

Sobre la presencia de sulfuro de mercurio cúbico (Metacinnabario) en el distrito minero de Almadén (Ciudad Real, España)

Juan VIÑALS OLIA*
Carles CURTO MILÀ**
Carlos NÚÑEZ ÁLVAREZ***

ABSTRACT

VIÑALS, J., CURTO, C. & NÚÑEZ, C. About the Presence of Metacinnabar in Almadén Mining District (Ciudad Real, Spain).

The presence of Metacinnabar is undoubtedly established in Almadén and Entredicho mercury ores.

Morphology and paragenesis are described and the results of characterization by conventional microscopy (including reflection microscopy), X-Ray diffractometry and X-Ray dispersive energy (EDS) are expressed.

In spite of the absence of the hexaedral phase in the intergranular mineralization of quartzites, the presence of Metacinnabar in the carbonated veins must be considered in general ore mineralogeneses in the Almadén district.

Key words: Metacinnabar, Almadén, El Entredicho, Cinnabar, Quicksilver.

RESUMEN

Se confirma la presencia de la fase cúbica del sulfuro de mercurio (Metacinnabario) en los yacimientos de Almadén y Entredicho.

Se describen su paragénesis y morfología así como los resultados de la caracterización por microscopía convencional (incluyendo microscopía por reflexión), difracción de Rayos-X y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS).

A pesar de la ausencia de la fase cúbica en la mineralización intergranular de las cuarcitas, la presencia de Metacinnabario debería ser considerada en la mineralogénesis global del criadero.

Palabras clave: Metacinnabario, Almadén, El Entredicho, Cinnabario, Mercurio.

* Depart. de Ingeniería y Metalurgia. Facultad de Ciencias Físicas y Químicas. Universidad Central de Barcelona. 08028 Barcelona.

** Museu de Geologia de Barcelona. Parc de la Ciutadella s/n. 08003 Barcelona.

*** Depart. de Ingeniería y Metalurgia. Facultad de Ciencias Físicas y Químicas. Universidad Central de Barcelona. 08028 Barcelona.

INTRODUCCIÓN

En gran parte de los yacimientos de mercurio (Dickson y Tunell 1959, Park y Macdiarmid 1975), se ha citado el sulfuro de mercurio en su fase cúbica (Metacinnabario), el cual aparece, en general, de forma minoritaria y subordinado a la fase hexagonal (Cinnabario).

En contraste, sobre la presencia de Metacinnabario en Almadén, persisten en la literatura bastantes incertidumbres.

La primera posible noticia sobre la citada especie en Almadén (Calderón 1910), habla de un ejemplar descrito como «Guadalcazarita», que figura en las colecciones del Museo de Ciencias Naturales de Madrid, constandingo como localidad de origen «Valdeazogues», presentándose (sic) en masa negruzca, mate, con textura brechiforme.

En la mayoría de los numerosos trabajos, memorias y libros consultados y seleccionados, de tipo geológico, mineralógico, minero, mineralogenético y metalúrgico, no se han confirmado nuevos hallazgos. (Arnold *et al.* 1971, Guilemany 1974, Crawford 1988, Galán y Mirete 1979, Hernández *et al.* 1926, Puche e Iraizoz 1987, Ransome 1921, Raynaud 1941, Van Der Veen 1924, Vázquez 1982).

Saupé (1973), en un principio, clasifica el Metacinnabario como especie dudosa en Almadén. No obstante, en nota posterior (1974), señala que González Vaquero le ha comunicado verbalmente la presencia indudable de esta fase en la mina de Almadén, concretamente en el piso 19 del nivel San Pedro, en las vetas de tipo dolomítico.

Asimismo, el Mapa Metalogenético de España (I.G.M.E., 1972), en la hoja correspondiente a las mineralizaciones de mercurio, señala la presencia del Metacinnabario como mineralización secundaria; desconocemos si esta referencia se ha tomado de Calderón (1910), de Saupé (1974) o de posteriores hallazgos.

