

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



V142023

MTI EDIT

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



V142023

MTIEDIT

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal
Revista Ibérica de Mineralogía

Volumen 14, 2023 ISSN 2171-7788

DIRECTOR/DIRETOR

Santos Barrios

Doctor en Geología
e Ingeniero Técnico de Minas

Profesor asociado del Dpto. de Geología
de la Universidad de Salamanca

EDITOR JEFE/EDITOR CHEFE

Jesús Alonso

Geólogo, Master en Museología
Vitoria-Gasteiz, País Vasco, España

COMITÉ ASESOR/COMITÉ ASSESSOR

José Manuel Compañía Prieto

Doctor en Química
Técnico de Investigación del Servicio de
Difracción de Rayos-X
de la Universidad de Salamanca

Juan Gómez Barreiro

Doctor en Geología
Profesor Titular del Dpto. de Geología
de la Universidad de Salamanca

EDITA

MTIEDIT, Vitoria-Gasteiz, 2023

Versión impresa de su original *on line*
<https://mti-acopios.blogspot.com/>

Editada en España - Edited in Spain

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

Revista Ibérica de Mineralogía

MTIEDIT ISSN 2171-7788

Sumario/Sumário

- RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J.; BREA-FERNÁNDEZ, M^a.D. y ANTÓN-SEGURADO, R.**
Tsugaruita y otros minerales de las antiguas minas de Sb de Cervantes
(Lugo, España)..... 1-22
- BARRIOS, S.; COMPAÑÍA, J.M.; YSLA SALINAS, J.; DIAS DA SILVA, I.F. y GÓMEZ BARREIRO, J.**
Fluorapatitos de la cantera Alberto I (La Fregeneda, Salamanca
España)..... 23-55

ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal
Revista Ibérica de Mineralogía

Volumen 14, 2023

Tsugaruita y otros minerales de las antiguas minas de Sb de Cervantes (Lugo, España)

Carlos José RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ⁽¹⁾, M^a Dolores BREA-FERNÁNDEZ⁽¹⁾ y Raquel ANTÓN SEGURADO⁽²⁾

⁽¹⁾ 15782 Santiago de Compostela, A Coruña (España)
carlosirodrivaz@gmail.com

⁽²⁾ Unidad de Microscopía Electrónica (RIAIDT), Edificio CACTUS, Campus Vida, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, A Coruña, (España)

Resumen

RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J.; BREA-FERNÁNDEZ, M^a.D. y ANTÓN-SEGURADO, R. (2023). Tsugaruita y otros minerales de las antiguas minas de Sb de Cervantes (Lugo, España). *Acopios*, **14**: 1-22.

Las antiguas minas de Sb de Cervantes (Lugo, España) permanecieron activas hasta mediados del siglo XIX. Sin embargo, aunque las pequeñas bolsadas de mineral de Sb eran tan escasas que su explotación no fue rentable, en estas minas tuvo lugar el descubrimiento de la cervantita por Dana. Desde entonces, no existe más información acerca de estas labores, quedando olvidadas en el tiempo, en el entorno natural de los Montes de Os Ancares.

En la década de los 80 del siglo XX, durante un estudio por la zona desde un punto de vista coleccionista por parte de algunos autores de este trabajo, se localizaron dos bocaminas tapiadas con el material descrito como “veta”, donde se recogieron muestras. El estudio actual de este material mediante técnicas como DRX y MEB-EDS, ha permitido mostrar la presencia de minerales inéditos hasta el momento en Galicia como zinkenita, rosiaíta o tsugaruita, junto a boulangerita, bournonita, piritita y óxidos generados por la alteración de estos minerales.

Palabras clave: Cervantes, Galicia, zinkenita, boulangerita, tsugaruita.

Abstract

RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J.; BREA-FERNÁNDEZ, M^a.D. y ANTÓN-SEGURADO, R. (2023). Tsugaruite and other minerals from the old Cervantes Sb mines (Lugo, Spain). *Acopios*, **14**: 1-22.

The old Sb Cervantes mines (Lugo) were active until the mid-19th century. The small pockets of Sb-ore were scarce and it was not profitable to exploit them, but these mines led to the discovery of cervantite by Dana. Since then, there is no more information about these mining works, being forgotten in time and in the natural environment of the Os Ancares Mountains.

In the 80s of the 20th century, the area was visited and two walled up mining entrances with the material described as “vein” were located. The current study of these samples using techniques such as DRX and SEM-EDS, has allowed to reveal the presence of minerals unknown up to now in Galicia such as zinkenite, rosiaite or tsugaruite, together with boulangerite, bournonite, pyrite and oxides generated by the alterations of these minerals.

Keywords: Cervantes, Galicia, zinkenite, boulangerite, tsugaruite.

INTRODUCCIÓN

La localidad de Cervantes (Lugo) es una de las pocas que ha dado nombre a uno de los escasos minerales con localidad tipo en España y en concreto en Galicia. Nos referimos a la cervantita, que fue caracterizada y nombrada por Dana en el siglo XIX. Su origen se halla en algunas de las minas que socavaron los montes de la zona de Ancares, entre las aldeas de Pandelo y Vilapún (ambas en Cervantes), hacia finales del siglo XVIII.

El famoso ingeniero de minas Guillermo Schulz (1805-1877) dedicó gran parte de su trabajo al reconocimiento de minas y recopilación de datos de la minería gallega y asturiana, a raíz de la publicación de la Ley Minera de 1825. Fue testigo del cierre de las minas de Cervantes en 1823 (Rábano, 2007), que eran explotadas por particulares y de las que destacó la presencia de un “riquísimo mineral de antimonio” (Schulz, 1841a). Tenía la esperanza que reabriesen por su riqueza en óxidos y sulfuros de Sb, comentando en la época: “... no creo que haya en Europa minerales de antimonio más ricos que estos de Cervantes” (Schulz, 1841b). Por otro lado, aún no habían sido descubiertas otras minas de Sb cercanas y más ricas en este elemento, situadas en la sierra de O Courel (Lugo), como las de Villarbacú (del Cueto y de Irimo, 1910).

De acuerdo a lo expuesto por Meijide (1984) sobre el estudio histórico de estas minas, al menos ya eran conocidas en torno a 1791, y gracias al empresario J.M. Galdós, se descubrieron otras nuevas en distintos pueblos y parroquias de Cervantes. Este autor sugirió que las minas, realmente estaban gestionadas de forma ordenada, empresarial y no por meros particulares, como se pensaba anteriormente.

Dana daría a conocer un nuevo mineral en estas minas, la cervantita, el cual se trata de un producto de alteración de sulfuros de Sb (Dana, 1892) y es el primero que cita al sulfuro “stibnite” (estibina) como origen de este mineral secundario.

A partir de este momento, se da por sentado que la estibina es el mineral fundamental de estas minas y así se fue registrando en sucesivos estudios o registros de minerales de Galicia. Además, en el término de Cervantes, del Cueto y de Irimo (1910) citan las minas abandonadas Lydia y Juan Bautista y otra en el paraje de Riamonte donde se explotaron esfalerita, estibina y galena argentífera respectivamente, que estaban expuestos en la Colección de Minerales en la oficina de Minas, aunque los autores no indica más detalles. Mientras que, como explotaciones activas en la época, se encontraban las minas Anita (pirita aurífera) y San Jorge (minerales de Fe).

Así, la estibina se convirtió en el mineral oficial de esta zona de Cervantes, tal y como se observa en la obra de Mirre (1990) y en posteriores citas en guías o atlas de mineralogía, entre otros.

Fue a finales de la década de los 80 del siglo XX, cuando el primer autor de este trabajo, se dirigió hasta las aldeas de las parroquias de Cervantes y San Román con el fin de localizar estas minas y recoger muestras de estibina y cervantita para su colección y cuyo actual estudio ha ofrecido resultados inesperados como se verá a continuación.

Las minas fueron explotadas mediante galerías, y sus bocaminas, dada la maleza y abundancia de cobertura vegetal, fueron difíciles de localizar a pesar de las indicaciones de los lugareños. Algunos de ellos, siguiendo la tradición (clásica), comentaban que se trataba de la entrada a Tesouros de Mouros (seres de la mitología popular gallega).

Con esfuerzo se hallaron dos bocaminas tapiadas por rocas del entorno, así como por fragmentos de los filones de cuarzo y/o calcita que contenían el mineral. Lamentablemente, no fue posible fotografiar ni realizar un croquis de los hallazgos *in situ*, debido a la época y juventud del autor. Además, estas bocaminas no coinciden con

los registros indicados en el mapa geológico, por lo que se presupone podrían coexistir varias minas por la zona. Por entonces, y en esa ganga descrita, se buscaba el mineral gris metalizado, obteniendo finalmente varias muestras con mineralización metálica, que han permitido la realización de este trabajo.

ENCUADRE GEOLÓGICO

Las minas de Sb de Cervantes se localizan entre los montes A Medorra, Penedos dos Golados y Monte Treitoiro, en la parroquia de Vilapún. Hernández Urroz *et al.* (1980) sitúan estas minas en filones silicatado/carbonatados y como mena de Sb, As y Bi. Los filones encajan en pizarras grises de las Capas de Villamea y en las pizarras verdes de las Capas de Riotorto (Fig. 1), en una sucesión de capas plegadas de aproximadamente 545 m de espesor, que se conoce como anticlinal de Villamea.

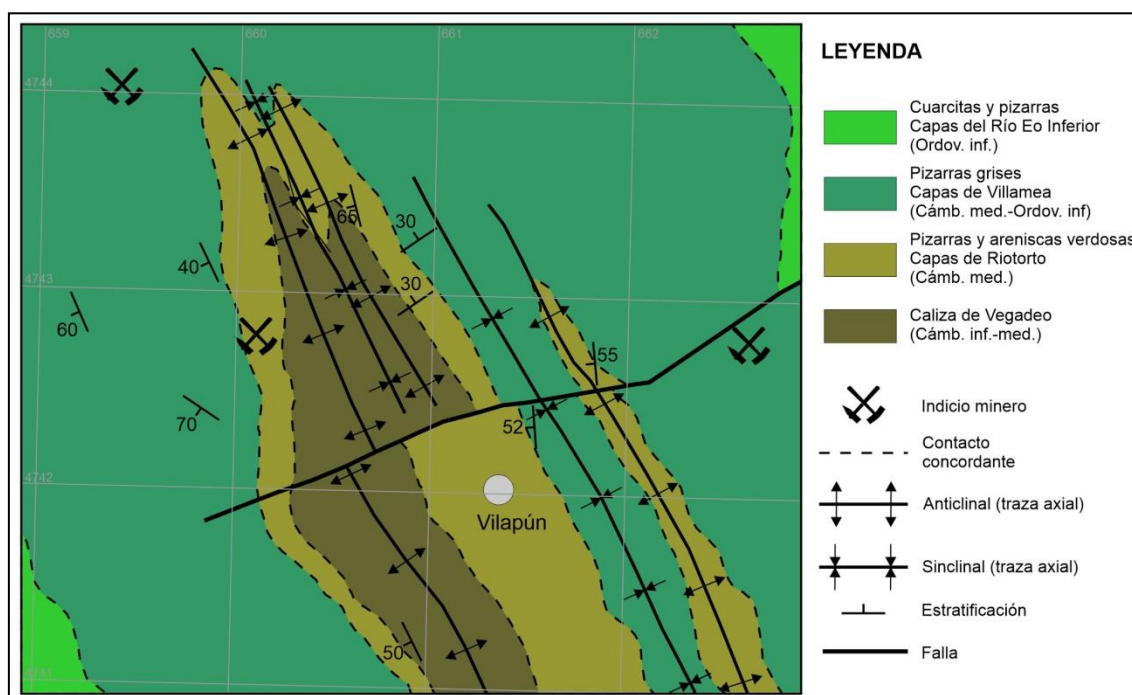
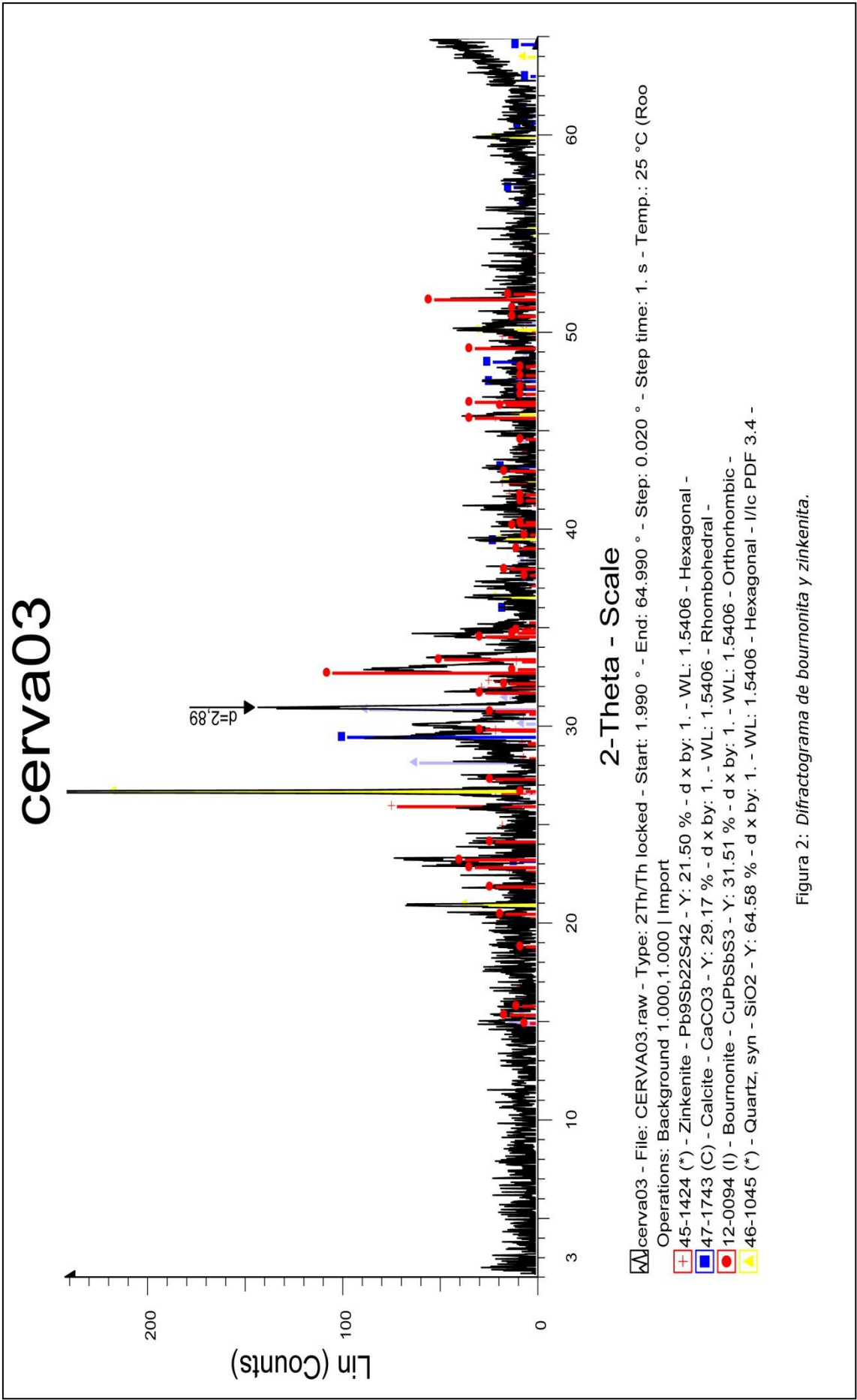


Figura 1: Esquema geológico de la zona de trabajo, con la situación de los indicios de Sb de Cervantes (Lugo). Tomado de Hernández Urroz *et al.* (1980). Coordenadas UTM, Elipsoide Internacional, Huso 29.

MATERIALES Y MÉTODOS

Cuando se obtuvieron las muestras, fueron primeramente lavadas con agua y la ayuda de un cepillo y posteriormente fracturadas, para obtener muestras de menor tamaño y que permitieran estudiar los minerales presentes en su interior. Sin embargo, no es hasta 2015 cuando, por casualidad, se observaron unos cristales de hábito prismático, gran anchura y color gris, cuyo hábito no correspondía al de la estibina. Por ello, estos y otros minerales presentes en las muestras fueron estudiados, comenzando su preparación con un lavado en una cubeta de ultrasonidos durante cinco minutos, seguido de su posterior secado a temperatura ambiente (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2021).

La identificación y caracterización de los minerales se realizó mediante la difracción de Rayos-X (DRX) en un difractómetro Philips equipado con unidad de control PW1710, goniómetro vertical PW1820/00 y generador FR590 Enraf Nonius. Así como, cristal monocromador de grafito PW1752/00, un detector proporcional PW1711/10 y un tubo cerámico de 2.2 kW con ánodo de cobre (λ ($K\alpha 1$)=1.5406Å, ($K\alpha 2$)=1.5444Å), midiendo a 40 kV y 30 mA en un portamuestras rotatorio para geometría Bragg-Brentano.



El patrón de difracción de polvo de rayos X fue recogido en un intervalo angular de 2-65° de 2θ, con tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de medida de 1 segundo por paso. Este equipo pertenece a la Unidad de Rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela.

Para la confirmación de la presencia de elementos químicos, se realizaron análisis químicos mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS) modelo Zeiss EVO LS 15 con detector BSE (Backscattered Electron Detector), equipado con analizador EDS para análisis semicuantitativo de elementos (voltaje 20 kV, intensidad 1 nA, distancia de trabajo 8,5 mm, presión en la cámara de 10 Pa, y tiempo de adquisición 100 s. Se llevaron a cabo dos análisis por muestra, indicando como resultados finales, los valores medios del contenido de cada elemento. En este caso, el equipo está ubicado en la Unidad de Microscopía Electrónica y Confocal y de apoyo a las Especialidades Biológicas de la Universidad de Santiago de Compostela.

RESULTADOS

A continuación, se describen los minerales identificados durante los análisis llevados a cabo en las diferentes muestras obtenidas en el yacimiento.

Bournonita (PbCuSbS_3)

El primero de los minerales que se analizó fue el que se observó en las muestras de mano recogidas y que despertó el interés para la realización de este trabajo. Finalmente, su análisis mediante DRX (Fig. 2) y MEB-EDS (Tabla 1) indicaron que se trata de bournonita. Aparece en forma de cristales prismáticos, con un estriado lateral suave y color gris claro y brillo metálico (Fig. 3). En otras muestras se hallaron más secciones del mismo mineral, con similares características (Fig. 4).

