

Identificació d'herbertsmithita al Barranco Celejo, Níjar, Almeria

José F. CASTRO

Amigos del Patrimonio Geominero Almeriense
Adra, Almeria
jfcastromedina@hotmail.com

Mario LÓPEZ

Amigos del Patrimonio Geominero Almeriense
Aguadulce, Almeria
tucco1967@gmail.com

Adolf CORTEL

Grup Mineralògic Català
Olesa de Montserrat, Barcelona
adolf.cortel@gmail.com

Josep A. SOLDEVILLA

Grup Mineralògic Català
Canyelles, Barcelona
jasoldevilla@gmail.com

RESUM

En aquest article es descriu la troballa i identificació d'herbertsmithita al Barranco Celejo (Níjar, Almeria). L'anàlisi amb espectroscòpia Raman, LIBS i SEM-EDS ha revelat que el mineral recollit és membre del grup de l'atacamita i que el contingut relatiu de Cu i Zn es troba més o menys a la meitat del rang de valors que defineixen l'herbertsmithita. Sembla que aquesta és la primera vegada que es troba aquest mineral a Espanya.

PARAULES CLAU: herbertsmithita, paratacamita, clinoatacamita, atacamita, Barranco Celejo, Níjar, Almeria, Espanya.

ABSTRACT

In this article we describe the finding and identification of herbertsmithite in Barranco Celejo (Níjar, Almeria). The analysis with spectroscopic Raman, LIBS and SEM-EDS has revealed that the mineral collected is a member of the atacamite group and that the relative content of Cu and Zn is more or less at half the range of values which define herbertsmithite. It seems that this is the first time that this mineral has been found in Spain.

KEYWORDS: herbertsmithite, paratacamite, clinoatacamite, atacamite, Barranco Celejo, Níjar, Almeria, Spain.

Introducció

En la zona de la serra del Cabo de Gata ja s'han descrit minerals del grup de l'atacamita (Arribas, 2005). En aquest article es detalla la identificació d'herbertsmithita en mostres recollides al Barranco Celejo, uns 2 km a l'oest de Pozo de los Frailes, Níjar (Almeria), per membres del grup APGA (Amigos del Patrimonio Geo-

minero Almeriense), en la seva exploració sistemàtica de les mines d'aquesta província.

Com mostren les fotografies de les figures 1 a 3, el mineral es presenta en forma d'agregats o grups de petits cristalls de color verd blavós, que en alguns casos són aplanats i de contorn hexagonal, i en altres són macles de romboedres molt semblants als que forma

Figura 1. Herbertsmithita del Barranco Celejo, Níjar, Almeria. C.V. 1,6 mm. Foto: Josep A. Soldevilla; col.: José F. Castro.



Figura 2. Herbertsmithita del Barranco Celejo. C.V. 1,4 mm. Foto: Josep A. Soldevilla; col.: José F. Castro.





Figura 3. Herbertsmithita del Barranco Celejo. C.V. 2,2 mm. Foto i col.: Mario López.

la paratacamita. Realment, va ser el color, més blavós que el d'altres mostres de paratacamita procedents de mines properes, el que va fer pensar que es podia tractar d'un mineral diferent i va motivar que es fessin anàlisis, primer amb espectroscòpia Raman i LIBS (Espectroscòpia de Dissociació Induïda per Làser) i, més endavant amb SEM-EDS, amb les quals es va confirmar que es tracta d'herbertsmithita.

Dificultats en la identificació d'espècies del grup de l'atacamita

La identificació d'espècies minerals del grup de l'atacamita presenta complicacions: ara mateix hi ha sis amb composicions properes i, en alguns casos, amb espectres XRD/DRX similars. Per tant, no ha de sorprendre que sovint s'hagin identificat de forma errònia.

L'any 2004, quan es va publicar l'herbertsmithita com a nova espècie mineral (Braithwaite *et al.*, 2004), es van constatar diverses anomalies en la identificació prèvia dins d'aquest grup i es van deixar ben assignades les seves definicions. En la seva tesi doctoral, Sciberras (2013) exposa d'una forma molt completa els entrebanys que suposen les identificacions dins d'aquest grup i proposa mètodes adients per a diferenciar-les, a més de fixar de manera empírica els límits en les transformacions d'una espècie en una altra (abans introduïts per Braithwaite *et al.*, 2004) i la influència de la temperatura en aquestes transformacions.

A tall de resum, podem dir que hi ha tres espècies minerals amb la composició $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$: atacamita (ortoròmbica), botallackita i clinoatacamita (monoclíniques), i tres més, totes trigonals, que contenen Zn substituïnt parcialment al Cu: paratacamita, herbertsmithita i kapellasita. També hi havia l'anatacamita (triclínica), acceptada el 2010 i desacreditada el 2015.

