cinabrio.
- b) Cinabrio en vetas.
- c) Microcristales de cinabrio dispersos en la roca encajante.

También se ha encontrado mercurio metal en pequeñas gotas alojadas en huecos o defectos de la roca de caja.

La observación de las muestras por microscopía de luz visible (campos claro y oscuro) y luz polarizada, así como por microrradiografía, revela que el cinabrio se encuentra:

- a) Alojado en espacios intercristalinos, en los que el cinabrio aparece moldeando los accidentes superficiales de los cristales de las fases minerales que constituyen la ganga.
- b) Rellenando pequeñas oquedades y fisuras, o vénulas.
- c) Como microlitos poliedricos intracristalinos en minerales de la ganga.

El cuarzo, principal constituyente de la ganga, aparece tanto en cristales idiomórficos como en masas irregulares. Se observó, también, que pequeños cristales de pirita estaban igualmente mineralizados por cinabrio.

La luz polarizada permitió distinguir la estructura policristalina de las masas de cinabrio.

En algunas de las muestras se encontraron minerales de naturaleza silicatada de morfología fibroso laminar, a cuya composición aludimos al comentar los resultados obtenidos en los análisis por espectros de energías de rayos X (EDS).

La microrradiografía ha permitido observar, a pocos aumentos, detalles microestructurales en todo el espesor de láminas de mineral.

En el positivo microrradiográfico de la figura 1, se distinguen claramente los dos minerales mayoritarios presentes en la mena de Las Cuevas, el cuarzo (Q) que constituye la ganga y el cinabrio (C), principal mineral de interés económico. El cuarzo, por su bajo coeficiente de absorción a los R-X ($32,2 \text{ cm}^2/\text{g}$), aparece como una masa blanquecina, en la que se distinguen algunos cristales idiomórficos de pirita (Py). El cinabrio aparece en negro, debido a su elevado coeficiente de absorción ($192,8 \text{ cm}^2/\text{g}$) y se presenta (A) llenando huecos entre cristales de cuarzo, grietas y fisuras (B), y en forma de pequeños microlitos intracristalinos (M).

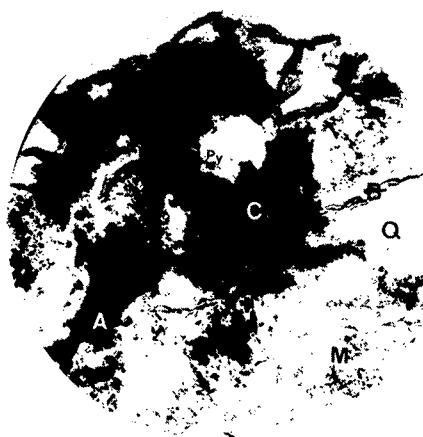


Fig. 1. Positivo microrradiográfico obtenido con radiación X (K_{α_1} del Cu) ($\times 7$).

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se han observado al SEM muestras con superficie pulida (recubiertas con grafito) y superficies de rotura recubiertas con oro.

La imagen de electrones secundarios (SE) en superficie pulida de la figura 2.a) permite apreciar que la ganga del mineral de Las Cuevas está formada principalmente por cuarzo (Q), y contiene pirita (Py), y unos minerales silicatados (S). El empleo de electrones retrodifundidos (BSE) permite diferenciar los constituyentes silicatados que cementan al cuarzo (Q) (Fig. 2.b)). Como puede observarse se distinguen dos fases silicatadas, una que aparece en la figura con una tonalidad más clara que el cuarzo (T), y otra más oscura que éste (M). El análisis por EDS muestra que se trata de un agregado de dos minerales silicatados que contienen Al, Si, K, Ca y Ti (Fig. 2.c)), lo que permite pensar en titanita (T) y muskovita (M).

También se ha encontrado cinabrio intracristalino en la pirita (Py), en muestras de zonas profundas del yacimiento (Fig. 3, SE), apreciándose, además, el carácter policristalino del cinabrio, y en pequeños microlitos (M), algunos de ellos con morfología oolítica, intracristalinos en cuarzo (Q) (Fig. 4, BSE) y pirita (Py) (Fig. 5, BSE), aunque en este último caso de muy pequeño tamaño.