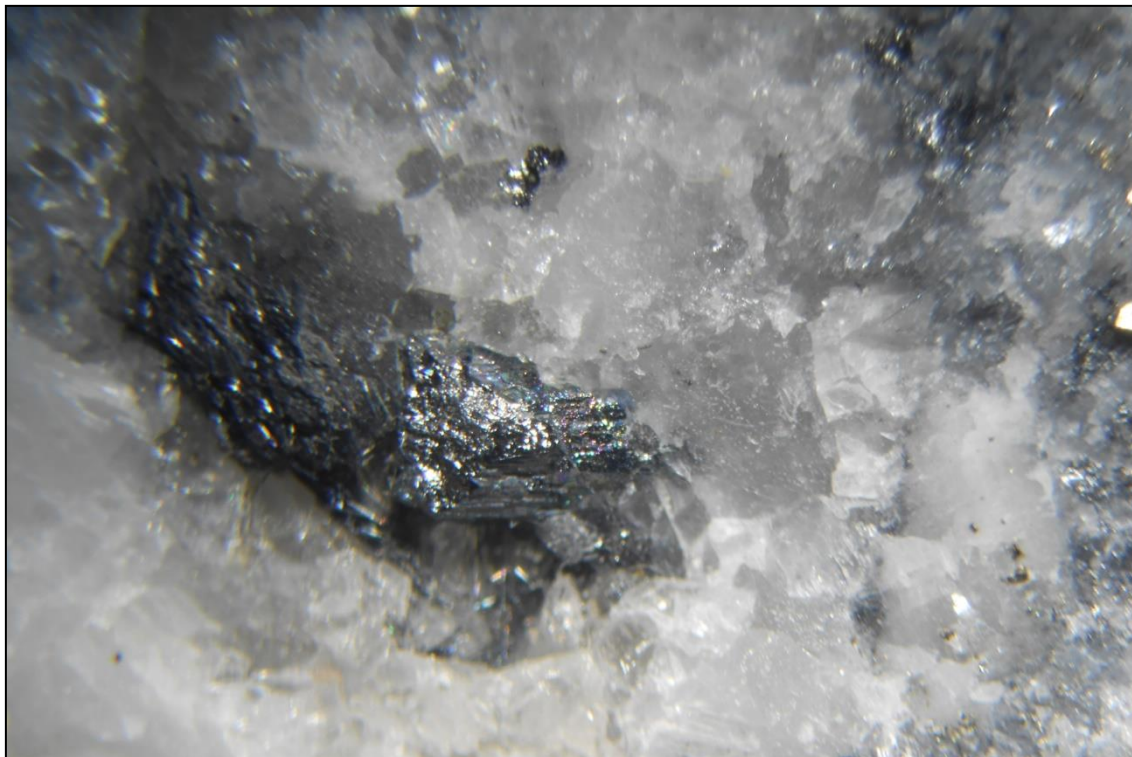


Figura 3: *Cristal de bournonita de 5 mm de longitud. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*



Figura 4: Sección de cristal de bournonita (diámetro 1,5 mm), con un pequeño cristal de barita en su base. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

Zinkenita ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$)

La zinkenita (Fig. 5) se presenta formando agregados de cristales prismáticos delgados en disposición ligeramente divergente, con color gris oscuro y brillo metálico. Estos grupos de cristales se disponen a su vez sobre bournonita. Ambos minerales se hallan en el interior de pequeños huecos en el cuarzo (Fig. 6). La zinkenita ha sido identificada mediante DRX (Fig. 2) y MEB-EDS (Fig. 7), mostrando los resultados de los análisis químicos en la Tabla 1.

Tabla I

Elemento	Zinkenita	Bournonita	Boulangerita	Tsugaruita	Esfalerita
S	20,16	18,57	15,26	19,24	30,62
Cu	2,34	14,57	-	5,56	-
Sb	44,08	23,44	23,11	2,06	-
Pb	28,78	37,05	49,27	54,26	-
Zn	-	-	-	-	71,10
Fe	-	-	-	-	-
Si	1,74	-	1,48	-	1,15
As	-	-	-	11,67	-
Cl	-	-	-	1,72	-
O	1,45	2,84	6,08	3,45	1,35
Ca	1,26	-	2,69	-	-
Hg	-	-	-	-	0,19
Total	99,81	96,47	97,89	97,96	104,41

Tabla I. Composición elemental media (% en peso) de los algunos sulfuros y sulfosales del yacimiento de Cervantes, obtenida mediante MEB-EDS. (-) no detectado, o inferior a 0,10%.

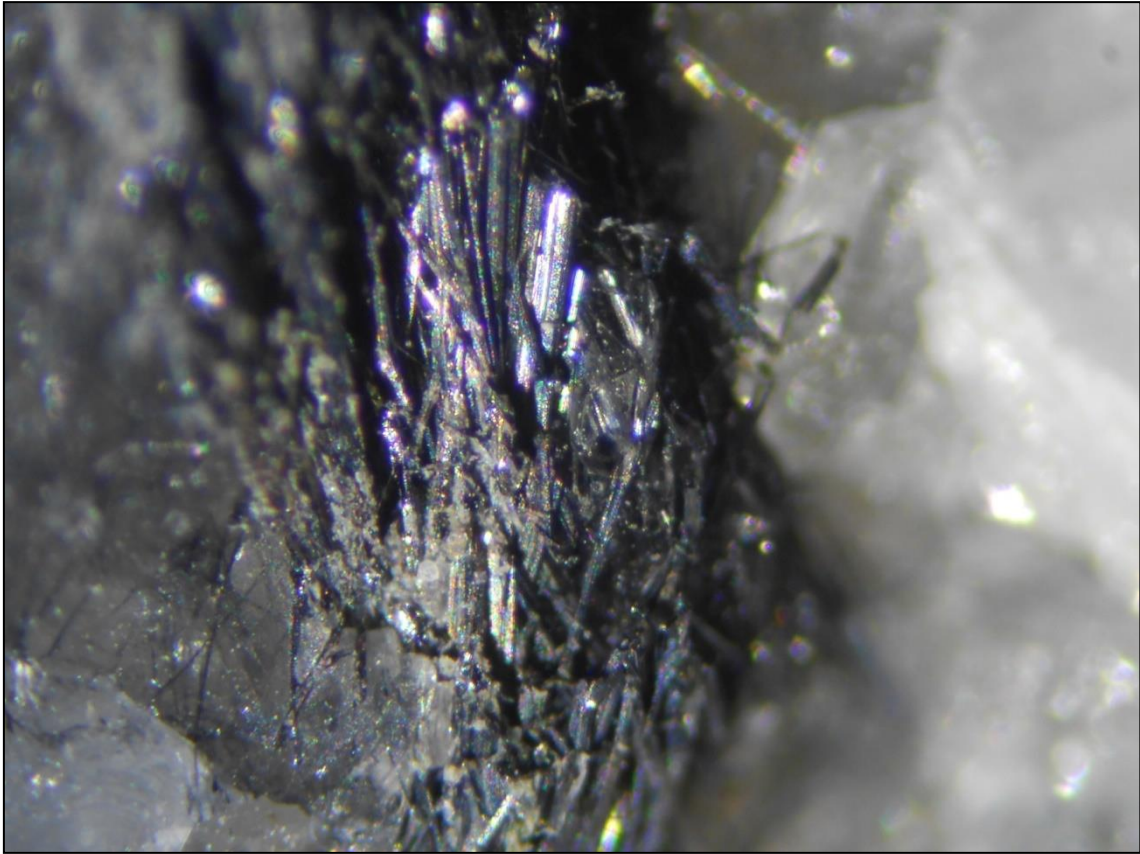


Figura 5: Cristales de zinkenita. Campo de visión: 4 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.



Figura 6: Bournonita y zinkenita. Campo de visión: 32 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

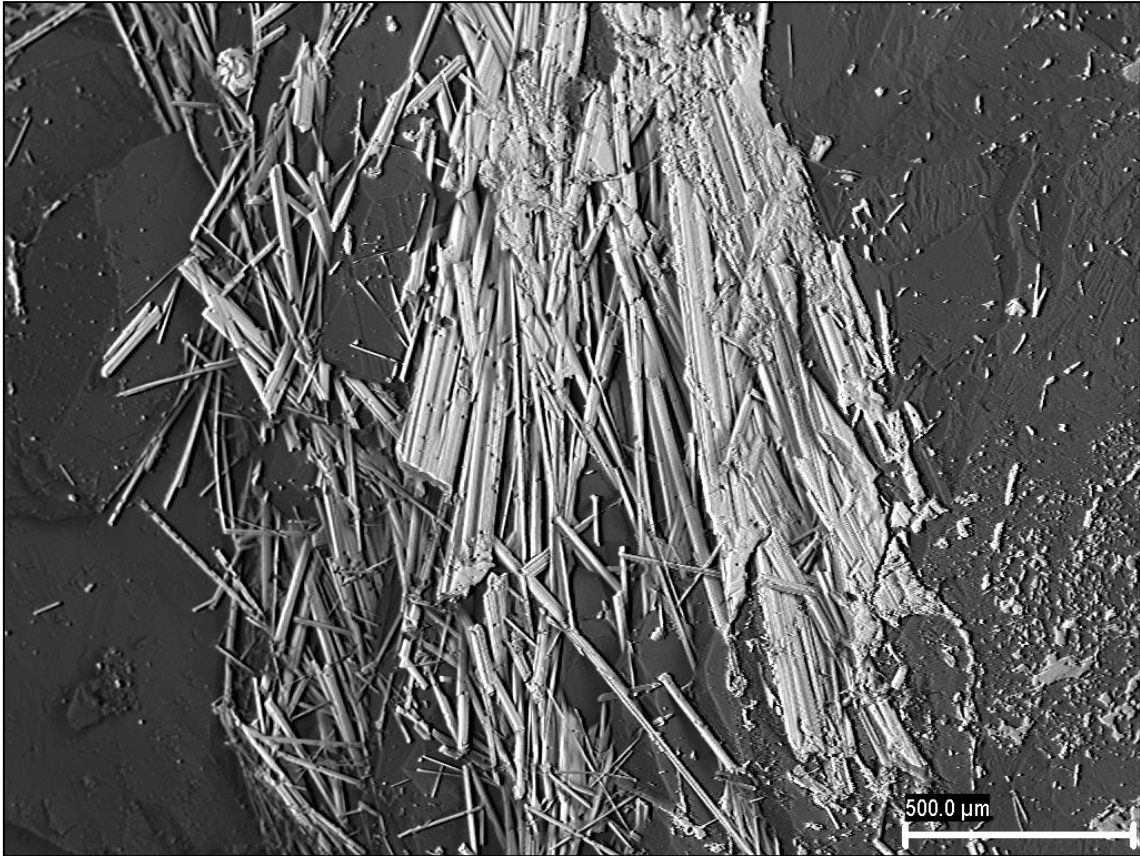


Figura 7: Cristales de zinkenita. Imagen de MEB. Fotografía: Carlos J. Rodríguez.

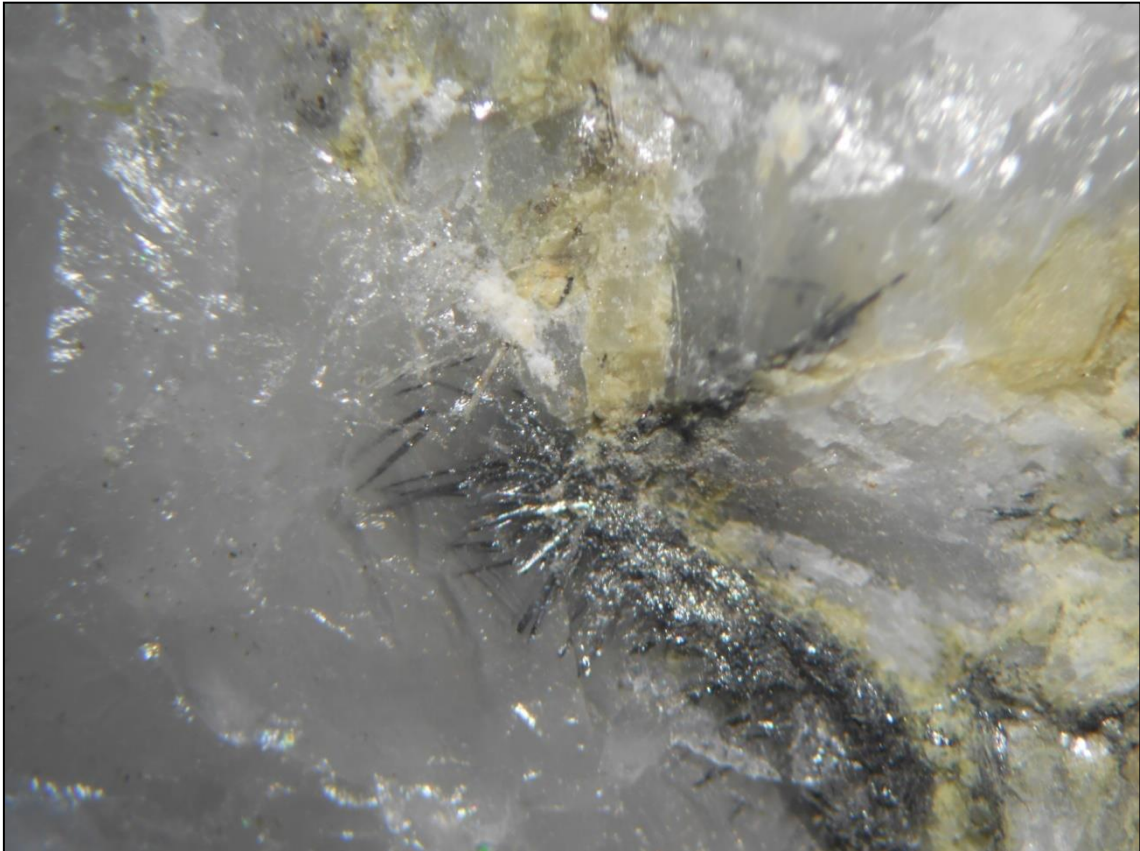


Figura 8: Cristales de boulangerita incluidos en cuarzo. Campo de visión: 4 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

Boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$)

La boulangerita (Fig. 8) destaca por su hábito en forma de microcristales aciculares de color gris oscuro. Se trata de un mineral frecuente en el yacimiento, aunque no tan llamativo. En un principio, debido a sus características, se pensó que se trataba de zinkenita, sin embargo, los resultados analíticos obtenidos mediante EDS del interior de los cristales fracturados, confirmaron la especie (Tabla 1). Los cristales aparecen incluidos en cuarzo, lo que ha dificultado su análisis. (Fig. 9).

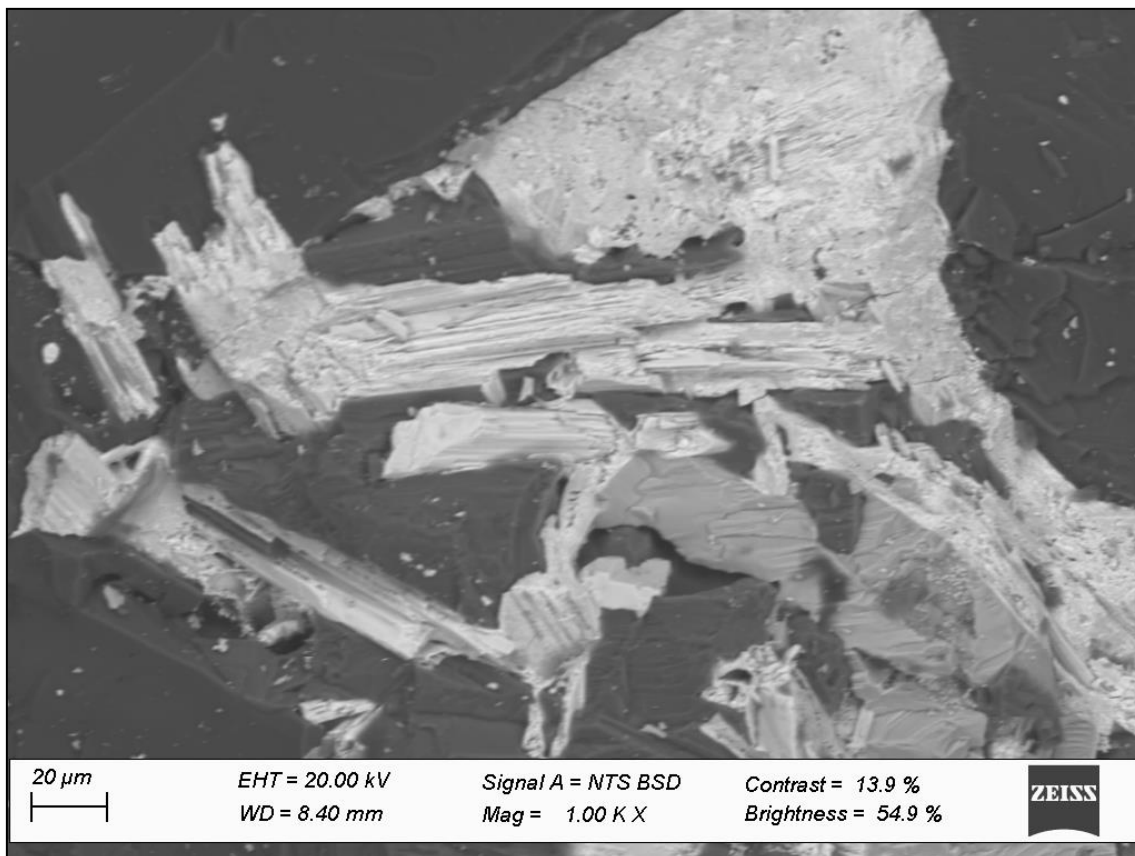


Figura 9: Cristales de boulangerita (tono blanquecino), parcialmente incluidos en cuarzo (gris oscuro), acompañados de barita (gris claro). Imagen de MEB. Fotografía: Carlos J. Rodríguez.

Tsugaruita ($\text{Pb}_{28}\text{As}_{15}\text{S}_{50}\text{Cl}$)

Esta rara especie de sulfosal se ha encontrado en un único fragmento y se presenta como una agrupación fibroso radiada de cristales finos y de color prácticamente negro, que conforman un conjunto de tamaño inferior a 40 μm (Fig. 10). Se encuentra acompañada de malaquita, toscos cristales de cerusita y óxidos de Sb y Pb. Esta especie ha sido identificada a partir de los resultados composicionales obtenidos en MEB-EDS (Tabla 1).

Pirita (FeS_2)

La pirita es el sulfuro más abundante en las muestras recogidas. Se presenta en cubos dorados aislados, perfectos, con caras lisas y brillo metálico. Algunos de estos cristales presentan una pátina parda debido a su oxidación parcial. Los cristales son generalmente de pequeño tamaño, en torno a 0,5 mm de arista, y ocasionalmente alcanzan los 2 mm (Fig. 11) e incluso se han encontrado piritoedros de hasta 3,5 mm (Fig. 12).