Posteriormente, Bru de Sala *et al.* (1982) mencionan el Metacinnabario como existente en El Entredicho, sin que quede determinado, tampoco, el origen de la cita.

El propósito de la presente nota es confirmar la presencia de Metacinnabario en los criaderos de Almadén y de El Entredicho.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales que se discuten son el resultado de una selección de muestras recogidas en el transcurso de una investigación mineralógica, en conexión, en parte, con trabajos sobre investigación hidrometalúrgica.

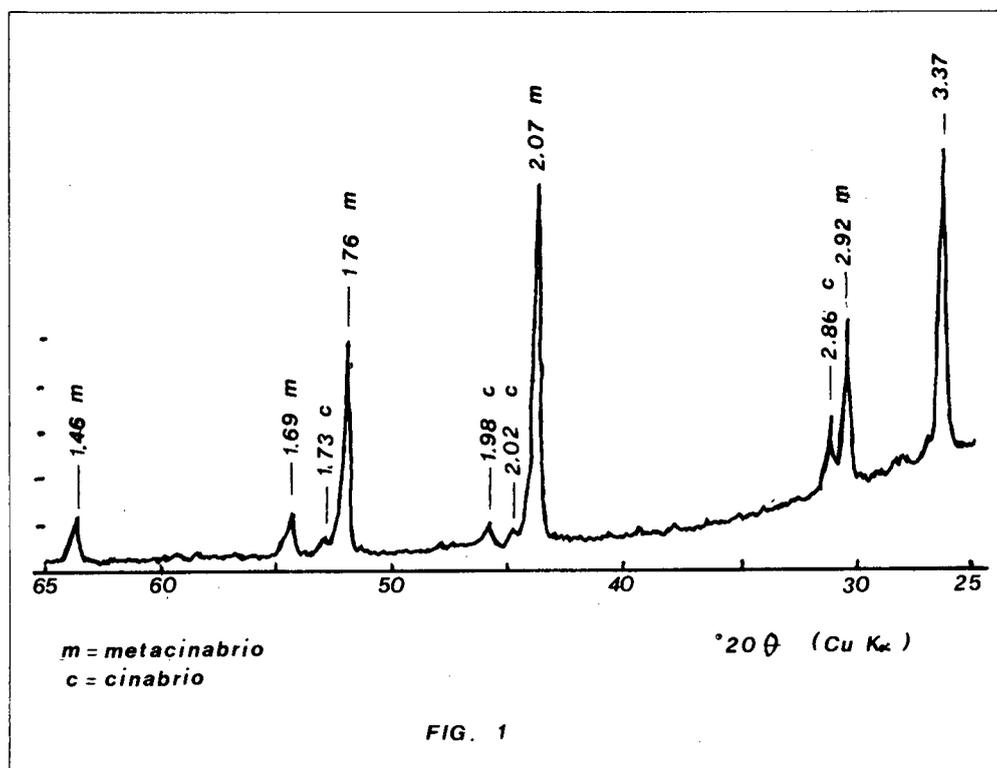
Se han examinado muestras de la mina El Entredicho procedentes del denominado «mineral intermedio», observándose la presencia de Metacinnabario en siete de ellas, recogidas entre los años 1976 y 1981. Los materiales estudiados de la mina Almadén corresponden a seis muestras recolectadas esporádicamente, desconociéndose su localización exacta en el criadero. Los ejemplares estudiados de ambas minas se hallan depositados en las colecciones de J. Viñals (Vilanova i la Geltrú), M. Masoliver (Barcelona), J. Folch Girona (Barcelona), P. Sardà (Barcelona) y Museo de Geología de Barcelona (muestra n.º 14.236).