Se examinaron también superficies de rotura de muestras extraídas de distintos puntos del yacimiento. Estas superficies de rotura se obtuvieron por rotura frágil a baja temperatura (nitrógeno líquido), y después de sopladas para desprender detritus, se recubrieron con oro (200 Å).

Así, la superficie de la mena de Las Cuevas vuelve a presentarse erizada de cristales de cuarzo, la mayoría idiomórficos, embebidos en una masa alotriomórfica de cinabrio (C) (Fig. 6).

Los cristales de cuarzo dentro de su idiomorfismo se presentan sencillos, maclados, o más o menos acabados (Figs. 7 y 8), y en ocasiones defectuosos (Fig. 9).

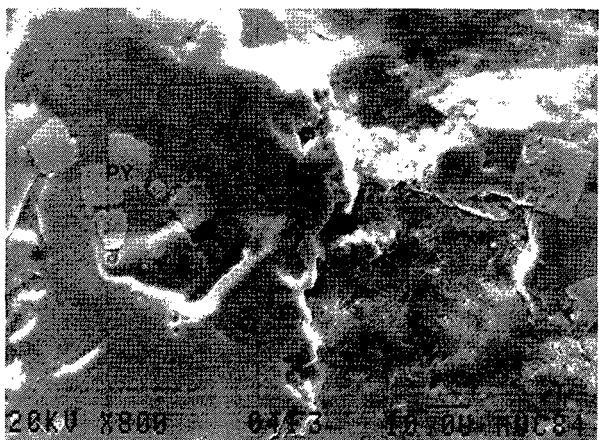


Fig. 2.a). Aspecto de la ganga del mineral de Las Cuevas. SEM, imagen SE ($\times 800$).

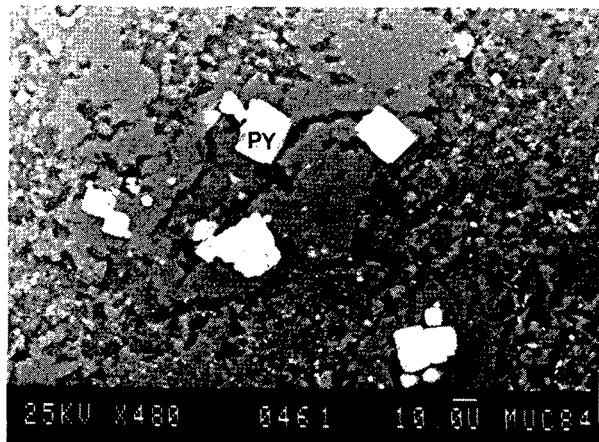


Fig. 2.b). Aspecto de la ganga de mineral de Las Cuevas. SEM, imagen BSE ($\times 400$).

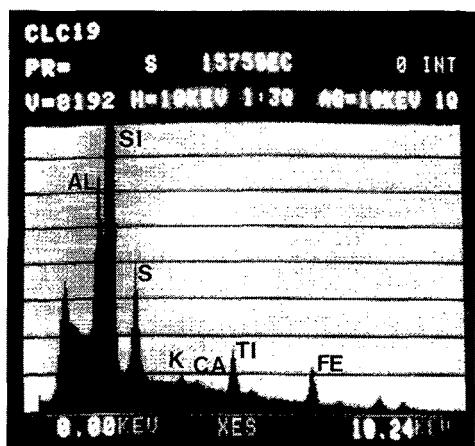


Fig. 2.c). Análisis EDS de la ganga del mineral de Las Cuevas.