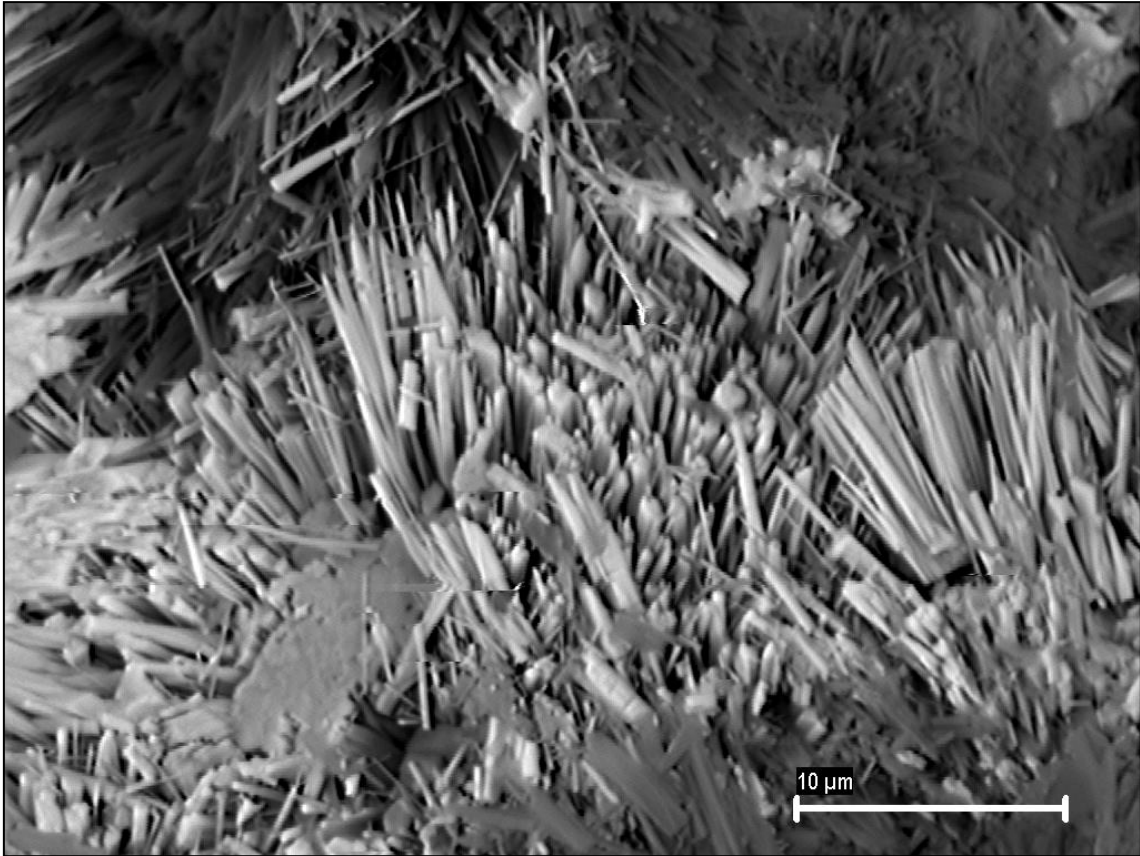


Figura 10: Grupos de cristales de tsugaru (blanco) con cristales aciculares de malaquita (gris). Imagen de MEB. Fotografía: Carlos J. Rodríguez.

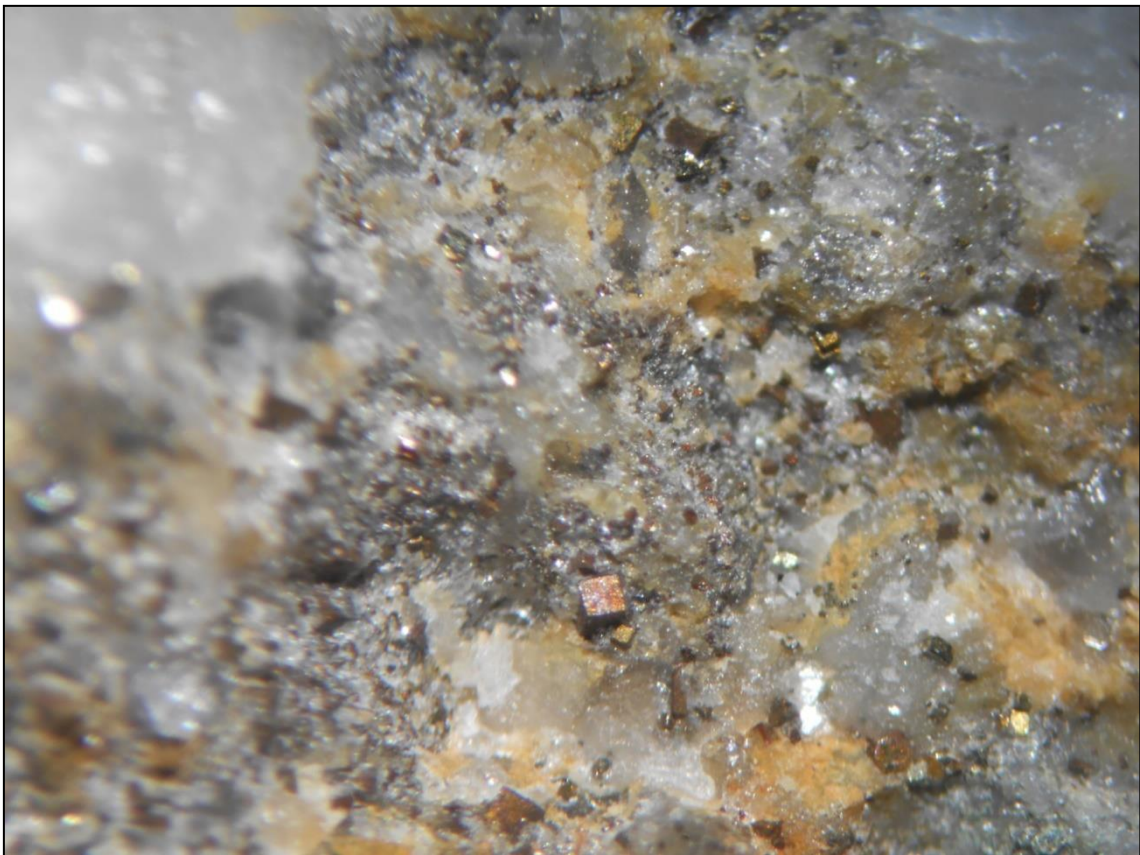


Figura 11: Cubos de pirita (1,8 mm arista). Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.



Figura 12: *Hábito piritoédrico de pirita (3,5 mm de arista) sobre goethita. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*

Esfalerita (ZnS)

La esfalerita se observa en cristales de color amarillo-anaranjado oscuro, con aspecto redondeado y pequeño tamaño (1,5 mm de diámetro máximo; Fig. 13). Aunque llega a ser evidente en la matriz y se reconoce fácilmente, se trata de un mineral poco frecuente. Ha sido analizada mediante MEB-EDS (Tabla 1).

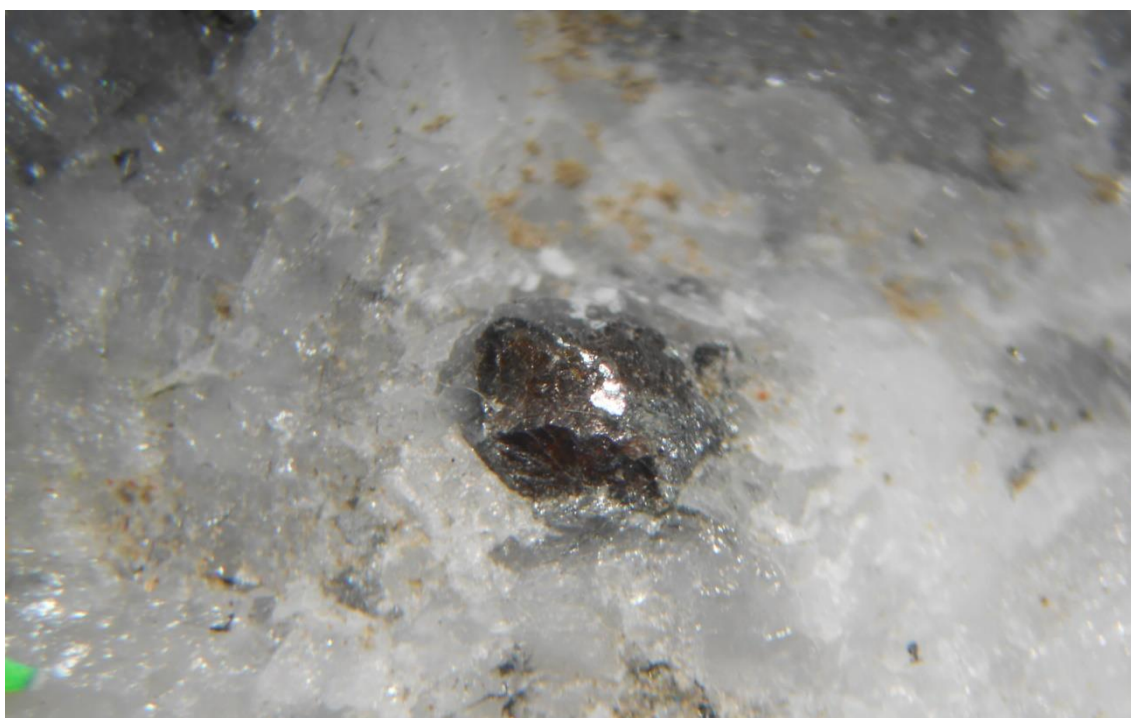


Figura 13: *Cristal de esfalerita (diámetro 2,7 mm). Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*



Figura 14: *Goethita pseudomorfica de pirita (3,6 mm arista) en siderita*. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

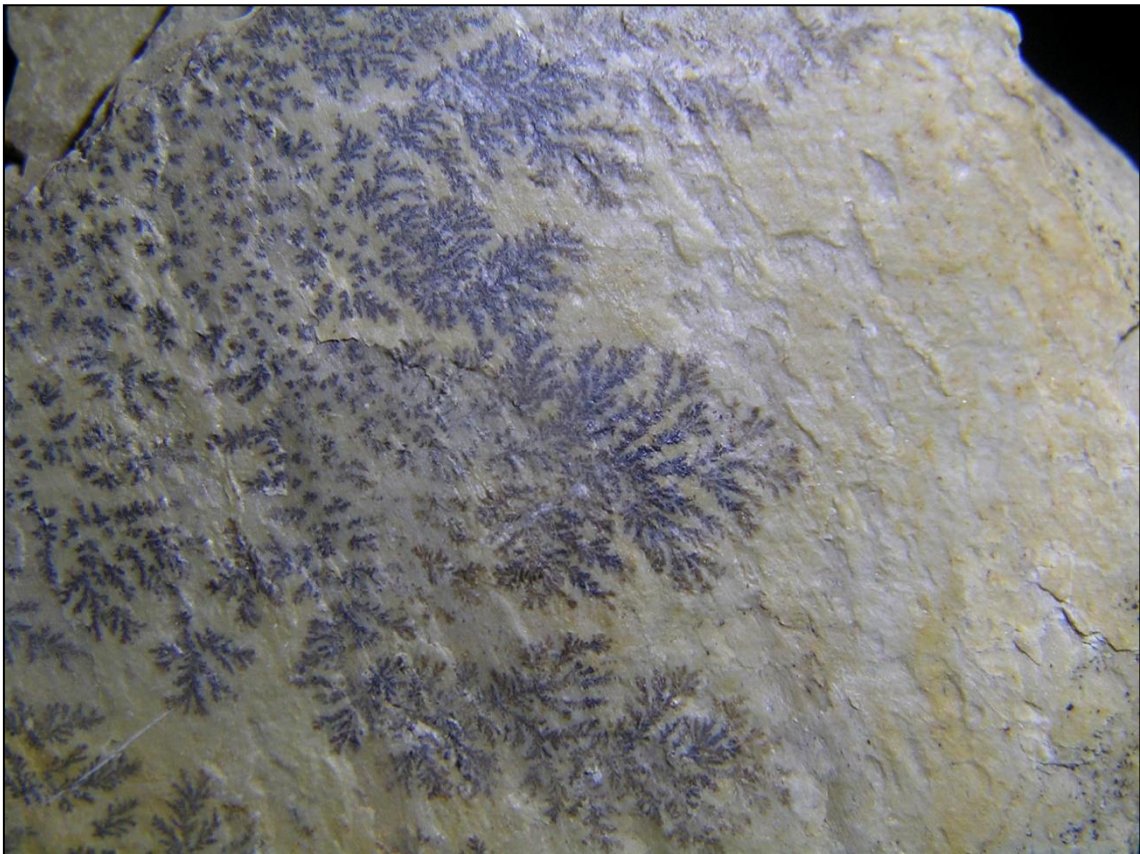


Figura 15: *Dendritas de óxidos de Mn (posible coronadita)*. Ancho de la pieza: 5,8 cm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

Otros minerales

Se incluyen en este apartado los minerales secundarios observados en las muestras procedentes de la zona de trabajo.

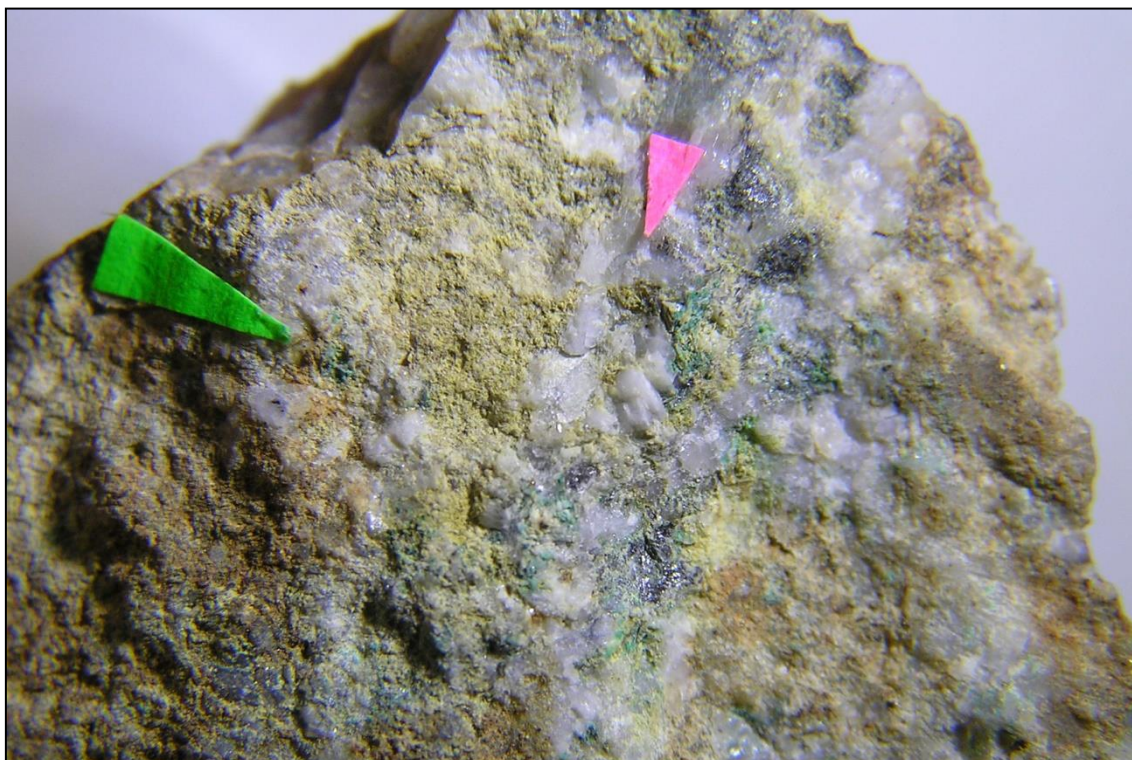


Figura 16: Sulfosales y sus óxidos de Sb y Pb (junto a carbonatos) en una fisura, producidos por alteración hidrotermal. Campo de visión: 2,8 cm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.