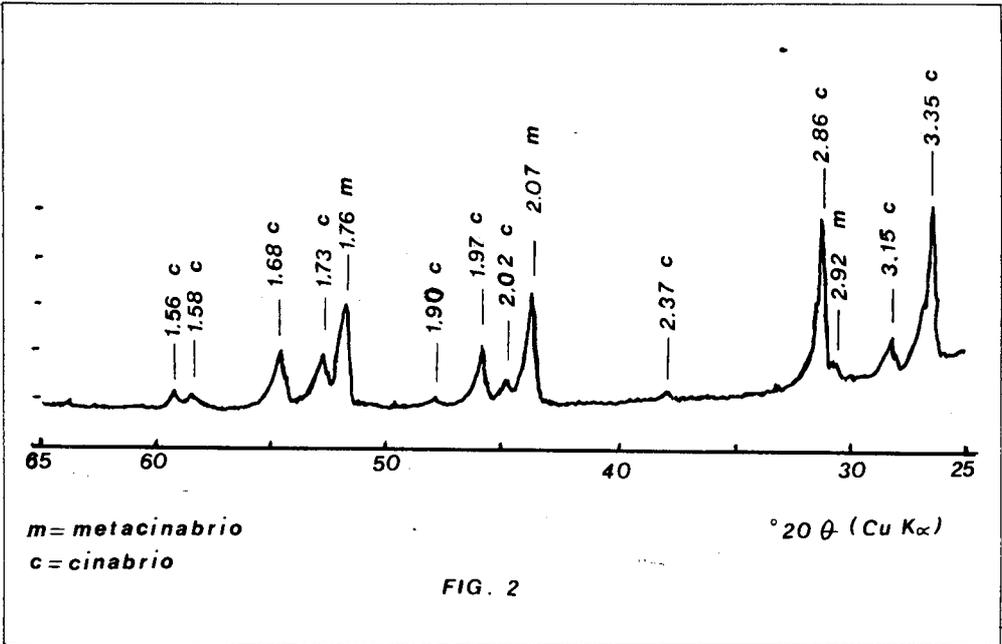
La caracterización se ha efectuado por microscopía convencional (incluyendo microscopía por reflexión) y microscopía electrónica de scanning en conjunción con el microanálisis por energía dispersiva de Rayos-X.

RESULTADOS

1. Mina El Entredicho

Los difractogramas obtenidos se dan en las figuras 1 y 2. Ambos difractogramas reflejan la íntima asociación Metacínabrio-Cínabrio observada en El Entredicho. La Figura 1 corresponde a una zona con Metacínabrio predominante (zona A de la micrografía 1 de la lámina), correspondiendo la Fig. 2 a la zona B de la misma micrografía, en la cual predomina el Cínabrio.





El análisis por Energía Dispersiva de Rayos-X se ha realizado seleccionando previamente, por microscopia de reflexión, la homogeneidad de las áreas a analizar. Los resultados, en la tabla 1, muestran una parcial sustitución del Hg por Zn.

La morfología y paragénesis se muestran en las micrografías 1, 2, 3, 4 de la Lámina 1. El Metacinnabrio se ha observado siempre en las venas carbonatadas de las cuarcitas, generalmente en masas compactas (fotos 1 y 2), y en íntima asociación con el Cinabrio.

En las cavidades se presenta en formas globulares en cuya superficie destacan pequeños cristales aparentemente tetraédricos, muy poco definidos (foto 3). En dichas cavidades se ha observado asociado a la Dolomita y al Cinabrio botroidal (foto 4) o idiomorfo (foto 3). A menudo este último se halla implantado sobre el Metacinnabrio (foto 5).

2. Mina Almadén

En la Figura 3 se da el difractograma de una muestra típica. El análisis por EDS (tabla 1) señala, como en el caso de El Entredicho, una parcial sustitución del Hg por el Zn.

La morfología y paragénesis observadas son análogas a El Entredicho. Se ha observado comúnmente en las vetas carbonatadas, en cuyas fisuras aparece también en agregados esferoidales de microcristales implantados en romboedros de Dolomita (foto 6 de la Lámina 1) y asociado al Cinabrio (foto 7), Siderita (foto 8) y Pirita (foto 9).