Clinoatacamita, paratacamita i herbertsmithita

Si es considera l'estructura de la clinoatacamita, en un extrem de la sèrie de transformacions, només hi ha 1 posició de les 4 ocupades pel Cu^{2+} susceptible de substitució per altres cations de càrrega 2+, com ara Zn, Mg, Co, Ni o Fe. L'any 1996 (Jambor *et al.*), a partir de les anàlisis per XRD/DRX es va comprovar que la transició de la fase monoclínic de la clinoatacamita a la trigonal de la paratacamita només és possible si hi ha zinc (o un altre dels cations esmentats) estabilitzant l'estructura.

Si només considerem la substitució gradual de Cu^{2+} per Zn^{2+} , quan el contingut de Zn augmenta fins que la relació Cu:Zn arriba aproximadament a 1:0,088, l'estructura de la clinoatacamita ja no és estable i la fase monoclínic passa a trigonal (paratacamita). A mesura que augmenta la substitució del Cu per Zn, la relació Cu:Zn pot arribar a un màxim d'1:0,333 (3:1 en la fórmula) on la posició del Cu que pot ser substituït ja està totalment ocupada pel Zn. Aquesta relació correspon a la fórmula $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, i aquest extrem de la sèrie és l'herbertsmithita (Braithwaite *et al.*, 2004).

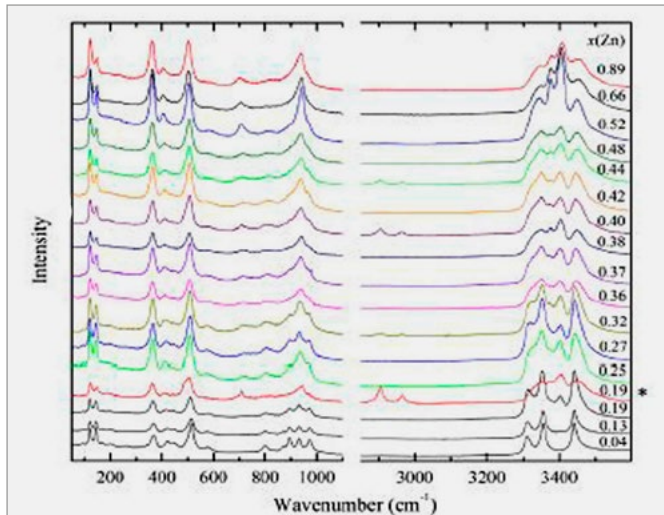


Figura 4. Espectres Raman de mostres sintètiques de composició $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, on x varia de 0,04 a 0,89. Font: Matthew J. Sciberras (2013).

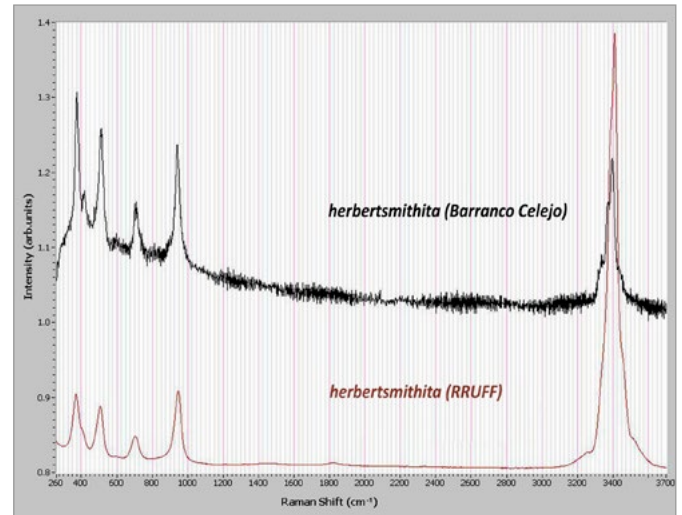


Figura 5. Espectre Raman d'una de les mostres d'herbertsmithita del Barranco Celejo, obtingut amb un espectròmetre Raman modular (làser de 532 nm; configuració Czerny-Turner amb xarxa difracció de 1.200 lin/mm) i comparació amb un de RRUFF. Font: Adolf Cortel i ruff.info.

Dins aquesta sèrie, Braithwaite *et al.* van fixar de la manera següent les relacions Cu:Zn que defineixen cada espècie:

- Clinoatacamita: relació Cu:Zn = 1:0 a 1:0,088 (en la fórmula, 4:0 a 3,67:0,33).
- Paratacamita: relació Cu:Zn = 1:0,088 a 1:0,143 (en la fórmula, 3,67:0,33 a 3,50:0,50).
- Herbertsmithita: relació Cu:Zn = 1:0,143 a 1:0,333 (en la fórmula, 3,50:0,50 a 3:1).