Figura 17: Cristales prismáticos de oxiplumboromeíta con nódulos de malaquita. Campo de visión: 5,0 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

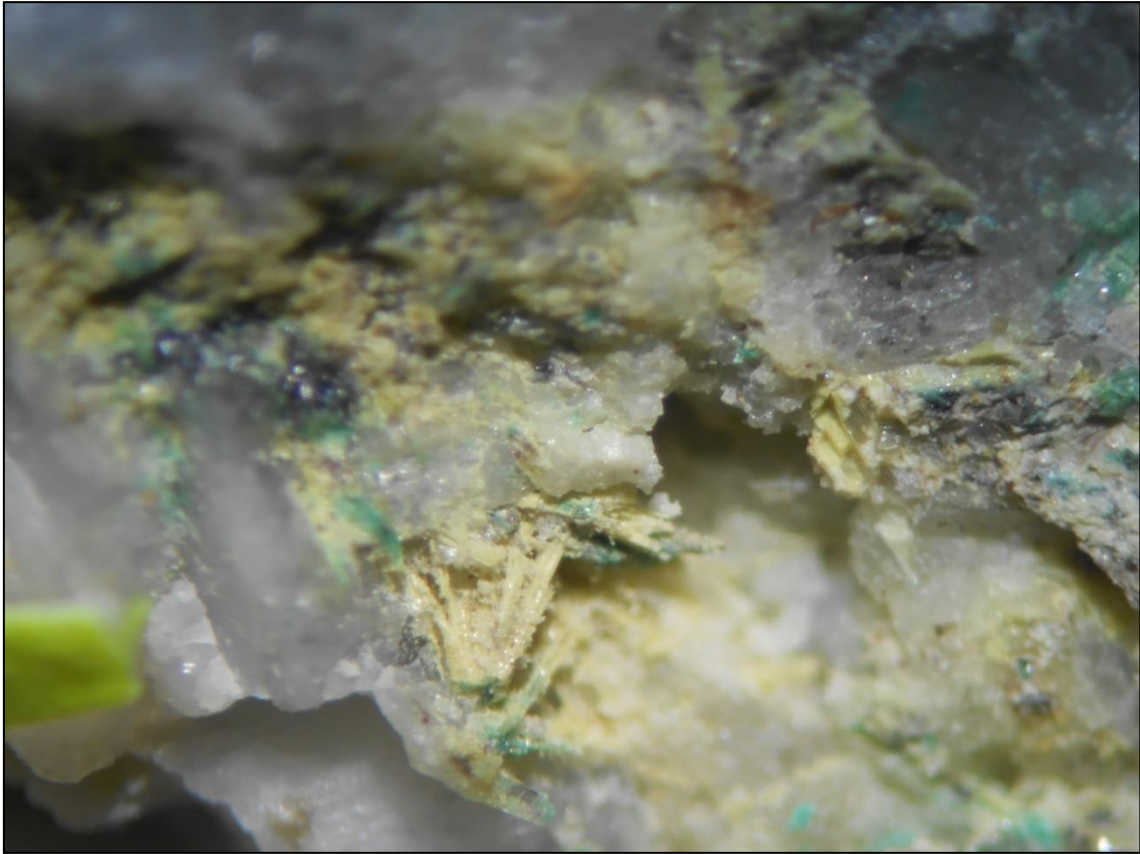


Figura 18: *Cristales prismáticos de oxiplumboromeíta. Campo de visión: 3,1 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*

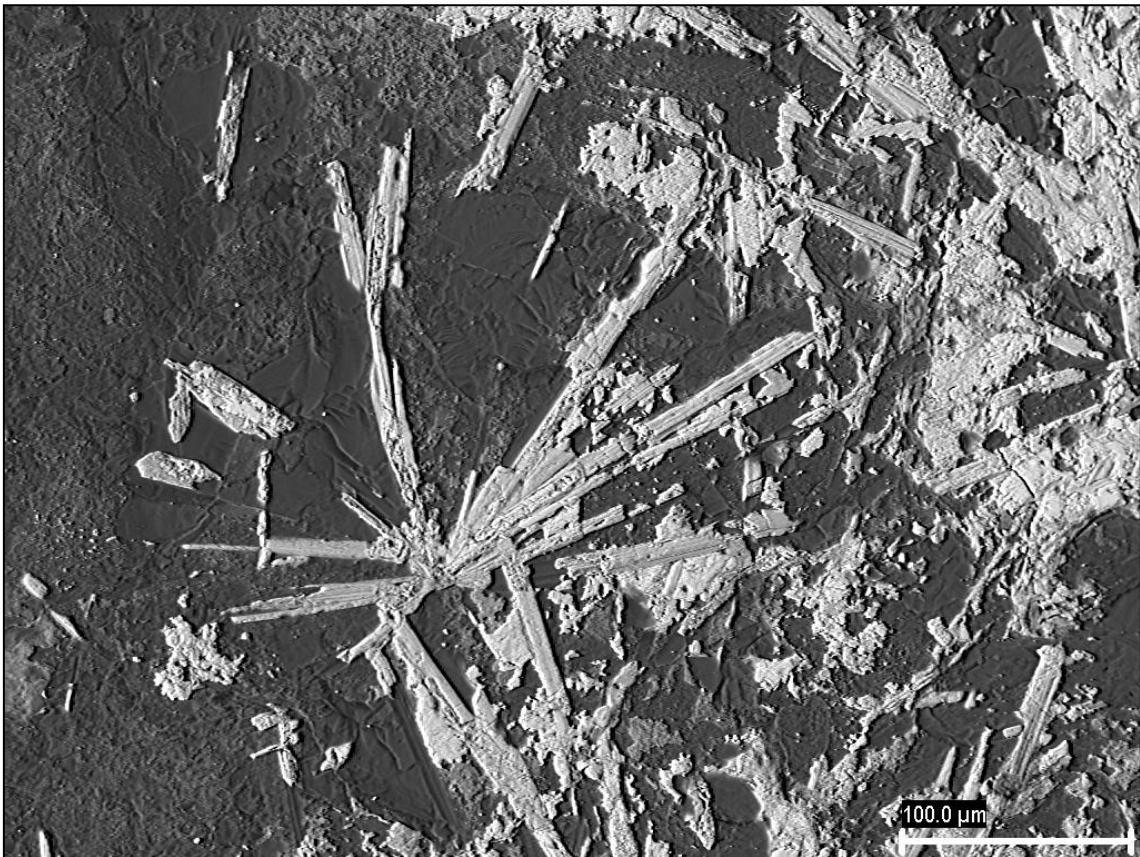


Figura 19: *Conjunto de cristales de oxiplumboromeíta. Imagen de MEB. Fotografía: Carlos J. Rodríguez.*

En el interior de las fracturas de las muestras, y siguiendo la clasificación de Strunz, el mineral más reseñable del grupo de los óxidos es la **goethita** ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) pseudomórfica de piritita (Fig. 14). Son también patentes los óxidos de Mn en forma de dendritas, con contenidos de Pb próximos al 14% en peso, por lo que presumiblemente se trate de dendritas de **coronadita** ($\text{Pb}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}$, Fig. 15).

Por último, y como es de esperar, aparecen óxidos de Sb, presentándose de forma pulverulenta y color amarillo mate, así como en cristales prismáticos en abanico, translúcidos en ocasiones, en el interior de pequeños huecos (Fig. 16). En este caso, los análisis (DRX y MEB-EDS) reflejan que se trata de **oxiplumboromeíta** ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{O}$; Figs. 17, 18 y 19). Junto a este mineral se han identificado (MEB-EDS) curiosos y raros cristales de **rosiaíta** ($\text{PbSb}^{5+}_2\text{O}_6$) de hábito tabular hexagonal, con tamaño inferior a 0,5 mm y color amarillo.

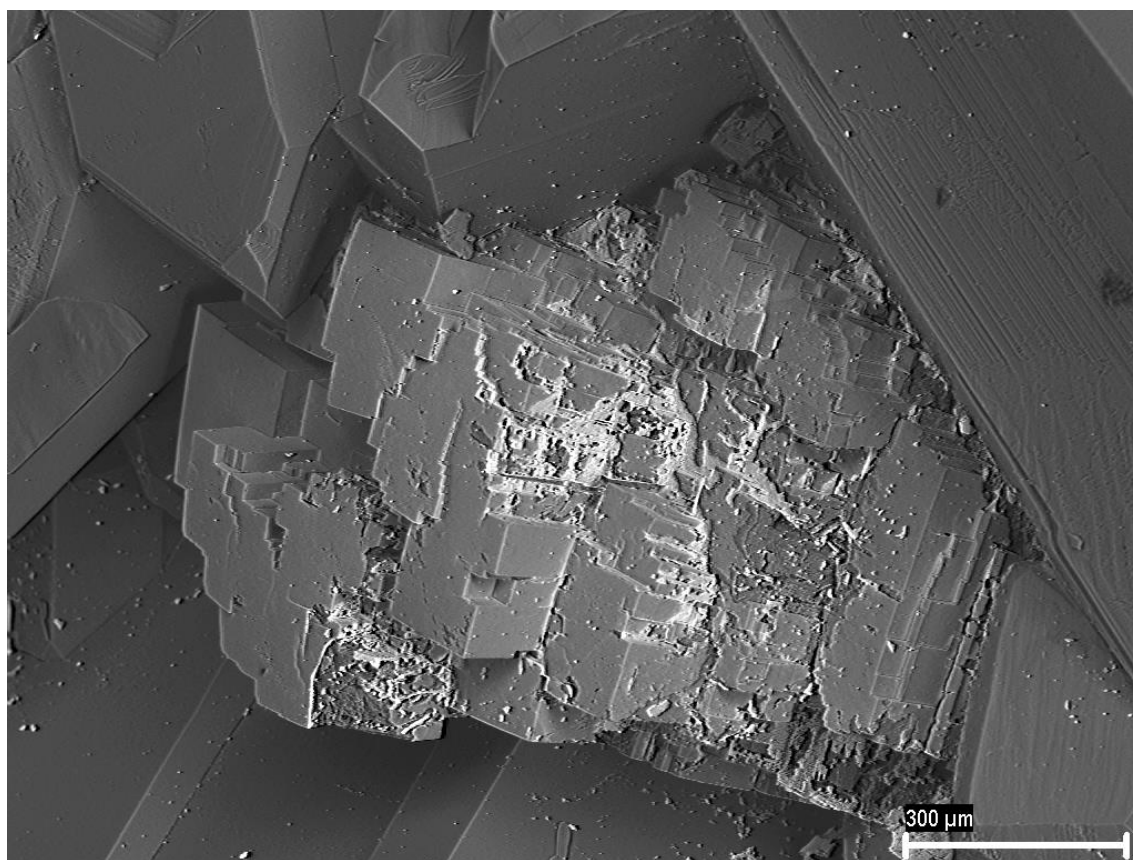


Figura 20: Grupo de cristales de dolomita. Imagen de MEB. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.

Dentro del grupo de carbonatos se ha identificado **calcita**, blanca y opaca, un grupo de cristales romboédricos de **dolomita**, de color crema y encajados en pequeños huecos revestidos de prismas de **cuarzo** (Fig. 20), y **malaquita** con hábito botroidal visible en planos de fractura, donde abundan los fenómenos de alteración supergénica (Fig. 21). Más rara es la presencia de **cerusita**, que se aprecia en forma de toscos cristales prismáticos submilimétricos. Es frecuente encontrar en el interior del **cuarzo** filoniano masas de **siderita** de color crema-pardo de entre 2 y 4 cm de ancho, acompañada de cristales de piritita (Fig. 22).

Son numerosas las cristalizaciones de **barita**, de pequeño tamaño y hábito tabular, de hasta 1,2 mm de tamaño y color crema de oscuro a amarillento. Es habitual encontrar este mineral acompañando a las sulfosales (Fig. 23).

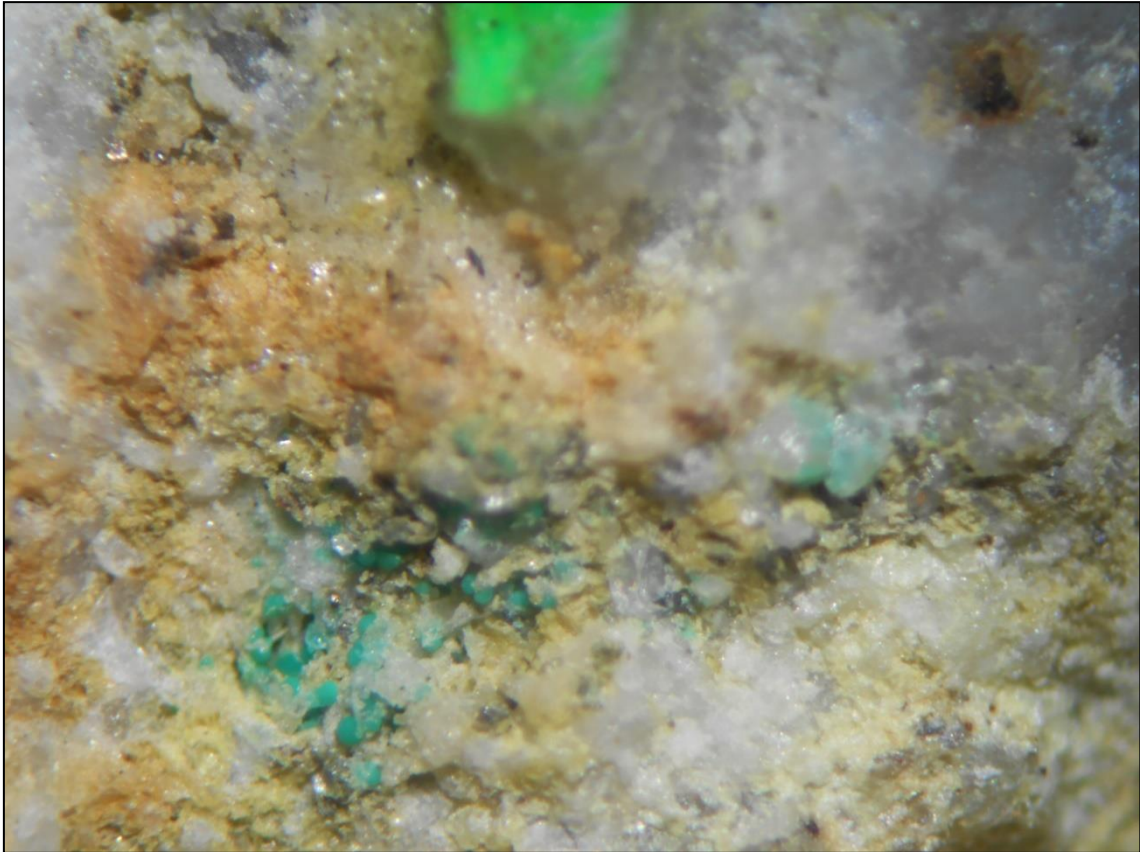


Figura 21: *Glóbulos de malaquita. Campo de visión: 12 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*



Figura 22: *Masas de siderita incluidas en cuarzo. Ancho de la pieza: 4,2 cm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*



Figura 23: *Barita anaranjada acompañando a sulfosales de Sb y Pb. Campo de visión: 2,1 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*

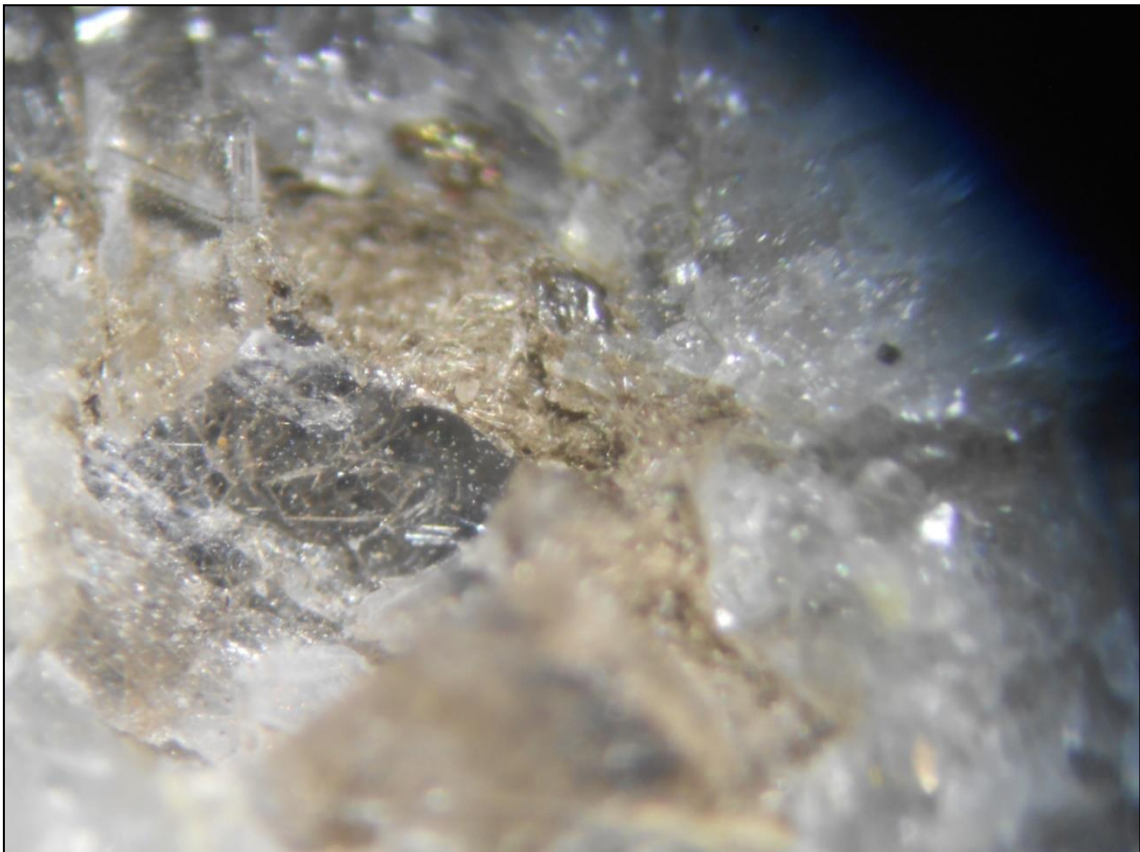


Figura 24: *Grupo de cristales aciculares de alamosita. Campo de visión: 2,1 mm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*

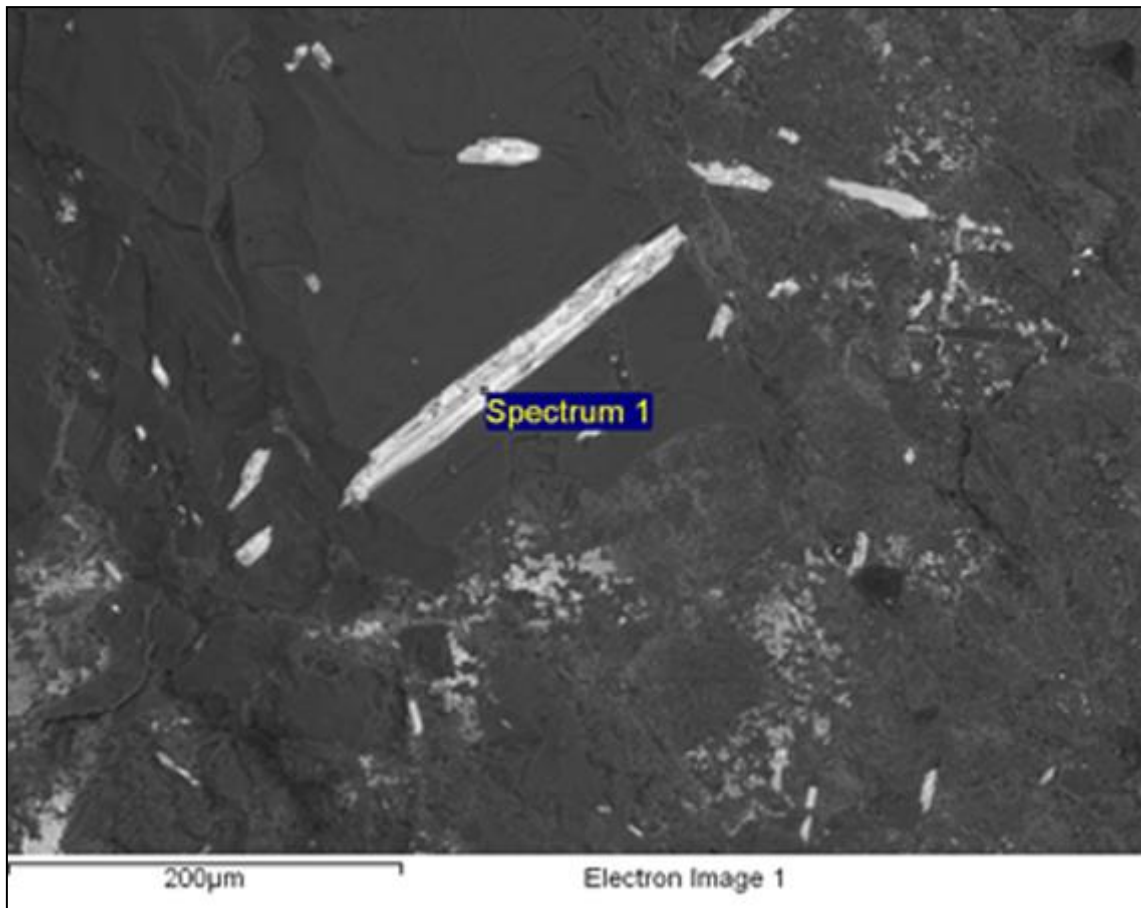


Figura 25: *Cristal aislado de alamosita. Imagen de MEB. Fotografía: Carlos J. Rodríguez.*