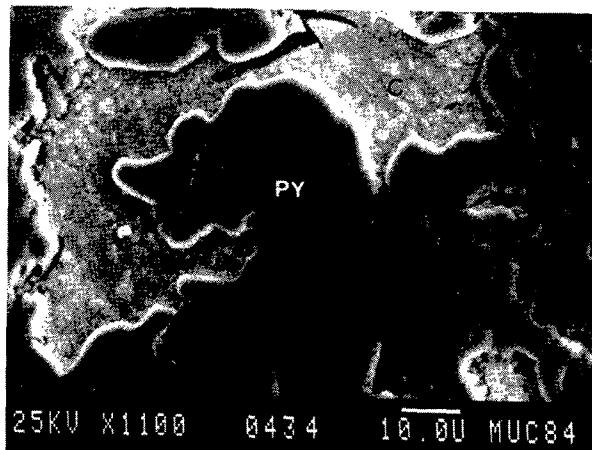


Fig. 3. Cinabrio intracristalino a la pirita. SEM, imagen SE ($\times 100$).

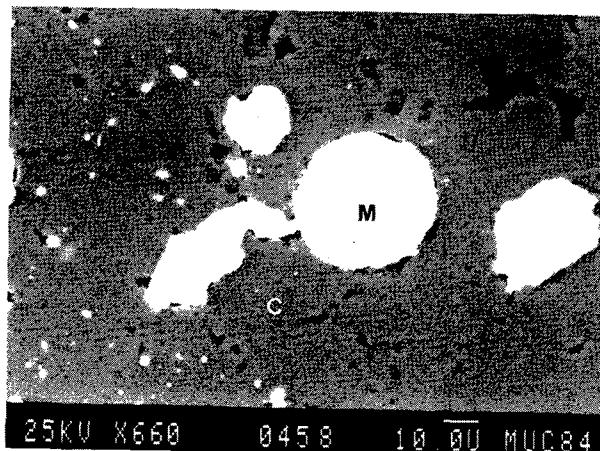


Fig. 4. Microlitos de SHg con morfología oolítica, intracristalinos al cuarzo. SEM, imagen BSE ($\times 660$).

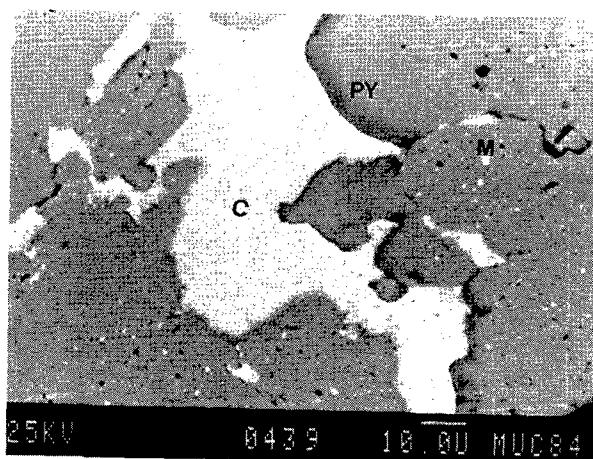


Fig. 5. Microlitos de SHg intracristalinos a la pirita. SEM, imagen BSE ($\times 800$).

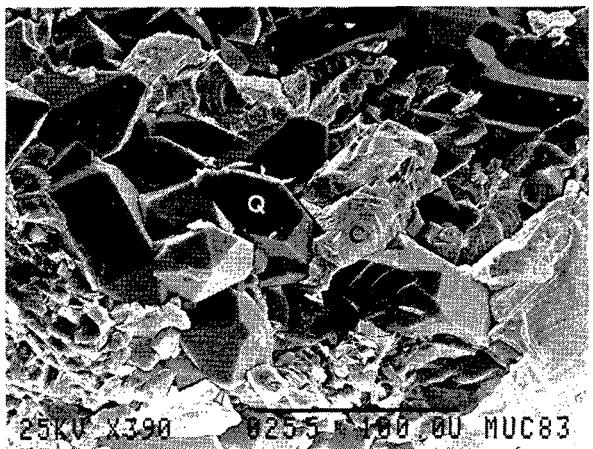


Fig. 6. Cristales idiomórficos de cuarzo mineralizados por cincabrio. SEM ($\times 390$).