Los resultados del análisis EDS se dan en la tabla 1.

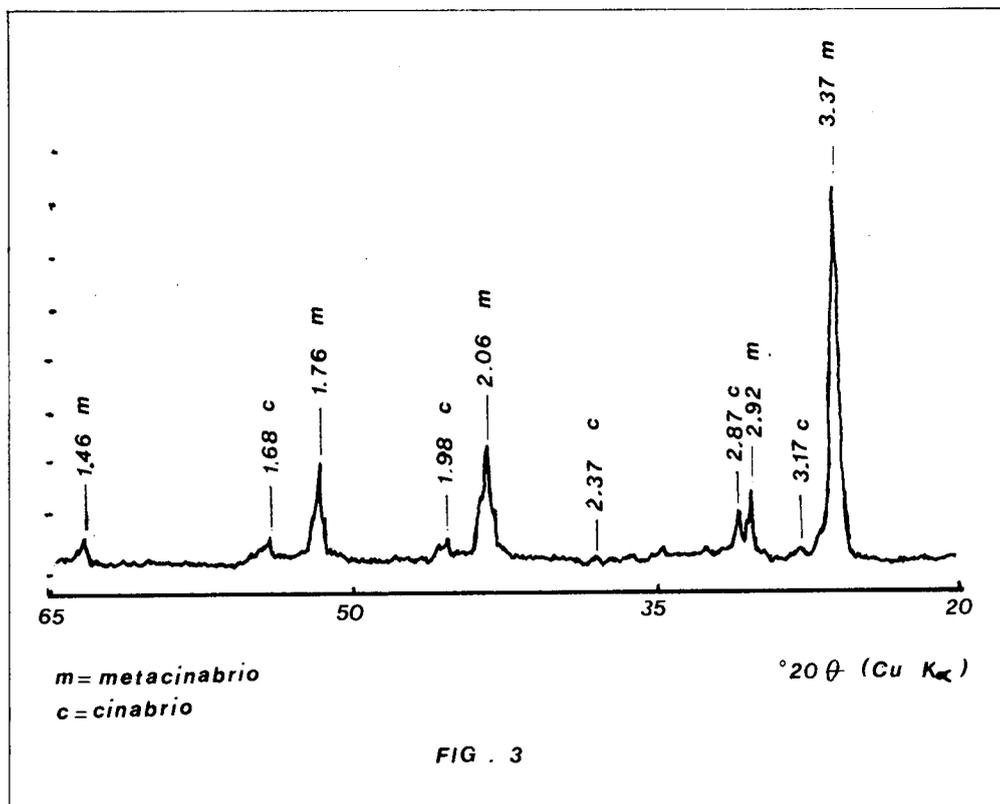


TABLA 1 - Composición Química

	1	2	3	4	5	6
% S	13,78	n.d.	n.d.	n.d.	14,58	14,24
% Hg	86,22	84,3	84,8	84,7	79,73	83,38
% Zn	—	1,7	1,3	1,4	4,23	2,17
% Fe	—	0,2	0,2	0,2	—	—
% Se	—	<0,1	<0,1	<0,1	1,08	—

1. HgS.
2. Almadén. Análisis EDS.
3. El Entredicho. Análisis EDS.
4. El Entredicho. Análisis EDS.
5. Guadalcazar (México). (PALACHE C. et al. 1966.)
6. Pola de Lena (Asturias). (PALACHE C. et al. 1966.)

EXPLICACIÓN DE LA LÁMINA

Foto 1.

Metacínabrio masivo asociado al Cínabrio.

A. Metacínabrio predominante.

B. Cínabrio predominante.

(El Entredicho).

Foto 2.

Metacínabrio en masas compactas asociado a Cínabrio. (El Entredicho).

Foto 3.

Metacínabrio globular con Cínabrio y Dolomita. (El Entredicho).

Foto 4.

Metacínabrio asociado a Cínabrio botroidal. (El Entredicho).