Més endavant, Sciberras (2013), a partir de diferents anàlisis de compostos tant naturals com sintètics, va comprovar empíricament la influència de la composició i de la temperatura en l'estabilitat de les estructures, exposant els resultats en funció del valor x en la fórmula general $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Així tenim:

- Clinoatacamita: $x = 0,0-0,19$ ($\text{Cu}_{4,00-3,81}\text{Zn}_{0,00-0,19}$). Relació Zn:Cu = 1:0 a 1:0,050 (en la fórmula, de 4:0 a 3,81:0,19).
- Paratacamita: $x = 0,19-0,35$ ($\text{Cu}_{3,81-3,65}\text{Zn}_{0,19-0,35}$). Relació Zn:Cu = 1:0,050 a 1:0,096 (en la fórmula, de 3,81:0,19 a 3,65:0,35).
- Herbertsmithita: $x = 0,35-1,00$ ($\text{Cu}_{3,65-3,00}\text{Zn}_{0,35-1,00}$). Relació Zn:Cu = 1:0,096 a 1:0,333 (en la fórmula, de 3,65:0,35 a 3:1).

Identificació de l'herbertsmithita

Fins no fa gaires anys, una vegada determinada la composició del mineral amb EDS i verificat que es tractava d'un membre del grup de l'atacamita, una manera efectiva d'identificar-lo era l'espectroscòpia d'infraroig (Braithwaite *et al.*, 2004). Actualment és molt més efectiu diferenciar aquests minerals emprant l'espectroscòpia Raman, ja que els senyals són molt més estrets i la comparació dels espectres més fiable.

Afortunadament, les espècies del grup de l'atacamita han estat molt estudiades gràcies al fet que es

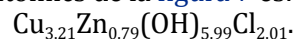
corresponen amb compostos que es formen en la corrosió d'objectes de coure i bronze i en l'alteració de pigments de coure antics. Així es disposa de bases de dades fiables elaborades a partir de compostos sintètics (Sciberras, 2013) que abasten espectres Raman de substàncies amb composicions que van des de la clinoatacamita fins a l'herbertsmithita: $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, on x varia pràcticament en tot el rang des de 0 fins a 1, amb estructures verificades amb XRD/DRX i anàlisi elemental.

Quan es van comparar els espectres Raman de les mostres trobades al Barranco Celejo amb els de la figura 4 va resultar evident que el mineral era paratacamita o herbertsmithita, amb un valor x elevat, probablement superior a 0,5. Donat que el color del mineral, més blavós que el de les paratacamites trobades a altres mines de la zona, suggeria un contingut de Zn més elevat, es va fer una anàlisi amb SEM-EDS per a verificar si el mineral podria ser herbertsmithita.

A la figura 5 veiem la comparació entre l'espectre Raman d'una de les mostres d'herbertsmithita i un altre de la base de dades del projecte RRUFF, i a la figura 6, dues imatges SEM.

La relació Cu:Zn (figura 7) està compresa entre 1:0,190 i 1:0,285 (x entre 0,64 i 0,89, $\text{Cu}_{3,36-3,11}\text{Zn}_{0,64-0,80}$) que corresponen plenament al que es considera herbertsmithita, segons els límits citats anteriorment, tant per a Braithwaite *et al.* (2004) com per a Sciberras (2013).

La fórmula empírica mitjana per als percentatges atòmics de la figura 7 és:



A la figura 8 apareix l'espectre EDS d'una de les dues mostres d'herbertsmithita analitzades.

Fins on hem pogut esbrinar, és la primera vegada que aquesta espècie mineral es descriu a Espanya.

