

# Caracterizado como fehrita el mineral *uk-252* de la mina de Les Ferreres, Rocabrana, Camprodon, Girona, Cataluña

José Luis GARRIDO RUFASTE

Grup Mineralògic Català

Barcelona, España

tio2jl@gmail.com

Joan ROSELL RIBA

Grup Mineralògic Català

El Prat de Llobregat, Barcelona, España

joan.rosell@minercat.com

Jordi IBÁÑEZ INSA

Geociències Barcelona (GEO3BCN-CSIC)

Barcelona, España

jibanez@geo3bcn.csic.es

Pedro MINGUEZA DE LA VILLA

Grup Mineralògic Català

Barcelona, España

pmingueza@uoc.edu

Valentín BÁRTULOS BÁRTULOS

Grup Mineralògic Català

Badia del Vallès, Barcelona, España

Joan VINYOLÉS VERDAGUER

Grup Mineralògic Català

Campins, Barcelona, España

Xavier ORTIZ RUA

Grup Mineralògic Català

Campdevàrol, Girona, España

## RESUMEN

En función de los resultados obtenidos con diversas técnicas analíticas (sobre todo mediante SEM-EDS y difracción de rayos X) se ha podido caracterizar como fehrita el mineral de la mina de Les Ferreres, en Rocabrana (Camprodon, Girona, Cataluña), que el año 2012 se codificó como *uk-252*.

Se encuentra en las zonas externas de las bolsadas de baritina con tetraedrita-tennantita y calcopirita, en paragénesis con brochantita, devillina y yeso. Se presenta como agregados de cristales tabulares muy alargados, que le confieren un aspecto fibroso. El color es verde claro a verde ligeramente azulado. La fehrita pertenece al grupo ktenasita, que incluye especies que cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ , con fórmula general  $AD_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ , para  $Z=2$ . Ktenasita y gobelinita son los otros dos únicos miembros del grupo. La fórmula empírica de la fehrita de Rocabrana, media de once análisis, para  $O=8$  y  $OH=6$ , es  $Mg_{0.77}Cu_{3.39}Zn_{0.61}S_{2.08}O_8(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Agrupando los cationes  $M (=A+D)$  tenemos  $(Mg_{0.77}Cu_{3.39}Zn_{0.61})_{\Sigma 4.77}(S_{2.08}O_8)(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Por tanto, la relación M:S es  $4,77:2,08 = 2,29:1$  (teórica =  $2,50:1$ ).

Los espectros Raman son muy parecidos a los de la ktenasita, por lo que no son determinantes para diferenciarla de esta.

La difracción de rayos X en polvo ha dado un difractograma que se ha ajustado con el método de Pawley. Los parámetros de red obtenidos son:  $a = 5,626 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,137 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,861 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,21^\circ$ ;  $V = 820,5 \text{ \AA}^3$ .

La mina de Les Ferreres, Rocabrana, es la segunda localidad mundial para la fehrita, tras la mina "Casualidad" de Baños de Sierra Alhamilla (Pechina, Almería, Andalucía).

## PALABRAS CLAVE

Les Ferreres, Rocabrana, Camprodon, Girona, Cataluña, sulfato, fehrita, ktenasita.

## ABSTRACT

*Based on the results obtained with various analytical techniques (especially SEM-EDS spectroscopy and X-ray diffraction) it has been possible to characterize the mineral of the Les Ferreres mine, in Rocabrana (Camprodon, Girona, Catalonia, Spain), which was coded in 2012 as uk-252, as fehrite.*

*It was found in the external areas of baryte masses with tetraedrite-tennantite and chalcopirite, in paragenesis with brochantite, devilline and gypsum. It shows aggregates of very elongated tabular crystals, which give it a fibrous appearance. Light green to slightly bluish green color.*

*Fehrite belongs to the ktenasite group, which includes species that crystallize in the monoclinic system,  $P2_1/c$  space group, with general formula  $AD_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ , for  $Z = 2$ . Ktenasite and gobelinite are right now the only other two members of the group.*

*The empirical formula for Rocabrana fehrite, for  $O = 8$  and  $OH = 6$ , is  $Mg_{0.77}Cu_{3.39}Zn_{0.61}S_{2.08}O_8(OH)_6 \cdot nH_2O$ . By grouping the cations  $M (=A+D)$  we obtain  $(Mg_{0.77}Cu_{3.39}Zn_{0.61})_{\Sigma 4.77}(S_{2.08}O_8)(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Therefore, the M:S ratio is  $4.77:2.08 = 2.29:1$  (theoretical =  $2.50:1$ ).*