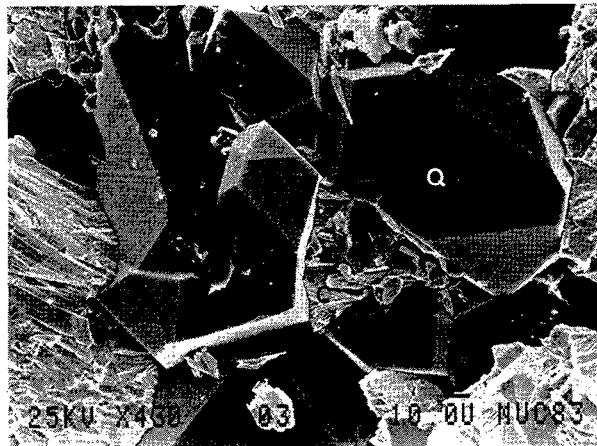


Fig. 7. Cristales de cuarzo macilados. SEM ($\times 430$).

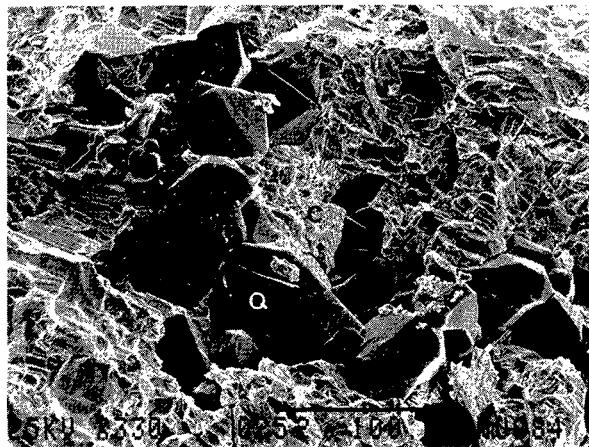


Fig. 8. Cristales defectuosos de cuarzo. SEM ($\times 330$).

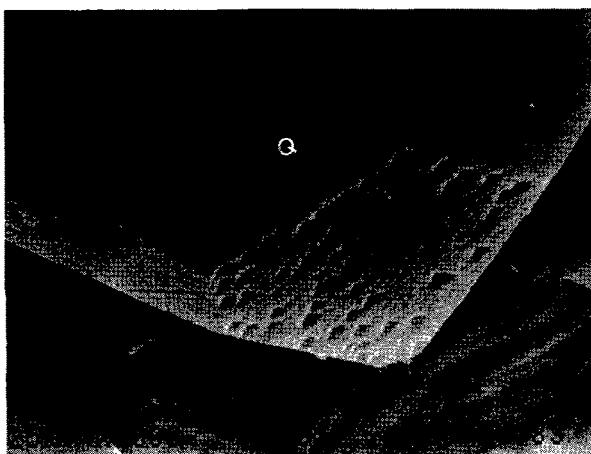


Fig. 9. Detalle de un cristal de cuarzo con «pits» de crecimiento. SEM ($\times 800$).

Autores como Saupé [2] y Xucchetti [3] han intentado explicar este tipo de defectos como resultado de la corrosión de los cristales de cuarzo por soluciones acuosas mineralizantes, proceso ciertamente muy difícil de entender químicamente. Puesto que la existencia de los cristales más perfectos puede explicarse por los resultados obtenidos por Mackenzie y Gees [4], y estos cristales coexisten con los supuestamente «corroídos» parece claro que deben interpretarse conjuntamente como cuarzo total o parcialmente recristalizado en una solución acuosa.

El estudio de las superficies de rotura del cinabrio masivo en zonas muy mineralizadas, ha permitido comprobar que estas masas de cinabrio son agregados policristalinos formados por pequeños granos o cristales poliédricos de diversos tamaños (Fig. 10). En esta figura se puede apreciar la

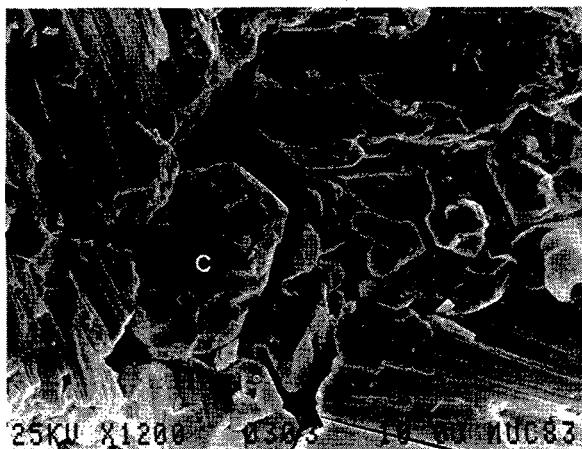


Fig. 10. Agregados poliédricos de cinabrio. SEM ($\times 1.200$).