Foto 5.

Cínabrio cristalizado implantado sobre Metacínabrio masivo (El Entredicho).

Foto 6.

Metacínabrio globular implantado sobre cristales de Dolomita, con Cínabrio idiomorfo y Pirita (Almadén).

Foto 7.

Cristales de Metacínabrio en asociación globular, asociados a Dolomita y Cínabrio. (Almadén).

Foto 8.

Metacínabrio asociado a Dolomita y Siderita (de color amarillento en la foto). (Almadén).

Foto 9.

Metacínabrio asociado a Pirita idiomorfa (Almadén).

PLATE 1 EXPLANATION

Photo 1.

Massive Metacinnabar associated to cinnabar.

A. Prevailing Metacinnabar.

B. Prevailing Cinnabar.

(El Entredicho ore).

Photo 2.

Compact massive Metacinnabar associated to Cinnabar. (El Entredicho ore).

Photo 3.

Globular Metacinnabar with Cinnabar and Dolomite. (El Entredicho ore).

Photo 4.

Metacinnabar associated to botrioidal Cinnabar. (El Entredicho ore).

Photo 5.

Implanted Cinnabar on massive Metacinnabar. (El Entredicho ore).

Photo 6.

Globular Metacinnabar implanted on Dolomite crystals with idiomorph Cinnabar and Pirite. (Almadén ore).

Photo 7.

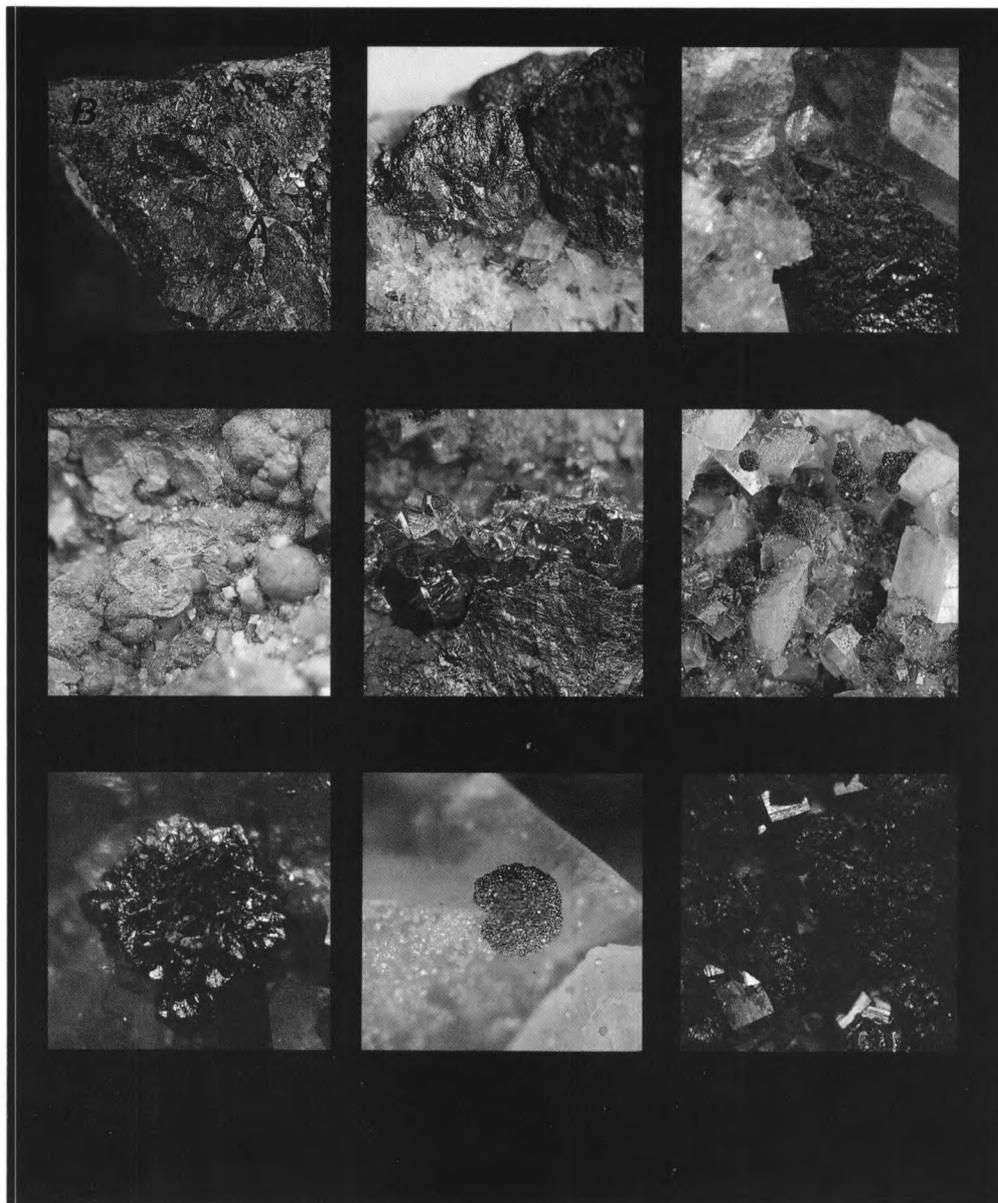
Metacinnabar crystals (globular association) with Dolomite and Cinnabar. (Almadén ore).