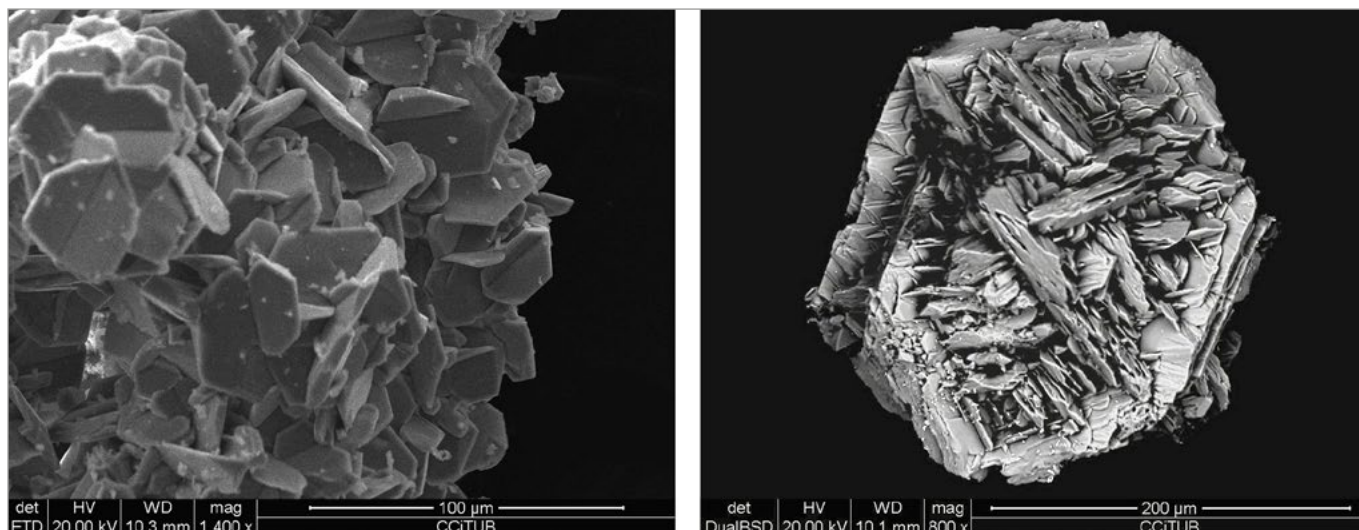


Figura 6. Imatges SEM de l'herbertsmithita (mostres 1 i 2) trobada al Barranco Celejo. Fotos: Adolf Cortel.

Agraïments

L'anàlisi SEM-EDS, realitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona, ha estat possible gràcies al conveni que el Grup Mineralògic Català (GMC) té amb la Universitat de Barcelona, per gentilesa del Dr. Antoni Roca. Agraïm al GMC haver facilitat l'anàlisi de les mostres. Així mateix, agraïm a Josep Lluís Garrido l'acurada revisió de l'article i els seus valuosos suggeriments.

Referències bibliogràfiques

- ARRIBAS Jr., A., HERNÁNDEZ, F., FERNÁNDEZ, M.A., GRÖBNER, J., LEAL, G. (2005). "Rodalquilar. El oro del Cabo de Gata". *Bocamina*, núm. 15, pp. 14-79. Disponible a <https://www.researchgate.net/profile/Antonio_Arribas3/publication/28303221_Rodalquilar_El_oro_del_Cabo_del_Agata/links/5836881508ae74bb3aa26970/Rodalquilar_El-oro-del-Cabo-del-Agata.pdf>.
- BRAITHWAITE, R.S.W., MEREITER, K., PAAR, W.H., CLARK, A.M. (2004). "Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite". *Mineralogical Magazine*, núm. 68-3, pp. 527–539. Disponible a <http://rruff.info/uploads/MM68_527.pdf>.
- JAMBOR, L., DUTRIZAC, J.E., GRICE, J.D., SZYMANSKY, J.T. (1996). "Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and 'anarakite'". *The Canadian Mineralogist*, núm. 34, pp. 61-72. Disponible a <http://rruff.info/rruff_1.0/uploads/CM34_61.pdf>.
- SCIBERRAS, M.J. (2013). *Substitution in Basic Secondary Cu(II) chloride minerals*. Tesi Doctoral. University of Western Sydney. Disponible a <<https://researchdirect.westernsydney.edu.au/islandora/object/uws%3A21686>>

Figura 7. Taula amb els resultats de l'anàlisi EDS de quatre punts diferents de les mostres de la figura 6 (M1 i M2) (sense l'oxigen). Elaboració: Josep Lluís Garrido (font: Adolf Cortel).

	% atòmics			
	M 1.1	M 1.2	M 2.1	M 2.2
Cu	53,48	50,63	53,59	55,19
Zn	14,16	14,45	13,15	10,51
Cl	32,36	34,92	33,26	34,30
	Paràmetres			
	M 1.1	M 1.2	M 2.1	M 2.2
Valor x	0,84	0,89	0,79	0,64
Relació Cu:Zn	1:0,265	1:0,285	1:0,245	1:0,190
Relació (Cu+Zn):Cl	1:0,478	1:0,537	1:0,498	1:0,522
En la fórmula	$\text{Cu}_{3,16}$ $\text{Zn}_{0,84}$ $\text{Cl}_{1,91}$	$\text{Cu}_{3,11}$ $\text{Zn}_{0,89}$ $\text{Cl}_{2,15}$	$\text{Cu}_{3,21}$ $\text{Zn}_{0,79}$ $\text{Cl}_{1,99}$	$\text{Cu}_{3,36}$ $\text{Zn}_{0,64}$ $\text{Cl}_{2,09}$

Figura 8. Espectre EDS d'una de les mostres d'herbertsmithita. Font: Adolf Cortel.