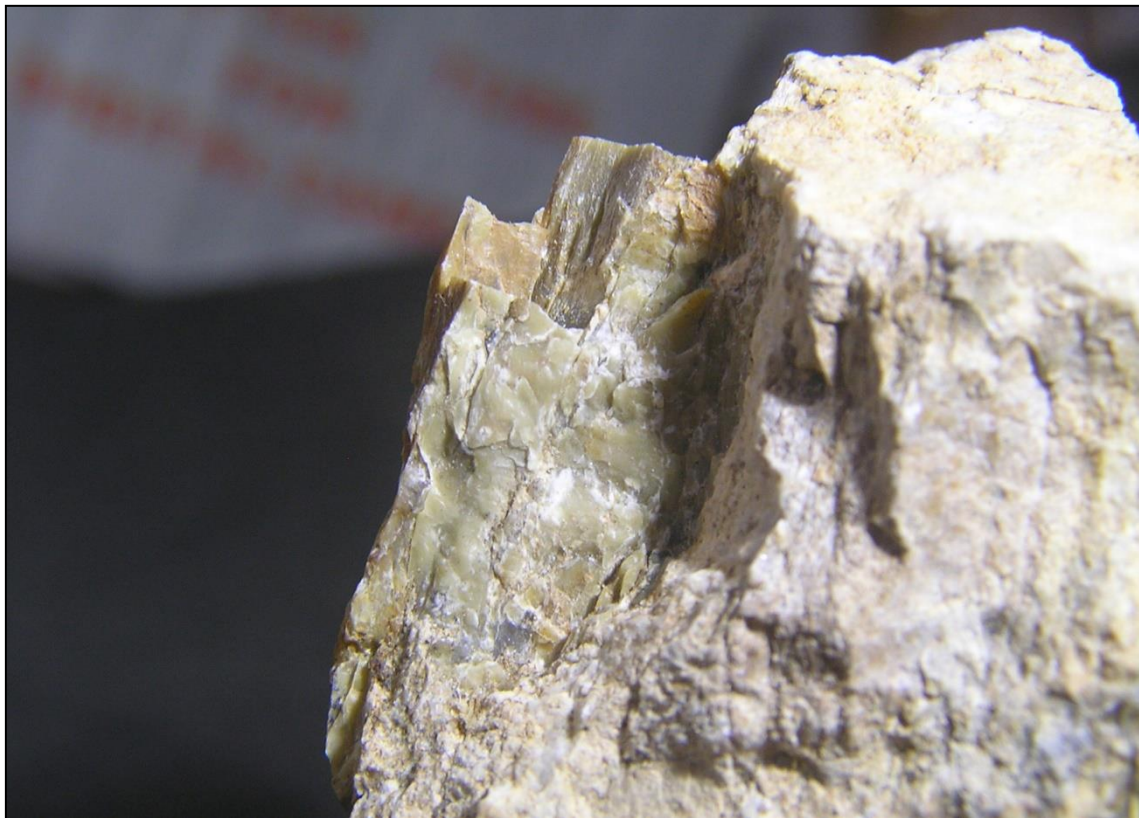


Figura 26: *Masa verde grisáceo de illita. Campo de visión: 3,3 cm. Fotografía y colección: Carlos J. Rodríguez.*

Dentro de los silicatos, se han identificado escasos cristales aciculares de **alamosita** (PbSiO_3) de color gris claro, tanto en forma de grupos estrellados (Fig. 24) como aislados (Fig. 25). Por último, y cerca de la zona de contacto de estos filones con la roca encajante, se hallan masas de color gris-verde de **illita** (variedad de **moscovita**, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) con ligera exfoliación (Fig. 26).

DISCUSIÓN

La bournonita en el yacimiento de Cervantes, se encuentra asociada a la zinkenita y boulangerita. Este mineral ha sido previamente descrito en Galicia en los filones de calcopirita de Basadre, en A Golada, Pontevedra (Mirre, 1990). También ha sido descrita a nivel microscópico como inclusiones en arsenopirita junto con jamesonita, en un yacimiento aurífero próximo a Brandomil (A Coruña), asociado a la Unidad Malpica-Tuy (Castroviejo, 1990) y en el yacimiento de Arcos (Lugo), en este caso incluida en fluorita. En este último, la boulangerita contiene hasta un 4% de Bi, y aparece junto a abundante pirita y arsenopirita, jamesonita, izoklakeíta ($\text{Pb}_{27}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag})_2(\text{Sb}, \text{Bi})_{19}\text{S}_{57}$), galena, pirrotina, tetraedrita, esfalerita, calcopirita, sulfuros de Ni-Co-Fe y oro (Martínez-Abad et al., 2015).

Otras referencias se encuentran en los yacimientos de sulfosales de Pb y Sb de la Península Ibérica, como en la mina Casualidad en Almería (Rewitzer et al., 2019) y a nivel mundial, como, por ejemplo en Baia Mare en Rumanía (Cook y Damian, 1997), en Siegerland en Alemania (Wagner y Cook, 1997) o en los montes Nizke Tatry en Eslovenia (Sejkora et al., 2021).

Igualmente, ha sido citada por Clayton et al. (1990) en las minas de Cornwall (Reino Unido) junto con sulfosales (jamesonita, estibina, bournonita, tetraedrita y plagionita) y sulfuros (pirita, arsenopirita, calcopirita, galena y esfalerita).

En el yacimiento de Kl'acianka (República Eslovaca), existen indicios de sulfosales, con variedades que incluyen Cl y Cu, en unas finas venillas hidrotermales incluidas en granitos, donde la principal mineralización se corresponde con pirita y arsenopirita en cuarzo, asociado a estibina, zinkenita, jamesonita, boulangerita o bournonita entre otros minerales. En este caso, la zinkenita está asociada a estibina, mientras que la boulangerita aparece en cuarzo e intercrecido con minerales como rouxelita ($\text{Cu}_2\text{HgPb}_{23}\text{Sb}_{27}\text{S}_{65.5}$), dadsonita ($\text{Pb}_{23}\text{Sb}_{25}\text{S}_{60}\text{Cl}$) y bournonita o reemplazando a esta última (Sejkora et al., 2021).

La tsugaruita es un mineral raro del que existen escasas referencias. Fue descubierta en la mina Yunosawa en Japón, acompañando a barita, jordanita ($\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$) y galena (Shimizu et al., 1998). Biagioni et al. (2021) recientemente han ofrecido nuevos datos sobre su cristalografía, indicando que el Cl interviene en la red cristalina, ocupando una posición específica. No se han encontrado referencias a este mineral en localidades españolas, por lo que la tsugaruita de Cervantes sería la primera cita a nivel nacional.

La tsugaruita también ha sido citada como inclusiones en pirita en la mina Rahman Hydraulic Tin (Malasia), junto con wittichenita (Cu_3BiS_3), boulangerita, bournonita y trippkeíta ($\text{Cu}^{2+}\text{As}^{3+}_2\text{O}_4$) (Kwong y Guan, 2004), así como en el yacimiento aurífero de Ta Nang (Vietnam), junto con pirrotina, en una asociación de sulfuros que comprende arsenopirita, pirita, galena, esfalerita y calcopirita (Anh et al., 2015).

Durante la alteración hidrotermal de sulfuros de Sb (por ejemplo, estibina), se forman óxidos como valentinita (Sb_2O_3), senarmontita (Sb_2O_3) y cervantita (Ferrari et al., 2022), esta última como fase final de la movilización y cristalización del Sb (Ye et al., 2020).

Aunque la cervantita toma su nombre de la mina de Cervantes, recientes análisis de una muestra de este mineral procedente de este yacimiento gallego, ubicada en el Museo de Ciencias de Madrid, indican que realmente se trata de oxicalcioromeíta ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{O}$; García *et al.*, 2023).

La rosiaíta fue descubierta en la mina Cetine (Italia) y su formación implica la presencia de Pb en las sulfosales originales y está asociada a valentinita, tripuhyita ($\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$) y oxiplumboromeíta (Basso *et al.*, 1996). En Cervantes, debido a su aspecto y a su pequeño tamaño, pasa desapercibida fácilmente y puede confundirse de *visu* con otros óxidos de Sb con los que aparece. En España se cita en la mina La Amorosa en Castellón (Cócera *et al.*, 2010) y en la mina Casualidad en Almería (Rewitzer *et al.*, 2020).

Lamentablemente, en las muestras recogidas, no se han detectado ni estibina ni cervantita, especies que han dado fama a estas minas. Por ello, tras la identificación de las especies minerales descritas en este trabajo, se intentó localizar estas bocaminas durante el verano de 2021 para recopilar más muestras, aunque la abundante vegetación impidió de nuevo acceder a estas labores.

CONCLUSIONES

Como se observa tras la descripción de minerales realizada en este trabajo, la paragénesis de la mina de Cervantes ha sido ampliada de manera considerable. El análisis químico puntual mediante MEB-EDS y DRX de muestras de los filones mineralizados de las antiguas minas de Cervantes, han permitido identificar nuevas especies minerales no descritas hasta el momento para estas minas y para Galicia, tal y como sucede con la zinkenita y minerales más raros como rosiaíta y tsugaruita. En el caso de este último, no ha sido localizada ninguna referencia a este mineral en la bibliografía consultada, tratándose de la primera evidencia de este mineral dentro de la Península Ibérica. Otros minerales que forman parte de la paragénesis de los filones de Cervantes determinados en este trabajo son bournonita, boulangerita, pirita, esfalerita, goethita, oxiplumboromeíta, calcita, dolomita, siderita, malaquita, barita, alamosita e illita.

AGRADECIMIENTOS

El estudio se ha realizado gracias a las infraestructuras de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela: la Unidad de Rayos X y la Unidad de Microscopía Electrónica y Confocal y de apoyo a las Especialidades Biológicas.

Queremos agradecer a los revisores anónimos sus correcciones y comentarios que han servido para mejorar este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANH, T.T.; GASKOV, I.V.; HOA, T.T.; BORISENKO, A.S.; IZOKH, A.E.; DUNG, P.T.; LI, V.H. y MAI, N.T. (2015). Ta Nang gold deposit in the black sales of Central Vietnam. *Russian geology and Geophysics*, **56**: 1414-1427.
- BASSO, R.; LUCCHETTI, G.; ZEFIRO, L. y PALENZONA, A. (1996). Rosiaite, PbSb_2O_6 , a new mineral from the Cetine mine, Siena, Italy. *European Journal of Mineralogy*, **8**: 487-492.
- BIAGIONI, C.; BINDI, L.; MOMMA, K.; MIYAWAKI, R.; MATSUSHITA, Y. y MOËLO, Y. (2021). Determination of the crystal structure and redefinition of Tsugaruite,

- Pb₂₈As₁₅S₅₀Cl, the first lead-arsenic chloro-sulfosalt. *The Canadian Mineralogist*, **59**(1): 125-137.
- CASTROVIEJO, R. (1990). Gold ores related to shear zones, west Santa Comba-Fervenza área (Galicia, NW Spain): a mineralogical study. *Mineralium Deposita*, **25**: S42-S52.
- CLAYTON, R.E.; SCRIVENER, R.C. y STANLEY, C.J. (1990). *Mineralogical and preliminary fluid inclusion studies of lead-antimony mineralisation in north Cornwall*. Read Annual Conference of the Usher Society, 258-262.
- CÓCERA, H.; MENOR-SALVÁN, C. y MUÑOZ-ALVARADO, R. (2010). Mineralogía de la concesión San Rafael, Villahermosa del Río, Castellón, España. *Acopios*, **1**: 1-51.
- COOK, N.J. y DAMIÁN, G.S. (1997). New data on “plumosite” and other sulfosalt minerals from the Herja hydrothermal vein deposit, Baia Mare, Rumania. *Geologica Carpathica*, **48**(6): 387-399.
- DANA, J.D. (1892). *The system of mineralogy, 1837-1868*. New York, 203 págs.
- DEL CUETO, R. y DE IRIMO, A.M^a. (1910). *La minería en Galicia*. Ed. Papelería e Imprenta de F. García Ybarra, La Coruña, 187 págs.
- FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J.; BREA-FERNÁNDEZ, M^a. D.; NUÑEZ-GARCÍA, M.; COMPAÑA-PIETO, J.M.; BARRIOS, S. y RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, C.J. (2021). Hingganita-Y y Axinita-Fe, nuevas citas para el Plutón granítico de Monção (Gondmil, Valença, Portugal). *Acopios*, **12**: 73-101.
- FERRARI, C.; MÉHEUT, M.; RESONGLES, E.; FREYDIER, R. y CASIOT, C. (2022). *Equilibrium mass-dependent isotope fractionation of antimony between stibnite and Sb secondary minerals: A first-principles study*. Chemical Geology, 611, págs, 121115. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121115.
- GARCÍA, J.; GERVILLA, F.; GARRIDO, F.; CORRECHER, V.; MARCO, J.F. y TORMO, L. (2023). A re-investigation on the historical cervantite-type antimony ochres. *Estudios Geológicos*, **79**(1): e150. DOI: 10.3989/egol.44775.621.
- HERNÁNDEZ URROZ, J.; MARTÍNEZ CATALÁN, J.R.; GONZÁLEZ LODEIRO, F.; CORRAL, J.L.; RUÍZ, T.; MARCOS, A.; GIL, M.D.; PEREJÓN, A y HUERGA, A. (1980). *Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, Los Nogales (nº 125)*. Ed. Servicio de Publicaciones Ministerio de Industria y Energía, Madrid. 32 págs.
- KWONG, C. y GUAN, T. (2004). Characterisation of amang minerals from the Klian Intan área, Upper Perak. *Geological Society of Malaysia*. **48**: 128-128.
- MARTÍNEZ-ABAD, I.; CEPEDAL, A.; ARIAS, D. y FUERTES-FUENTE, M. (2015). The Au-As (Ag-Pb-Zn-Cu-Sb) vein-disseminated deposit of Arcos (Lugo, NW Spain): mineral paragenesis, hydrothermal alteration and implications in invisible gold deposition. *Journal of Geochemical Exploration*, **151**: 1-16.
- MEIJIDE, A. (1984). Anotaciones históricas sobre unas minas de antimonio en la comarca lucense de Cervantes. *Boletín de la Academia Galega de Ciencias*, **3**: 97-111.
- MIRRE, C. (1990). *Guía dos Minerais de Galicia*. Ed. Galaxia, 194 págs.
- RÁBANO, I. (2007). Expedientes de concesiones mineras de Guillermo Schulz (1805-1877) en el Archivo Histórico Provincial de Lugo, años 1834-1836. *Boletín Geológico y Minero*, **118**(1): 141-146.
- REWITZER, C.; HOCHLEITNER, R. y FEHR, T. (2019). Mina Casualidad, Baños de Alhamilla, Almería, Spain (Part I). *Mineral Up*, **5**(4): 8-32.

- REWITZER, C.; HOCHLEITNER, R. y FEHR, T. (2020). Mina Casualidad, Baños de Alhamilla, Almería, Spain (Part II). *Mineral Up*, **5(5)**: 8-36.
- SCHULZ, G. (1841a). *Apuntes históricos de la minería de Asturias y Galicia*. Ed. Imprenta de Albert, Madrid. 9 págs.
- SCHULZ, G. (1841b). *Estadística de la Minería de Asturias y Galicia*. Imprenta de Repulles, Madrid. 16 págs.
- SEJKORA, J.; STEVKO, M.; PRSEK, J.; HOVORIC, R.; MAKOVICKY, E. y CHOVAN, M. (2021). Unique association of sulphosalts from the Kl'acianka Occurrence, Nizke Tatry Mts., Slovak Republic. *Minerals*, **11(9)**: 1002. DOI: 10.3390/min11091002.
- SHIMIZU, M.; MIYAWAKI, R.; KATO, A.; MATSUBARA, S.; MATSUYAMA, F. y KIYOTA, K. (1998). Tsugaruite, $Pb_4As_2S_7$, a new mineral species from the Yunosawa, Aomori Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, **62(6)**: 793-799.
- WAGNER, T. y COOK, N.J. (1997). Mineral reactions in sulphide systems as indicators of evolving fluid geochemistry- a case study from the Apollo mine, Siegerland, FRG. *Mineralogical Magazine*, **61**: 573-590.
- YE, L.; MENG, X. y JING, C. (2020). Influence of sulphur on the mobility of arsenic and antimony during oxic-anoxic cycles: differences and competition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **288**: 51-67.

Manuscrito original recibido el 19 de julio de 2022.

Publicado: 27 de julio de 2022.

Fluorapatitos de la cantera Alberto I (La Fregeneda, Salamanca, España)

Santos BARRIOS SÁNCHEZ⁽¹⁾, José Manuel COMPAÑA PRIETO⁽²⁾, Jorge YSLA SALINAS⁽¹⁾, Ícaro FRÓIS DIAS DA SILVA⁽³⁾ y Juan GÓMEZ BARREIRO⁽¹⁾

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca,
Plaza de los Caídos s/n, 37008-Salamanca, España
s.barrios@usal.es

(2) Servicio de Difracción de Rayos X, NUCLEUS - Facultad de Ciencias,
Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos s/n, 37008-Salamanca, España

(3) Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa,
Campo Grande, Edifício C8, 1749-016 Lisboa, Portugal

Resumen

BARRIOS, S.; COMPAÑA, J.M.; YSLA SALINAS, J.; DIAS DA SILVA, I.F. y GÓMEZ BARREIRO, J. (2023). Fluorapatitos de la cantera Alberto I (La Fregeneda, Salamanca, España). *Acopios*, **14**: 23-55.

Aproximadamente desde el año 2008 hasta el 2012 pudieron extraerse de la cantera Alberto I (La Fregeneda, Salamanca), cristales de fluorapatito prismático y tabular de diversos colores, principalmente azul y azul oscuro con un fuerte zonado y tamaños centimétricos. Las muestras aparecían en el interior de cuarzo hidrotermal en forma de venas que cortaban diques pegmatíticos, a su vez encajados en metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico. Aunque ya habían sido puestos de manifiesto en trabajos anteriores, no se habían realizado análisis químicos. Una primera caracterización química refleja contenidos medios del 11wt % de F y sustituciones de Ca^{2+} por Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . Este último elemento, junto con posibles cantidades no determinadas de elementos de tierras raras, serían los responsables de la fluorescencia y en ocasiones fosforescencia que presentan estos fluorapatitos bajo la luz ultravioleta. Por todas estas características fueron objeto de búsqueda por coleccionistas y se han convertido en un clásico de la mineralogía española.

Palabras clave: fluorapatito, pegmatita, vena hidrotermal, La Fregeneda, cantera Alberto I.