existencia de pequeños poros, probablemente originados por la formación de una fase gaseosa —mercurio, en nuestra opinión— durante el enfriamiento y solidificación del cinabrio magmático, al disminuir su solubilidad. Las caras planas de los granos individualizados abunda en la idea de su formación por solidificación de una fase fundida. Se puede apreciar, asimismo, el aspecto fibroso laminar de la rotura del cinabrio.

En las superficies de rotura transcrystalina del cuarzo (Q) se han encontrado microlitos de cinabrio (M) de tamaño variable entre 1 y 10 micrómetros (Fig. 11). El cinabrio durante el proceso de mineralización, tuvo fluidos bastante para acceder a defectos intracrystalinos.

Se ha vuelto a encontrar en esta mena el fenómeno de *moldeo* de los cristales de cuarzo por el cinabrio mineralizante. Con la misma precisión en la reproducción de todos los detalles (Figs. 12.a) y b)) [5], [6], [7], [8], [9] y [10].

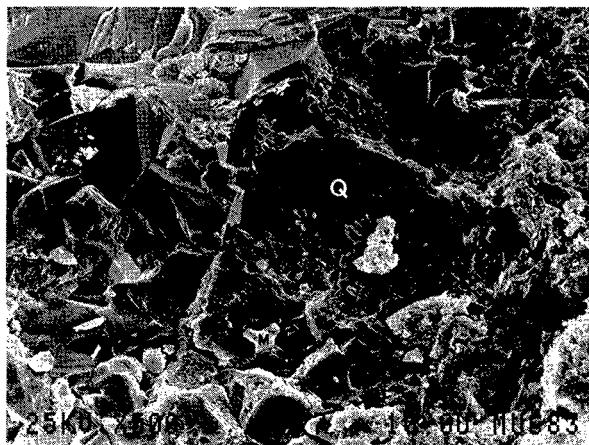
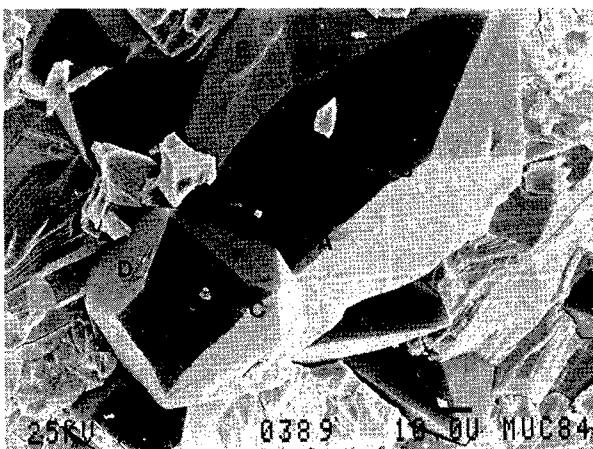


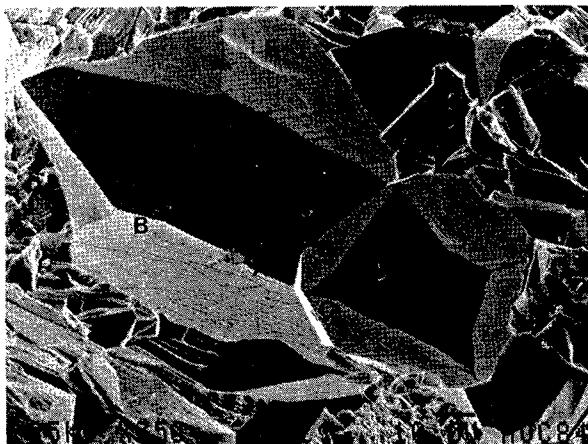
Fig. 11. Microlitos de cinabrio intracrystalinos al cuarzo.
SEM ($\times 500$).