Photo 8.

Metacinnabar associated to Dolomite and Siderite (yellowish in the picture). (Almadén ore).

Photo 9.

Metacinnabar associated to idiomorph Pirite. (Almadén ore).



CONCLUSIÓN

La incertidumbre mantenida sobre la presencia de Metacínabrio en el distrito de Almadén es debida, probablemente, tanto a su relativa rareza en el yacimiento como a su comprobada ausencia en las denominadas «cuarcitas de criadero», que han ocupado, debido a su singular constitución, la mayor parte de los trabajos mineralotécnicos y genéticos.

Incluso con medios y técnicas avanzadas aplicados a las menas del distrito (microscopía electrónica de barrido, microsonda electrónica y difracción de rayos X), se ha comprobado la ausencia de la fase cúbica del sulfuro de mercurio como mineralización intergranular de las cuarcitas (Calvo y Guilemany 1975, Calvo *et al.* 1982).

Es bien sabido (Barnes *et al.* 1967, Scott y Barnes 1969, Tunell 1964) que la fase cúbica es metaestable a bajas temperaturas. La transformación a la fase estable (Cínabrio), ocurre con rapidez entre 400 y 500 grados centígrados. Se ha comprobado, empero, que a temperaturas muy inferiores (Allen, Crenshaw y Mervin 1912, Dreyer 1940, Fahey *et al.* 1940), del orden de los 100 grados centígrados, en presencia de sulfuros alcalinos, la transformación es también muy rápida. Este rango de temperaturas parece excluir las soluciones sulfuradas como posibles mineralizantes de las fisuras dolomíticas del distrito de Almadén.

En este caso, la presencia del Metacínabrio en dichas fisuras, aún siendo esporádica en ambos yacimientos, parece que debiera ser tenida en cuenta en cualquier postulado aplicado a las citadas áreas del criadero.