Abstract

BARRIOS, S.; COMPAÑA, J.M.; YSLA SALINAS, J.; DIAS DA SILVA, I.F. y GÓMEZ BARREIRO, J. (2023). Fluorapatites from the Alberto I quarry (La Fregeneda, Salamanca, Spain). *Acopios*, **14**: 23-55.

From approximately 2008 to 2012, prismatic and tabular fluorapatite crystals of various colors, mainly blue and dark blue, with strong zoning and centimeter sizes, could be collected in the Alberto I quarry (La Fregeneda, Salamanca). These samples appeared inside hydrothermal quartz veins cutting pegmatite dykes, in turn embedded in metasediments of the Schist and Greywacke Complex. Although they had already been revealed in previous works, no chemical analyses had been carried out. A preliminary chemical characterization shows average contents of 11wt% F and substitutions of Ca^{2+} for Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} and Mn^{2+} . This last element, together with possible undetermined amounts of rare earth elements, would be responsible for the fluorescence and sometimes phosphorescence that they present under ultraviolet light. Because of all these characteristics they were sought after by collectors and have become a classic of Spanish mineralogy.

Keywords: fluorapatite, pegmatite, hydrothermal vein, La Fregeneda, Alberto I open pit.

INTRODUCCIÓN

La cantera Alberto I se encuentra en el parque natural Arribes del Duero, justo en la frontera con Portugal, dentro del municipio salmantino de La Fregeneda. Esta área se caracteriza por la presencia de profundos cañones de hasta 100 km de longitud y desniveles de 200 m desde una cota aproximada de 750-800 m, resultado del encajamiento del río Duero en los materiales graníticos y metamórficos (Fig. 1).



Figura 1: Paisaje de las Arribes del Duero desde la cantera Alberto I (Fot. Carlos González Bargueño, 2009).

En ella se trabajaron una serie de diques de pegmatitas con espodumena, con potencias de hasta 20 m de longitud y ocasionalmente hasta 200 m (JCYL, 2007), que están encajados en metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico (CEG). La explotación se llevó a cabo a cielo abierto mediante banqueo descendente en rebaje, generando un total de 7 bancos con alturas de entre 7 y 10 m y pendientes próximas a los 70° y ocasionalmente 80° (Figs. 2 a 7).

Ocasionalmente, durante los trabajos mineros podían observarse venas tardías de cuarzo cortando los diques, que mostraban enormes cantidades de cristales de fluorapatito de tamaños centimétricos y principalmente de color azul. Esto hizo que la cantera ganase rápidamente una gran popularidad entre los aficionados al coleccionismo de minerales y se convirtiera en un clásico de la mineralogía española.

Los orígenes de estas labores se remontan a 1993 cuando la Junta de Castilla y León otorgó el permiso de investigación “Alberto I” nº 6132, por un total de 216 cuadrículas mineras, a la empresa Monte Parnaso S.A. para una futura explotación de recursos de la sección C de la Ley de Minas. Posteriormente, en 1995, la empresa encargada de la concesión fue Damrec Española S.A hasta que en 1997 se otorgó a Imerys Tiles Minerals España S.A. que explotó los diques desde el año 1998 hasta 2014, aproximadamente. Durante el año 2005 se transportaron a Castellón aproximadamente 4.200 t de material para la fabricación de esmaltes y pastas cerámicas (JCYL, 2007).



Figura 2: *Entrada a la cantera Alberto I (Fot. Carlos González Bargueño, 2009).*



Figura 3: *Maquinaria en la zona de escombrera dentro de la cantera Alberto I (Fot. Carlos González Bargueño, 2009).*



Figura 4: *Detalle de los bancos de explotación durante trabajos de acondicionamiento de los niveles superiores (Fot. Carlos González Bargeño, 2009).*



Figura 5: *Otra vista de los niveles superiores donde se aprecian varios martillos hidráulicos (Fot. Carlos González Bargeño, 2009).*



Figura 6: *Vista del dique pegmatítico vertical encajado en pizarras del CEG (Fot. Carlos González Bargueño, 2009).*

Ya en 2015 la concesión pasó a manos de la empresa Euroarce, filial del grupo SAMCA, quien explotó el yacimiento para el beneficio de arcillas hasta 2020, cuando finalizaron definitivamente los trabajos de extracción. A partir de ese momento, los trabajos consistieron en el aprovechamiento de los materiales acopiados y en la restauración de la corta.

Durante la primera fase de la explotación se trabajó el denominado Dique I, donde al comienzo de los trabajos y de manera ocasional aparecían venas de cuarzo y fluorapatito cortando la pegmatita, mientras que en las últimas etapas lo hacían formando grandes masas con potencias de hasta 1 m dispuestas en los hastiales de los diques. En estas zonas, los diques mostraban una fuerte caolinitización y no contenían espodumena, por lo que todo ese material fue desechado y vertido a la escombrera (Antonio Areas, comunicación personal, 2023).



Figura 7: *Dique I de pegmatita en la zona superior (Fot. Carlos González Bargeño, 2009).*

En una campaña de sondeos realizada para la investigación de nuevas pegmatitas durante los años 2014-2015 en un área próxima y al oeste de la cantera Alberto I, fueron igualmente observados fluorapatitos a diferentes profundidades, pero muy abundantes llegados a los 50-60 m de profundidad (Antonio Areas, comunicación personal, 2023).

SITUACIÓN GEOGRÁFICA

La cantera Alberto I se sitúa en el municipio de La Fregeneda, justo en el extremo oeste de la provincia de Salamanca, a aproximadamente 110 km de esta capital, y muy próximo al límite con Portugal (Fig. 8). Se accede a la cantera desde La Fregeneda por la carretera CL-517 en dirección Portugal y a 750 m se toma el camino del Pendonito en dirección E. Recorridos 230 m puede observarse la planta de tratamiento en la parte izquierda del camino y tras 2 km se alcanza el paraje de la Torrecilla donde se encuentra la explotación, concretamente en la margen izquierda del Ribera Froya. Mencionar igualmente que la explotación se encuentra aproximadamente a 4 km al SE de la mina Feli, muy conocida por sus muestras de lepidolita y casiterita.

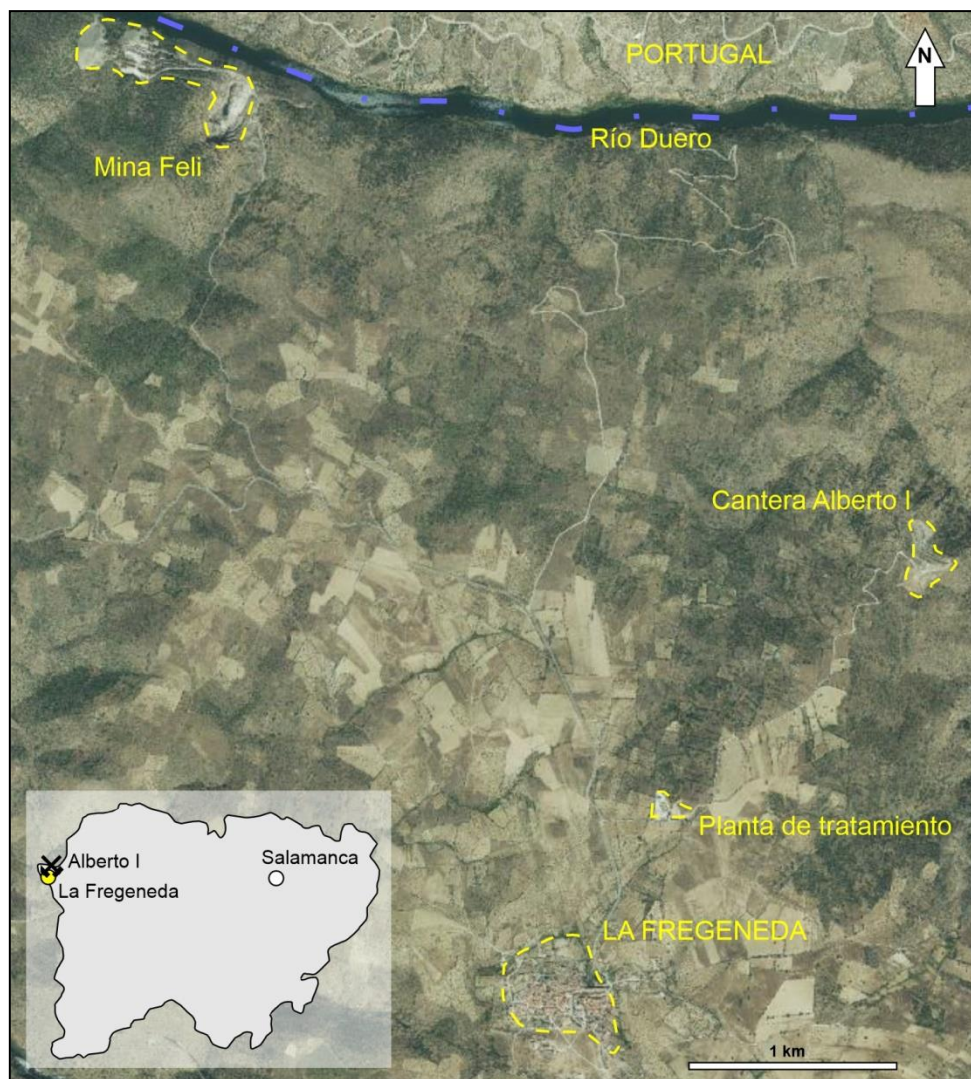


Figura 8: Localización geográfica de la cantera Alberto I y su planta de tratamiento. Además, se han representado igualmente el pueblo de La Fregeneda, la mina Feli y el límite con Portugal (ortofoto tomada de Iberpix).

DATOS HISTÓRICOS DEL “HALLAZGO”

Aunque la presencia de fluorapatito fue constatada desde el comienzo de la explotación, la primera vez que se recogieron muestras para su estudio fue aproximadamente en mayo del año 2008, cuando la Dra. Rosa Reguilón Bragado del Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca, fue invitada a presenciar una voladura en la cantera. Por aquel entonces era la directora de la Tesis Doctoral del primer firmante de este trabajo, por lo que decidió a su vez invitarle para que le acompañara.

Cuando llegaron a la explotación, ambos bajaron directamente a una zona habilitada para presenciar la voladura, acompañados del ingeniero Antonio Areas, que entonces era el Director Facultativo, junto al resto del personal de cantera. Tras la explosión, algunos fragmentos de la pegmatita fueron proyectados y cayeron muy próximos al refugio. Debido a que no conocían el material que se extraía y tampoco podían acercarse al frente de explotación, estas muestras despertaron rápidamente su curiosidad. La sorpresa fue que nada más recogerlas apreciaron pequeños cristales milimétricos prismáticos de lo que parecían apatitos de color rosado, entre una masa alterada de feldespato y cuarzo (Figs. 9 y 10).



Figura 9: Fluorapatito de 3 mm de longitud y color morado en el interior de la pegmatita alterada (Fot. y Col. Carlos González Bargeño).



Figura 10: Fluorapatito morado de 1 cm de longitud, en el interior de la pegmatita alterada (Fot. y Col. Carlos González Bargeño).

Aunque las muestras no eran llamativas, eran realmente interesantes puesto que los apatitos visibles no son frecuentes en la zona, por lo que decidieron volver en otro momento y llevar a cabo un reconocimiento de campo detallado.

Una vez que regresaron y a pesar que prácticamente tenían la certeza que se trataba de este mineral, comprobaron que las muestras presentaban una fluorescencia de colores entre amarillo y naranja bajo luz ultravioleta, confirmando así la especie.

Días después, el primer firmante de este trabajo, comentó la noticia a un antiguo compañero de clase del Grado de Geología en la Universidad de Salamanca y que al igual que él, realizaba diferentes trabajos de investigación en el Departamento de Geología de esta misma universidad y compartía la afición por el coleccionismo de minerales. Las muestras llamaron por completo su interés y la tarde del domingo de esa misma semana decidieron acudir juntos para reconocer la cantera.

Al llegar a la explotación bajaron por el camino que la bordeaba por su lado SE y nada más comenzar el descenso observaron fragmentos de pegmatita con venas de apatitos muy alterados y prácticamente masivos, acumulados en los laterales del camino y dispersos por la escombrera. Había tanto material que estuvieron entretenidos hasta que anocheció y no llegaron a visitar la propia corta. Durante el regreso a casa celebraron el hallazgo puesto que, a pesar de no ser muestras de gran calidad, sólo pensaban en que eran los primeros en llegar y que las cantidades de apatito que habían visto sobrepasaron sus expectativas y prometían sorpresas.

Cada uno de ellos conservaba las muestras que habían recogido y quedaron en continuar investigando las posibilidades y en no comentárselo a nadie para aprovechar la exclusividad, que estaban seguros no duraría mucho. Sin embargo, a comienzos del verano de ese mismo año, el compañero debía dejar Salamanca y antes, decidió vender a varios conocidos comerciantes de la ciudad, una gran parte de lo que tenía acumulado. Meses después, estos comerciantes aprovecharían la Feria de Minerales, Fósiles y Gemas de Urretxu celebrada en noviembre de 2008 para exponer esas muestras por primera vez.

Desde ese momento, los apatitos comenzaron a etiquetarse simplemente como de La Fregeneda, localidad que de manera habitual se utilizaba para hacer referencia a la mina Feli. Esta mina se encuentra muy próxima a la cantera Alberto I y ya era muy conocida a nivel nacional por la presencia de lepidolita y grandes cristales de casiterita, lo que hizo pensar a los coleccionistas que no conocían la cantera Alberto I, que ésta era la mina donde se estaban extrayendo. De hecho, en el propio reportaje sobre la feria, no se llega a hacer referencia a la cantera sino únicamente al municipio. La confusión llegó a tal punto, que incluso hasta hoy se observan muestras de apatito de esta localidad mal etiquetadas en colecciones e incluso en Mindat¹.

Las muestras masivas destacaban sobre todo por su intenso color azul, pero los cristales de apatito mejor formados aparecían diseminados en la matriz, y tan solo mostraban algunas caras bien desarrolladas. En la mayoría de casos, se observaban fracturados o con moldes debidos a contactos con otros minerales.

Tras el verano de ese mismo año, el primer firmante del trabajo visitó de nuevo la cantera junto a su compañero de doctorado Ícaro Fróis Dias da Silva en el Instituto Geológico y Minero de España, para realizar una cartografía y recoger muestras de rocas y minerales para su tesis doctoral. En esa ocasión sí visitaron el interior de la corta para observar la estructura de los diques y fueron bajando niveles hasta el último, donde se encontraba el

¹ Ver página <https://www.mindat.org/loc-68179.html> “Feli Sn deposit, La Fregeneda, Salamanca, Castile and Leon, Spain”.

denominado Dique 5. De repente, observaron el suelo plagado de fragmentos de preciosos cristales brillantes azulados transparentes y traslúcidos, que en un primer momento llegaron a pensar que podía tratarse de aguamarinas. Recogieron todos los que pudieron y al levantar la vista hacia el frente, observaron una vena de cuarzo de hasta 50 cm de espesor con una gran mancha azul de apatitos en su interior, que cortaba el dique casi perpendicularmente (Fig. 11) y que incluso se adentraba en las pizarras. Prácticamente todos los apatitos se observaban embutidos en cuarzo, pero con una calidad que no se había visto hasta entonces y, además, de forma ocasional se apreciaban pequeñas geodas donde se encontraban aéreos (Fig. 12).



Figura 11: *Aspecto de la vena de cuarzo y fluorapatito que se observa en color azul (Fot. Carlos González Bargueño, 2009).*

Comenzaron a extraer muestras directamente del frente, pero desgraciadamente, la mayoría de los apatitos terminaban por desprenderse o romperse debido a que estaban previamente fracturados por la deformación de la vena, al recubimiento de cuarzo más duro y a los efectos de las voladuras. A pesar de todo, gracias al elevado número de muestras que se extrajeron, pudieron obtenerse ejemplares muy notables. Desde ese momento y hasta pasado el verano del año 2009 obtuvieron material de gran calidad prácticamente en exclusividad, puesto que poca gente conocía la localidad exacta.

Poco después vieron la luz los primeros trabajos de investigación realizados en la cantera tanto acerca de la estructura de los diques como de las venas de apatitos que fueron analizados mediante difracción de rayos X, confirmándose que se trataba de fluorapatito (Dias da Silva y González-Clavijo, 2008; Dias da Silva *et al.*, 2009). La publicación de estos trabajos aportó la localidad completa lo que facilitó la llegada de coleccionistas al lugar y con ello un notable incremento de muestras que pudieron extraerse durante algunos años.



Figura 12: *Detalle de una geoda de cuarzo en el interior del dique de pegmatita (Fot. Carlos González Bargeño, 2009).*

Lamentablemente, aproximadamente en 2012, la explotación de ese dique se detuvo y la corta en ese nivel comenzó a ser rellenada con material de la escombrera, lo que impidió la recuperación de más muestras.

CONSIDERACIONES GEOLÓGICAS: LAS PEGMATITAS DE LITIO Y LAS VENAS DE FLUORAPATITO

Geológicamente, la cantera Alberto I se localiza en la Zona Centro Ibérica, ubicada en el campo pegmatítico de la Fregeneda correspondiente a un destacado conjunto de pegmatitas, que aparecen encajadas principalmente en metasedimentos preordovícicos pertenecientes al CEG. Estas rocas metamórficas se disponen en forma de una banda con dirección E-W que se encuentra limitada por el N y E con Portugal, por el NO con el granito de Saucelle (alcalino), por el SE por el granito de Lumbrals (leucogranito peraluminico) y por el S con un granito de dos micas que a su vez es cortado por el granito de los Arribes (ITGE, 2000; Fig. 13). Destaca en toda el área un conjunto de fallas con direcciones SW-NE, generadas durante la deformación varisca.

En el caso de las pegmatitas, encajan a lo largo de las discontinuidades de los metasedimentos del CEG, como, por ejemplo, una importante red de fracturas y fallas con direcciones principalmente N-S, NNE-SSW, WNW-ESE y ENE-WSW. Tras la intrusión, se generó un intenso cizallamiento frágil de desgarre (senestro y dextro) y vertical (normal e inverso), que originó cuerpos tabulares alargados de dirección NNE-SSW, con una fuerte brechificación, milonitización y argilitización (Dias da Silva y González Clavijo 2008; Dias da Silva et al., 2009).