3. CONSIDERACIONES SOBRE LA GENESIS DE LA MENA DE LAS CUEVAS

Los hechos observados, una vez más, en la mena del yacimiento de Las Cuevas se corresponde con los encontrados en las menas de Almadén y Entredicho [5], [6], [7] y [8]; lo cual permite insistir en la hipótesis de la mineralización por SHg de origen magmático, probablemente fluidificado por la presencia de un exceso de mercurio [11]. La fase magmática impregnó la roca silícea porosa, ocupando espacios inter e intracrystalinos del cuarzo. El exceso de Hg se segregaría en forma de vapor quedando ocluido en la masa de SHg o escapando en forma de vapor, alcanzando otros espacios, oquedades o defectos de la roca donde condensó en pequeñas gotas o en masas más o menos grandes.



a)



b)

Fig. 12.a) y b). Cristales de cuarzo y sus correspondientes huellas sobre el cinabrio (correspondencia entre defectos). SEM ($\times 750$)

4. CONCLUSIONES

1. La mena Las Cuevas es el resultado de la mineralización por sulfuro de mercurio de una roca silícea. En muestras extraídas a gran profundidad se ha encontrado pirlita masiva, que también aparece mineralizada por cinabrio.
2. Se ha encontrado mercurio metálico.
3. Se han identificado otras fases minerales presentes en menor proporción: muskovita, pirofilita, dickita, chamosita, grenalita, titanita, calcopirita, marcasita, wurcita, dolomita férrica y metacinabrio.
4. Los hechos observados permiten insistir en la hipótesis de una mineralización por SHg de origen magmático, hipótesis ya propuesta por nosotros con ocasión del estudio de otras menas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO: *Mapa Geológico de España*, escala 1:200.000, hoja núm. 60, Villanueva de la Serena (1971).
- [2] SAUPE, F.: «La geologie du gisement de mercure d'Almaden (Provincia de Ciudad Real, Espagne)», tesis doctoral, Universidad de Nancy, Memorie núm. 29 (1973).
- [3] XUCCHETTI, S.: «Osservazioni sul giacimento mercurifero di Almadén in Spagna», *Atti. Rass. Tec. Soc. Ing. Archif. Torino*, 19; pp. 590-602 (1965).
- [4] MACKENZIE, F. T., y GESS, J. M.: «Quartz: Synthesis at earth-surface conditions», *Science*, 6 VII, vol. 173, pp. 533-535 (1973).
- [5] CALVO, F. A., y GUILEMANY, J. M.: «Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de mercurio: I. Yacimiento de Almadén (Ciudad Real)», *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid*, tomo LXXIV, cuaderno 3, pp. 401-415 (1980).
- [6] GUILEMANY, J. M.: «Estructura y mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén, Ciudad Real», tesis doctoral, Universidad de Barcelona, marzo (1974).
- [7] CALVO, F. A.: «La génesis de los minerales, un desafío pendiente», discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, publicado en *Colada*, revista técnica de fundición, abril, 1980 (1979).
- [8] CALVO, F. A.; GUILEMANY, J. M., y GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.: «Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de mercurio: V. Yacimiento de Entredicho (Almadenejos, Ciudad Real). *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de Madrid*, tomo LXXVI, cuaderno 2.º, pp. 215-229 (1982).
- [9] CALVO, F. A., y GUILEMANY, J. M.: «Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de mercurio: II. Yacimiento de Caunedo (Asturias)», *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid*, tomo LXXIV, cuaderno 3, pp. 417-434 (1980).
- [10] CALVO, F. A., y GUILEMANY, J. M.: «Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de mercurio: III. Yacimiento de Tarna (León)», *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid*, tomo LXXIV, cuaderno 3, pp. 433-444 (1980).
- [11] KULLERUD, G.: «The mercury sulfur system», *Carnegie Inst. Was. Year. Book*, 64, pp. 193-195 (1965).

Departamento de Metalurgia. Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Complutense de Madrid.

Departamento de Metalurgia. Facultad de Química.
Universidad de Barcelona.