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, E.T., Crenshaw, J.L., Merwin, H.E. 1912. The sulphides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline and genetic conditions. *Am. J. of Sci.*, ser. 4, **34** (184): 341-396.
- Arnold, M., Maucher, A., Saupé, F. 1971. Syngenetic pyrite and associated sulphides at the Almadén Mercury Mine (Spain). *Ores in Sediments., Proc. Int. Congr. Sedim.*: 7-19. Springer Verlag, Heidelberg.
- Barnes, H.L., Romberger, S.B., Stemprok, M. 1967. Ore solutions chemistry II. Solubility of HgS in sulphide solution. *Economic Geology*, **62** (7): 957-982.
- Bru de Sala, E., Genescá, J., Álvarez, A. 1982. Estudio geoquímico en la zona minera de «El Entredicho», Almadén, (Ciudad Real). *Bol. Soc. Española de Mineralogía*, **5**: 149-157. Madrid.
- Calderón S, 1910. Los minerales de España. *Junta para la ampliación de estudios e investigaciones científicas*, Madrid.
- Calvo, F.A., Guilemany, J.M. 1975. Structure and origin of Mercury ore from Almadén, Spain. *Transactions (B), Institution of mining of mining and metallurgy*, vol 84.
- Calvo, F.A., Guilemany, J.M., Gómez Salazar, J.M. 1982. Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la génesis de menas de Mercurio: V. Yacimiento de El Entredicho (Almadenejos, Ciudad Real). *Rev. R. Acad. Cienc. Exac. Fis. y Nat. de Madrid*, **76** (2): 215-229.
- Crawford, J.W. 1988. Famous mineral localities: The Almadén mines, Ciudad Real, Spain. *Mineralogical Record*, **19** (5): 297-302. Tucson, Az.
- Dickson, F.W., Tunell, G. 1959. The stability relation of cinnabar and metacinnabar. *American Mineralogist*, **44** (5-6): 471-487.
- Dreyer, R. 1940. The geochemistry of Quicksilver mineralization. *Economic Geology*, **35**: 17-48, 140-157.
- Fahey, J., Fleischer, M., Ross, C. 1960. The geochemistry of Quicksilver mineralization. *Economic Geology*, **35**: 465-470.
- Galán, E., Mirete, S. 1979. Introducción a los minerales de España. *I.G.M.E.*, Madrid.
- Gilemany, J.M. 1974. Estructura y mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén. *Tesis Doctoral* (Resumen). Secretariado de publ., Universidad de Barcelona.
- Hernández, P., Sierra, A., Menéndez, L., Mata, C. 1926. Minas de Almadén. *XIV Congr. Geol. Internc., I.G.M.E.*, Madrid.

- I.G.M.E. 1972. Mapa predictor de mineralizaciones de Mercurio. *Mapa Metalogénico de España 1: 500.0000* (mapa y memoria), Madrid.
- Palache, C., Berman, H., Frondel, C. 1966. *Dana's system of Mineralogy*. Vol. I. (8 ed.). *John Willey and Sons Ltd., New York*.
- Park, C., Macdiarmid, R. 1975. Ore deposits. *Freeman and Co., San Francisco*.
- Puche, O., Iraizoz, J.M. 1987. Inventario mineralógico de la comarca de Almadén (Ciudad Real), *Cantil, 45*, Manresa.
- Ransome, F.L. 1921. The ore of the Almadén mine. *Economic Geology, 16* 313-321
- Raynaud, J. 1941. La minerai de la mine d'Almadén (Espagne). *Bull. Soc. Géol. Belgique, 64*: 227-237.
- Saupé, F. 1973. La géologie du gisement de mercure d'Almadén (province de Ciudad Real, Espagne). *Sciences de la Terre, 29*: 342 pp. 81 figs., 31 tabs., 8 láms. Nancy.
- 1974. Elements for a reappraisal of the geology of the Almadén mercury deposit (province of Ciudad Real, Spain). *1er. Congr. Internac. del Mercurio*, Vol. II: 483-489. Barcelona.
- Scott, D., Barnes, H.L. 1969. Hydrothermal growth of single crystals of cinnabar (red HgS). *Material Research. Bull., 4*: 897-904. *Pergamon Press Inc., New York*.
- Tunell, G. 1964. Chemical processes in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony. *Geochimica and Chosmochimica Acta, 28*: 1.019-1.037.
- Van der Veen, R.W. 1924. The Almadén Mercury ores and their connection with igneous rocks. *Economic Geology, 19*: 146-156.
- Vázquez, F. 1982. Depósitos minerales de España. *I.G.M.E*, Madrid.