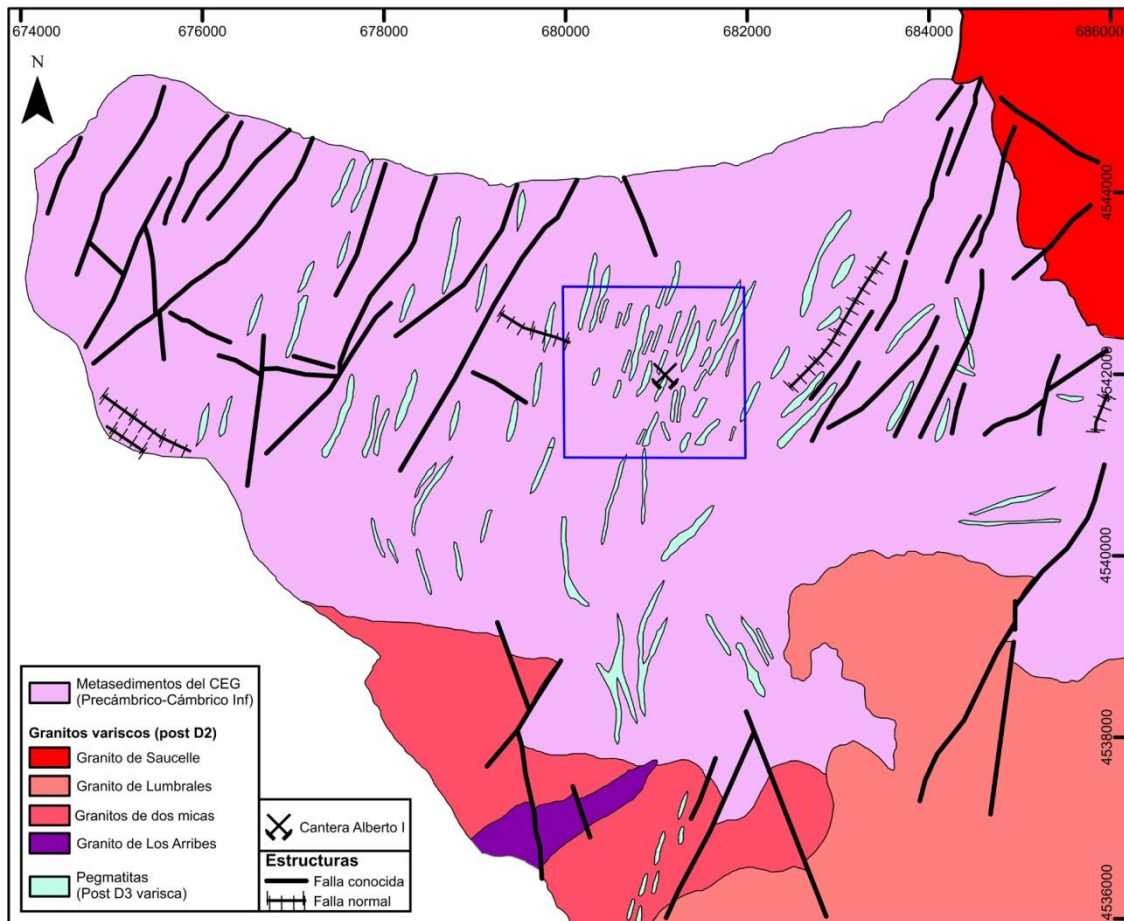


Figura 13: Mapa geológico general del campo pegmatítico de La Fregeneda modificado de ITGE (2000). En el cuadro azul se ha detallado la densidad de diques pegmatíticos.



Figura 14: Detalle de las pizarras encajantes de las pegmatitas de la cantera Alberto I (Fot. Carlos González Bargeño, 2009).

Han sido identificadas hasta 11 tipos diferentes de pegmatitas en este área, que a su vez son agrupadas en: 1) pegmatitas estériles con cuarzo y feldespato-K > albita, moscovita, turmalina $\pm$ andalucita $\pm$ granate; 2) pegmatitas-aplitas discordantes intermedias enriquecidas en albita con fosfatos de Fe-Mn, montebrasita, moscovita, biotita y feldespato-K con altos contenidos de Rb y Cs (Roda et al., 1999); 3) pegmatitas-aplitas discordantes fértiles enriquecidas principalmente en minerales de Li y/o casiterita, menos abundantes (Vieira et al., 2011).

Las pegmatitas de la cantera Alberto I se incluyen en el último grupo. Están formadas principalmente por cuarzo, feldespato potásico, albita, moscovita y espodumena, con menores cantidades de petalita, trazas de montebrasita y fosfatos de Fe y Mn (Errandonea Martín et al., 2022). También se han determinado berilo, casiterita y apatito como accesorios (Roda-Robles y Pesquera, 2007). Análisis químicos de estos diques mostraron contenidos de Li de hasta 9.070 ppm (Errandonea Martín et al., 2022).

Los diques presentan direcciones NNE-SSW (aproximadamente N10°E) y buzamiento subvertical y se habrían formado por el relleno de fracturas en relación a eventos tectónicos tardíos durante el Varisco (Fig. 14). La pegmatita no muestra zonación interna y el grosor varía entre 4 y 15 m aproximadamente (Roda-Robles y Pesquera, 2007).



Figura 15: Muestra de pegmatita alterada (17 x 13 cm) y atravesada por una vena de cuarzo y fluorapatito (Col. y Fot. Santos Barrios Sánchez).

En cuanto a las venas de fluorapatito, se observan cortando principalmente a las pegmatitas (Figs. 11 y 15) mediante un contacto gradual y no muestran relación genética con ellas. Se disponen en fracturas y en zonas de intersección de planos de fragilidad del encajante, en forma de una red de venas centimétricas y pequeños huecos, aunque en ocasiones alcanzan entre 40 y 50 cm. El hidrotermalismo que originó estas venas produjo en las pegmatitas una fuerte sericitación de plagioclasas y feldespatos potásicos

transformándolos a una mezcla de sericita, moscovita y restos de cuarzo y feldespato potásico con fluorapatito diseminado y clorita. Además, se han apreciado dos etapas de silicificación, una previa a los fluorapatitos y otra posterior tardía en forma de cuarzo lechoso idiomorfo de pequeño desarrollo que los recubre parcial o totalmente (Dias da Silva et al., 2009), aunque también pueden mostrar tamaños de hasta 6 cm de longitud (Figs. 16 y 17). Los apatitos pueden observarse sin el recubrimiento cuando están asociados a esos cuarzos de mayor tamaño o se encuentran en el interior de pequeñas geodas (Figs.: 17 a 20).



Figura 16: Cuarzos lechosos del Dique 5 de la cantera Alberto I. Conjunto de 8 x 6 x 6 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).

Las venas están compuestas principalmente por cuarzo y fluorapatito, junto a moscovita, sericita y clorita en mucha menor cantidad. Además, durante los diferentes muestreos realizados, fueron observados una serie de cristales romboédricos de hasta 1 cm muy alterados, que se desmenuzaban al tocarlos y que podrían tratarse de carbonatos. También se identificaron óxi-hidróxidos de Fe y Mn que tapizaban los minerales en forma de una fina capa negruzca.

En menor medida las venas pueden encajar también en las pizarras, aunque en este caso el contacto es contacto neto y la potencia disminuye hasta ser inferior a 1 cm. En esta situación no se han identificado alteraciones destacables, salvo alguna sericitización (Dias da Silva et al., 2009).



Figura 17: *Cuarzos lechosos del Dique 5 de la cantera Alberto I. Conjunto de 6 x 4,5 x 6 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 18: *Fluapatito de aproximadamente 1 cm junto a cuarzo lechoso idiomorfo (Col. y Fot. Carlos González Bargeño).*



Figura 19: Fluorapatitos de hasta 1,5 cm en el interior de una geoda junto a cuarzo lechoso idiomorfo. Tamaño de la muestra 10 x 10 cm (Col. y Fot. Carlos González Bargeño).



Figura 20: Fluorapatitos de 1 cm de longitud en el interior de una geoda (Col. y Fot. Carlos González Bargeño).



Figura 21: Detalle de fluorapatitos prismáticos junto a cuarzo lechoso parcialmente recubiertos de filosilicatos. Encuadre de 5 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).



Figura 22: Fluorapatito prismático hexagonal de color azul con biselado en las aristas envuelto parcialmente en sericita. Encuadre 3 mm. Col. Museo de Ciencias Naturales de Álava (Fot. Enrique Ortiz de Zárate).

MORFOLOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LOS FLUORAPATITOS

Al estudiar los ejemplares en muestra de mano, los cristales de fluorapatito son principalmente euhedrales y subeuhedrales con hábito prismático hexagonal (Figs. 21 a 26) y aristas biseladas (Figs. 22 y 23) y en ocasiones, presentan morfología tabular (Figs. 26 y 27).



Figura 23: Fluorapatito prismático hexagonal de color azul con biselado en las aristas incluido en cuarzo lechoso. Encuadre 3,5 mm. Col. Museo de Ciencias Naturales de Álava (Fot. Enrique Ortiz de Zárate).



Figura 24 (Izquierda): Fluorapatitos prismáticos hexagonales zonados. Cristales por encima de 1 cm de longitud (Fot. y Col. Carlos González Bargeño).

Figura 25 (Derecha): Fluorapatitos prismáticos hexagonales zonados. Tamaño del cristal mayor, 1,5 cm aproximadamente (Fot. y Col. Carlos González Bargeño).

Se disponen a modo de salbanda en el contacto con la pegmatita sericitizada (Fig. 15) y rodeando los restos de feldespatos potásicos, sobre sericita y moscovita (Dias da Silva et

al., 2009). También pueden observarse diseminados o formando masas de tamaños centimétricos con intercrecimiento de cuarzo (Figs. 28 y 29). En una última etapa de silicificación, tal y como se comentó anteriormente, tiene lugar la formación de una capa de cuarzo lechoso que recubre los fluorapatitos y que puede llegar a desprenderse (Figs. 15, 21, 26 y 28 a 32). Los tamaños de los cristales son muy variables, llegando a recuperar cristales centimétricos bien formados e incluso fragmentos de más de 4 cm de longitud. En ocasiones, cuando los fluorapatitos se encuentran sin recubrimiento de cuarzo, aparecen parcialmente tapizados de filosilicatos endurecidos que se retiran con dificultad (Fig. 33).



Figura 26: Conjunto de cristales de fluorapatito prismático y tabular, con restos de cuarzo lechoso. Tamaño de la muestra 6 x 3,5 x 2,9 cm (Fot. y Col. Santos Barrios Sánchez).



Figura 27: *Fluorapatitos tabulares de hasta 1 cm. Tamaño de la muestra 6 x 5 x 3,5 cm (Fot. y Col. Carlos González Bargueño).*



Figura 28: *Muestra de fluorapatitos masivos en cuarzo y cristales primáticos aislados idiomorfos zonados de hasta 2 cm de longitud. Tamaño de la muestra 11 x 8 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 29: *Detalle de la muestra anterior donde se observa un cristal de fluorapatito de 2 cm zonado, en el interior de cuarzo junto a fluorapatito masivo. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 30: *Fluorapatito zonado de 2,6 cm de longitud sobre cuarzo lechoso. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 31: *Fluorapatito zonado de 1,5 cm sobre cuarzo lechoso. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 32: *Fluorapatito de 1,4 cm de longitud recubierto parcialmente de cuarzo lechoso. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*

La fórmula química del apatito es $A_{10}(PO_4)_6Z_2$, donde la posición A está ocupada por cationes divalentes, principalmente Ca^{2+} pero también por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ... En esta misma posición pueden entrar elementos de tierras raras como Ce^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} y Sm^{3+} e iones de metales alcalinos Na^+ y K^+ para formar una sustitución equivalente, con $(PO_4)^{-3}$ ocupado por $(SiO_4)^{-4}$, $(SO_4)^{-2}$, $(CO_3)^{-2}$, etc. La posición Z puede ser reemplazada por aniones como F-OH-Cl (Yan et al., 2022).



Figura 33: *Fluorapatitos recubiertos de filossilicatos y algunos cristales de cuarzo lechoso. Tamaño de la muestra 2,5 x 2 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*

La mayoría muestran un apreciado color azul celeste con un característico zonado longitudinal, más o menos desarrollado, variando de azul intenso en el centro a tonos más claros e incluso verdosos hacia los bordes del cristal, para terminar en color blanco o incluso transparente (Figs. 24, 25, 27, 29, 30, 31 y 34 a 37). Existe también una zonación transversal menos evidente, que se observa en el estudio de las muestras al microscopio (Dias da Silva et al., 2009). En mucha menor cantidad se han observado colores rosas y morados (Figs. 9 y 10), aunque en este caso los fluorapatitos son de tamaño mucho menor a los de color azul. Estas variaciones de color obedecen a ligeros cambios en la composición química, por lo que se ha realizado una caracterización composicional preliminar mediante análisis en un microscopio electrónico de barrido con analizador (SEM-EDS: JEOL JSM-6490LV) y en micro-fluorescencia de rayos-X (μ FRX: espectrómetro Bruker modelo M4 Tornado).



Figura 34: *Fluorapatito de 2 x 1,4 cm de longitud, recubierto parcialmente de cuarzo lechoso con un bonito zonado. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 35: *Fluorapatitos prismáticos con evidente zonado recubiertos parcialmente de cuarzo lechoso. Longitud del cristal principal 1,5 cm. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 36: *Fluorapatitos prismáticos zonados recubiertos parcialmente de cuarzo lechoso. Cristal principal de 1 cm de longitud. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*



Figura 37: *Fluorapatitos prismáticos zonados recubiertos parcialmente de cuarzo lechoso. Cristal principal de 0,6 cm de longitud. Col. Santos Barrios Sánchez (Fot. Jesús Montes Chico).*

Se han realizado 3 análisis químicos semicuantitativos mediante SEM-EDS en cristales de fluorapatito para obtener su composición (Tabla I, Fig. 38), y en donde se ha comprobado la presencia de F (11,06% wt) y la ausencia de Cl. Los contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ corresponden a contaminación por restos de cuarzo y filosilicatos.

Tabla I

Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	F
1,88	3,61	42,74	39,86	0,85	11,06

Tabla I. Composición media (n=3; % en peso) de los fluorapatitos de la cantera Alberto I obtenida mediante análisis de SEM-EDS.

Igualmente se han llevado a cabo análisis mediante μ FRX que determina los elementos comprendidos entre Na (Z=11) y U (Z=92), por lo que el F no es detectado. Sin embargo, este elemento ya ha sido confirmado. En este caso, los resultados se han utilizado para determinar posibles contenidos de elementos traza, por su mayor sensibilidad a éstos que el análisis mediante SEM. Los resultados se muestran en la tabla II junto a imágenes de algunos de los puntos analizados (Fig. 39).

Tabla II

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	SrO
Alb-01	0,06	0,57	0,89	43,09	0,00	0,00	54,41	0,53	0,04	0,41
Alb-02	0,00	0,34	0,52	43,41	0,00	0,01	54,90	0,37	0,03	0,42
Alb-03	0,07	4,27	5,72	35,07	0,09	0,30	52,88	0,49	0,72	0,39
Alb-04	0,01	3,35	4,84	39,63	0,00	0,10	51,03	0,20	0,19	0,65
Alb-05	0,26	4,10	5,44	35,34	0,08	0,25	52,90	0,53	0,66	0,42
Alb-06	0,00	3,34	4,93	39,73	0,00	0,10	50,86	0,20	0,19	0,66
Alb-07	0,00	1,10	1,38	41,24	0,00	0,06	54,69	0,39	0,33	0,81
Alb-08	0,00	0,91	1,10	40,86	0,00	0,05	55,60	0,54	0,22	0,71
Alb-09	0,18	2,50	2,93	40,68	0,00	0,01	53,04	0,23	0,19	0,25
Alb-10	0,32	2,01	2,41	41,32	0,00	0,00	53,39	0,23	0,11	0,21
Alb-11	0,12	1,96	2,32	41,30	0,00	0,03	53,54	0,29	0,15	0,28
Alb-12	0,04	1,63	1,95	41,65	0,00	0,03	54,08	0,29	0,09	0,23
Media	0,09	2,17	2,87	40,28	0,01	0,08	53,44	0,36	0,24	0,45

Tabla II. Resultados de los análisis químicos (% en peso) sobre fluorapatitos de la cantera Alberto I. Debido a las limitaciones de la técnica el F no puede ser detectado.

Los resultados obtenidos en μ FRX ofrecen mayor variedad composicional, aunque los valores de Al₂O₃, SiO₂, SO₃ y K₂O igualmente corresponden a contaminación por los restos de otros minerales. Hay que destacar la presencia de cantidades traza de Mg²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺ y Fe²⁺, este último también determinado por SEM-EDS, que estarían sustituyendo al Ca²⁺ (Yan et al., 2022).

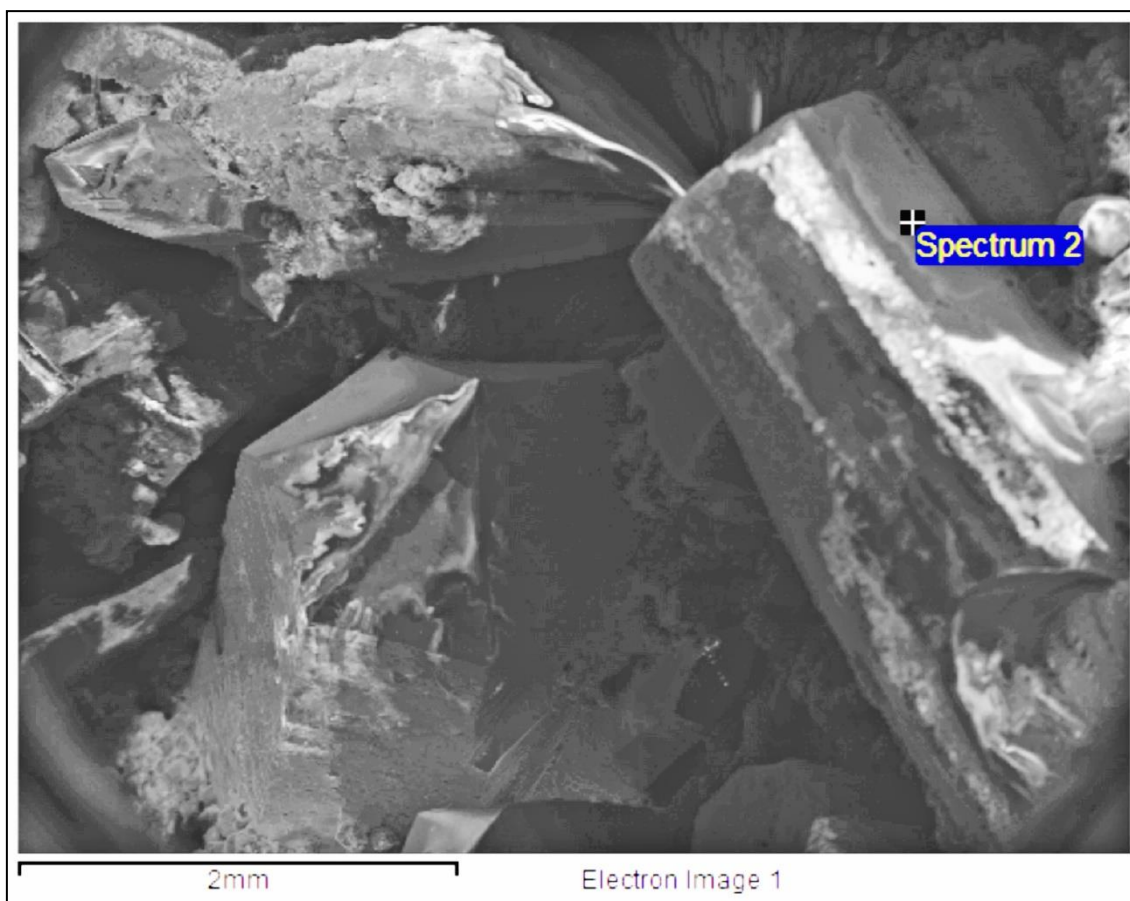


Figura 38: Microfotografía en SEM-EDS de uno de los cristales de apatito analizados (derecha) junto a un cristal de cuarzo (izquierda) (Fot. José Manuel Compañía Prieto).

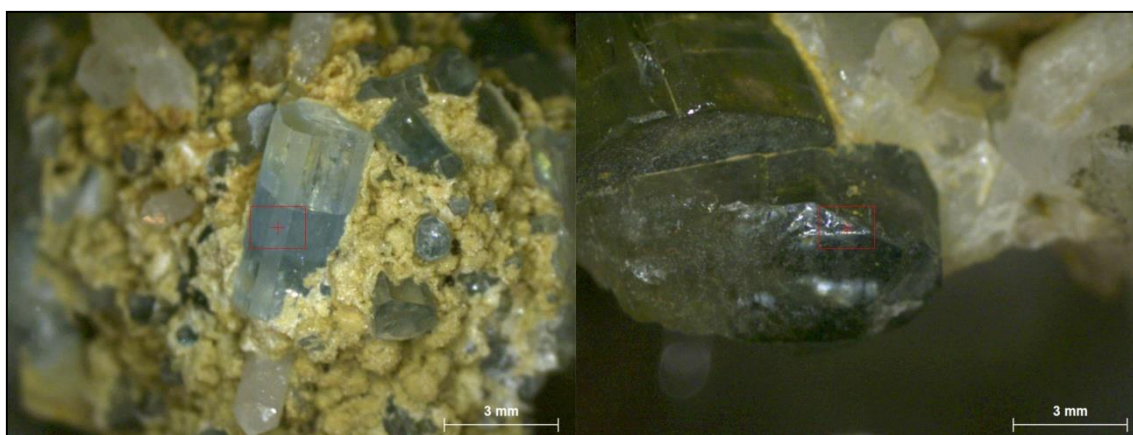


Figura 39: Fotografías realizadas con la cámara del espectrómetro durante los análisis de fluorapatitos. La cruz dentro del cuadro rojo indica el punto de análisis (Fot. José Manuel Compañía Prieto).

Johnson et al. (1963) indican que el color azul de los apatitos se debe a la presencia de Mn y a defectos cristalinos, a partir de estudios de apatitos azules de la mina Hugo (Keystone, Dakota del Sur, USA), que podrían estar en forma de MnO_4^{3-} sustituyendo posiciones PO_4^{3-} . Posteriormente, Gilinskaya y Mashkovtev (1995) relacionan el color azul y azul oscuro en apatitos a la presencia de radicales SO_3^- y a iones MnO_4^{3-} respectivamente.

Son muy conocidas algunas propiedades lumínicas de los apatitos, como la fluorescencia. Al exponerlos a la luz ultravioleta de onda larga (365 nm), los cristales azules emiten luz

con colores rosa-naranja apagado mientras que para los de color gris verdoso o azul oscuro y los incoloros es amarillo-naranja (Figs. 40 a 42). En el caso de los de color morado, la luminiscencia es de color naranja intenso. Las variaciones en el color de la fluorescencia son debidas a diversas causas como defectos del cristal o sutiles variaciones composicionales, como sustituciones catiónicas o la presencia de elementos de tierras raras (Waychunas, 2002; Yan et al., 2022).



Figura 40: *Fluorapatitos de color azul intenso. Tamaño de la muestra 5 x 3,5 cm (Col. y Fot. Carlos González Bargeño).*



Figura 41: *Colores de fluorescencia para los fluorapatitos de la muestra anterior bajo luz ultravioleta de onda larga (Fot. Carlos González Bargeño).*

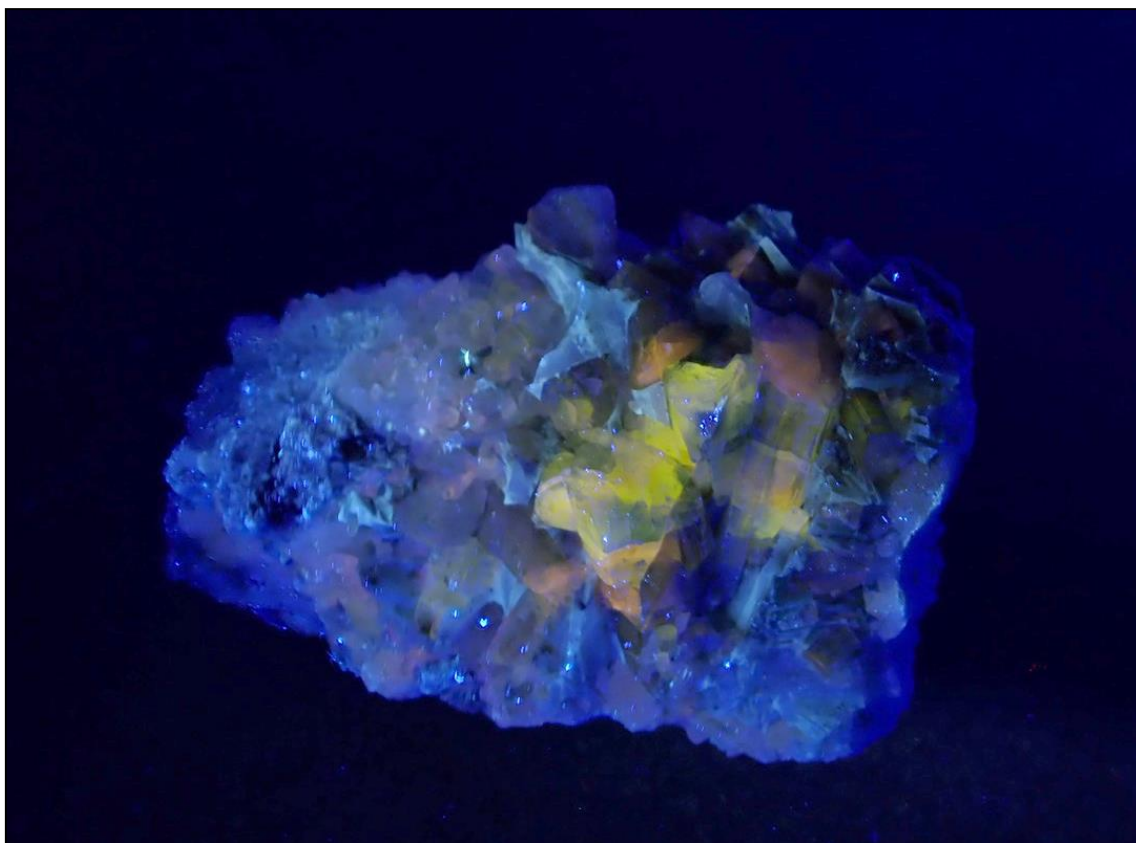


Figura 42: Otra postura de la muestra anterior donde se observan los colores de fluorescencia de los fluorapatitos bajo luz ultravioleta de onda larga (Fot. Carlos González Bargeño).

Además, los fluorapatitos de color azul intenso muestran fosforescencia durante algunos segundos. Ésta puede producirse por la presencia de elementos que permitan niveles energéticos intermedios en los que puedan aparecer estados electrónicos excitados de tipo triplete, o bien a la presencia de defectos estructurales que pueden atrapar electrones como por ejemplo vacantes de cationes o aniones. Hay diversos estudios que relacionan la presencia de Mn y elementos de tierras raras en la estructura del apatito con las variaciones en sus propiedades luminiscentes (p.e.: Gaft et al., 1997; Hughes et al., 2004).

A pesar de los diferentes estudios realizados sobre la relación de la luminiscencia con la concentración de Mn^{2+} , la presencia de elementos inhibidores o ciertos sensibilizadores, parece no haber consenso (Waychunas, 2002). Por ejemplo, por un lado, se mostró fluorescencia de apatitos con Mn debilitada por la presencia de arseniato sustituyendo a fosfato mientras que los apatitos de arseniato puro son altamente fluorescentes (Perseil et al., 2000). En el caso de apatitos de Panasqueira (Portugal) se demostró con análisis estadísticos que la fluorescencia no se relacionaba con la presencia de Mn^{2+} sino por su coexistencia con elementos de tierras raras como Eu^{2+} y Ce^{3+} (Knutson et al., 1985).

Modreski (1987) indica que los colores de la fluorescencia se deben generalmente a impurezas de elementos de tierras raras como Eu^{2+} que aporta color azul-violeta, a la combinación de ellas como por ejemplo Eu, Ce, Sm y Dy, que dan lugar a colores azul, blanco o rosa y a la presencia de Mn^{2+} que da color amarillo.

Waychunas (2002) indica que el color azulado por fluorescencia de debe a Ce^{3+} y Eu^{3+} mientras que el naranja a Mn^{2+} , por lo que, si hay cantidades aproximadas de cada uno, el color será rosa y existirá una gradación de color según el contenido de estos elementos que varía de naranja a rosa hasta el azul. Por ejemplo, los apatitos de Långban (Suecia) presentan fluorescencia en tonos de amarillo a naranja rojizo (y ausencia de rosa y violeta

o azul) por los contenidos de Mn^{2+} y por la ausencia de elementos de tierras raras. Esto parece sugerir una importante interferencia entre los efectos sensibilizadores e inhibidores de los elementos presentes, que hace necesario un estudio caso por caso para poder llegar a conclusiones generales.

La fluorescencia debida al Mn^{2+} de la composición de los fluorapatitos de la cantera Alberto I se debe a la ausencia de otros elementos que actúan de manera contraria como Cu^+ , Ni^{2+} y Fe^{3+} (Waychunas, 2002; Liu et al., 2022), por lo que el Fe de los resultados obtenidos sugiere que éste está presente como Fe^{2+} .

Los apatitos de la mina Celia (Jumilla, Murcia, España) muestran fluorescencia en colores amarillos y naranjas. Si comparamos los contenidos de elementos traza de estos apatitos calculados por microsonda electrónica (Ochando et al., 2001; Tabla III) con los que presentan los fluorapatitos de Alberto I, observamos que en estos últimos aparece mayor contenido de MnO y FeO y menor de SrO y MgO, y en ambos no se han detectado elementos de tierras raras, lo que podría explicar esa luminiscencia diferente. Sin embargo, no puede descartarse por completo la presencia de estos elementos en niveles por debajo de los límites de las técnicas utilizadas, dado que mencionan la presencia en el espectroscopio de finas líneas de Nd y Pr en la región del amarillo.

Tabla III

	Ce₂O₃	MgO	MnO	FeO	SrO	Cl
Alberto I	n.d.	0,09	0,36	0,24	0,45	n.d.
Mina Celia	n.d.	0,17	0,05	0,00	0,83	0,55

Tabla III. Comparación de los contenidos de elementos traza (% en peso) en fluorapatitos de la cantera Alberto I (μ FRX) y apatitos de mina Celia (microsonda electrónica).

Por otro lado, Yan et al. (2022) muestran que apatitos verdes bajo luz ultravioleta (365 nm) presentan fluorescencia muy débil, mientras que para apatitos verde azulado y azules es entre rosa y morado. Combinando esos resultados con análisis por LA-ICP-MS, observaron que los colores entre el naranja y el rojo se deben a la presencia de Mn^{2+} , Pr^{3+} y Sm^{3+} y entre azul y violeta a Ce^{3+} , Eu^{3+} y Dy^{3+} . Además, los contenidos de Mn^{2+} , Pr^{3+} y Sm^{3+} aumentan desde los apatitos verdes a los azules, por lo que la interacción de estos tres proporciona la fluorescencia en colores naranja-rojo. Estos colores son compatibles con los fluorapatitos de la cantera Alberto I que presentan contenidos destacables de Mn^{2+} , aunque no han podido ser determinados los contenidos de elementos de tierras raras, posiblemente al encontrarse en cantidades por debajo del límite de detección de las técnicas utilizadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a Antonio Areas, quien fuera director facultativo de la cantera Alberto I, por la valiosa información que ha compartido para completar este trabajo y colaborar con nosotros en todo lo que le pedimos.

Del mismo modo, agradecer a Carlos González Bargueño, Jesús Montes Chico, Enrique Ortiz de Zárate y Jesús Alonso Ramírez su colaboración con la realización y cesión de material fotográfico, imprescindible para la realización de este trabajo. Gracias igualmente a Bárbara Bejarano Neila por su ayuda inestimable con el tratamiento de las imágenes.

Por último, a los revisores anónimos, por sus comentarios y correcciones que han servido para mejorar este trabajo.

REFERENCIAS

- DIAS DA SILVA, I., BARRIOS, S. & COMPAÑA, J.M. (2009): Descripción de las venas de Fluorapatito en pegmatitas de la zona de La Fregeneda (Salamanca). *Macla*, **11**: 77-78. ISSN 1885-7264.
- DIAS DA SILVA, I. & GONZÁLEZ CLAVIJO, E. (2008): Encuadre estructural del enjambre de diques pegmatíticos de La Fregeneda (Zona Centro Ibérica - España). Libro de resúmenes de las I Jornadas de Investigadores en Formación en Ciencias de la Tierra, Instituto Geológico y Minero de España, 78 págs.
- ERRANDONEA-MARTIN, J., GARATE-OLAVE, I., RODA-ROBLES, E., CARDOSO-FERNANDES, J., LIMA, A., DOS ANJOS RIBEIRO, M. & TEODORO, A.C. (2022): Metasomatic effect of Li-bearing aplite-pegmatites on psammitic and pelitic metasediments: Geochemical constraints on critical raw material exploration at the Fregeneda–Almendra Pegmatite Field (Spain and Portugal). *Ore Geology Reviews*, **150**, 105155. doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105155.
- GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G., BOULON, G., SHOVAL, S. & CHAMPAGNON, B. (1997): Accommodation of rare-earths and manganese by apatite. *Optical Materials*, **8**: 149-156.
- GILINSKAYA, L.G & RUDOLF, I.M. (1995): Blue and green centers in natural apatites by ERS and optical spectroscopy data. *Journal of Structural Chemistry*, **36** (1): 76-86. DOI:10.1007/BF02577752.
- HUGHES, J.M., ERTL, A., BERNHARDT, H-J., ROSSMAN, G.R. & RAKOVAN, J. (2004): Mn-rich fluorapatite from Austria: Crystal structure, chemical analysis and spectroscopic investigations. *American Mineralogist*, **89**: 629-632.
- ITGE (2000). Memoria del Mapa Geológico de España escala 1:50,000 n°474/5 Lumbrales. Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid, 107 págs. ISBN: 84-7840-405-8.
- JCYL (2007): La Minería en Castilla y León. Sociedad de Investigación y Explotación Minera de Castilla y León S.A. Junta de Castilla y León, Consejería de Economía y Empleo, 399 págs. ISBN: 978-84-9718-445-8.
- JOHNSON, P.D, PRENER, J.S. & KINGSLEY, J.D. (1963): Apatite: origin or blue color. *Science*, **141**: 1179-1180, DOI: 10.1126/science.141.3586.1179.
- KNUTSON, C., PEACOR, D.R. & KELLY, W.C. (1985): Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tin-tungsten deposit, Beira-Baixa, Portugal. *American Mineralogist*, **70**: 829-837.
- LIU, H., LIAO, L., PAN, X., SU, K., SHUAI, P., YAN, Z., GUO, Q. & MEI, L. (2022): Recent research progress of luminescent materials with apatite structure: A review. *Open Ceramics*, **10**, 100251. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100251.
- MODRESKI, P.J. (1987): Ultraviolet fluorescence of minerals--Examples from New Mexico. *New Mexico Geology*, **9** (2): 25-30. ISSN: 2837-6420.
- OCHANDO, L.E., MORENO, R., ESTEVE, V.J., REVENTÓS, M.M. & AMIGÓ, J.M. (2001): Comparison between refinement results of apatites from Celia mine (Murcia,

Spain) using X-ray diffraction powder and single-crystal data. *Acta Geologica Hispanica*, **36** (1-2): 165-173.

PERSEIL, E.A., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D. (2000): As-bearing fluorapatite in manganiferous deposits from St. Marcel-Praborna, Val D'Aosta, Italy. *Canadian Mineralogist*, **38**:101-117.

RODA-ROBLES, E., PESQUERA, A., VELASCO, F. & FONTÁN, F. (1999): The granitic pegmatites of the Fregeneda área (Salamanca, Spain); characteristics and petrogenesis. *Mineralogical Magazine*, **63** (4): 535-558.

RODA-ROBLES, E. & PESQUERA, A. (2007): Locality no. 3: Lepidolite-spodumene-rich and cassiterite-rich pegmatites from the Feli open-pit, (La Fregeneda, Salamanca, Spain). En: Alexandre Lima y Encarnación Roda-Robles eds., Granitic pegmatites: The state of the art-field trip guidebook. Memórias nº 9, Universidade do Porto, 55-64.

VIEIRA, R., RODA-ROBLES, E., PESQUERA, A. & LIMA, A. (2011): Chemical variation and significance of micas from the Fregeneda-Almendra pegmatitic field (Central-Iberian Zone, Spain and Portugal). *American Mineralogist*, **96**: 637-645.

WAYCHUNAS, G.A. (2002): Apatite luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48** (1): 701-742. DOI:10.2138/rmg.2002.48.19.

YAN, Q., LIU, Z. & GUO, Y. (2022): Study on Fluorescence Properties of Green-Blue Apatite. *Crystals*, **12**. 866. <https://doi.org/10.3390/cryst12060866>.

ACOPIOS

Revista Ibérica de Mineralogía



ACOPIOS

An Iberian Mineralogist Journal

ISSN 2171-7788



V142023

MTI EDIT

Foto Portada / Foto da Capa:

*Fluorapatito zonado de 2,5 cm sobre cuarzo.
Cantera Alberto I, La Fregeneda, Salamanca
Col. Santos Barrios
Fot. Santos Barrios*

ACOPIOS

Revista Ibérica de Mineralogía

ISSN 2171-7788



<https://mti-acopios.blogspot.com>

V142023

MTI EDIT