*Raman spectra is very similar to those of ktenasite so it does not allow to differentiate Rocabrana fehrite from ktenasite. Powder X-ray diffraction yielded a diffractogram that was adjusted using the Pawley method. The obtained cell parameters are:  $a = 5.626 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.137 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.861 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.22^\circ$ ;  $V = 820.5 \text{ \AA}^3$ .*

*The Ferreres mine, Rocabrana, would thus be the second world locality for fehrite, behind the "Casualidad" mine in Baños de Sierra Alhamilla (Pechina, Almería, Andalusia, Spain).*

## KEYWORDS

*Les Ferreres, Rocabrana, Camprodon, Girona, sulphate, fehrite, ktenasite.*

## INTRODUCCIÓN

La investigación de la mina "Casualidad", Baños de Sierra Alhamilla, Pechina (Almería, Andalucía), a cargo de un equipo de mineralogistas encabezado por Christian Rewitzer, permitió la recogida de numerosas muestras. Los análisis de estas dieron como resultado un amplio abanico de especies, tanto primarias como secundarias. Entre estas últimas se halló lo que ha acabado siendo una nueva especie, denominada *fehrite* (en castellano, fehrita), nombre dedicado a Karl Thomas Fehr (1954 a 2014), profesor de mineralogía en el departamento de Geología y Ciencias Medioambientales de la Ludwig-Maximilians-Universität de Múnich (Alemania), coleccionista y miembro del equipo que investigó la mina.

La fehrita salió publicada como propuesta de nuevo mineral en noviembre de 2019, con el código IMA 2018-125a. La publicación completa del artículo donde aparece como nuevo mineral tuvo lugar en enero de 2021, en la revista *Neues Jahrbuch für Mineralogie / Journal of Mineralogy and Geochemistry*, con el título "Fehrite,  $\text{MgCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the magnesium analogue of ktenasite from the Casualidad mine near Baños de Alhamilla, Almería, Spain" (Schlüter *et al.*).

Como ocurre de vez en cuando, una vez descubierta una nueva especie esta es determinada poco tiempo después en otro yacimiento. Esto es lo que planteamos en este trabajo, que tiene como objetivo principal dar a conocer la caracterización como fehrita de las muestras de Rocabrúna que en 2012 se catalogaron como uk-252.

## ANTECEDENTES

Durante el trabajo de investigación de la mineralogía de la mina de Les Ferreres, en Rocabrúna, Camprodon (Girona, Cataluña) de los años 2010 a 2012, se recogieron muestras de tres minerales que entonces no se pudieron determinar con total seguridad. Los tres aparecieron descritos como «otras posibles especies», primero en el artículo "Mineralogía de la mina de Les Ferreres, Rocabrúna, Girona, Catalunya" (Garrido *et al.*, noviembre 2013), en *Revista de Minerales* (vol. 5, núm. 4, 2013-2), y luego en el libro *Rocabrúna i el seu entorn. La mina de les Ferreres* (Rosell *et al.*, marzo 2014).

Uno de esos minerales, el uk-112 (o roc-112), fue poco después caracterizado como leogangita. Otro, el uk-195 (o roc-195), no se ha podido determinar de-

bido esencialmente a que se recogieron muy pocas muestras, pero todo indica que se trata de segnitita. El tercero fue el codificado como uk-252 (o roc-252).

Este código deriva del número de la primera muestra que se analizó con SEM-EDS, la GMC-252, en marzo de 2012 [figura 1]. Poco después se pudieron analizar dos muestras más, la GMC-263 y la GMC-267. En todos los casos nos encontrábamos ante un mineral químicamente muy cercano a la ktenasita, pero con proporciones significativas de magnesio, con  $\text{Mg} > \text{Zn}$  en las muestras GMC-252 y GMC-263. El Dr. Joan Viñals, al ver los resultados de los análisis de EDS, lo encontró bastante interesante y él mismo se encargó de hacer un segundo análisis de la muestra GMC-263. Con los resultados obtenidos, y según él, nos encontrábamos quizás ante del equivalente de la ktenasita con  $\text{Mg} > \text{Zn}$  (¿nueva especie?), o, como mínimo, ante una variedad suya rica en magnesio.

Como consecuencia de la enfermedad y la muerte de Joan Viñals, la investigación quedó detenida a finales de 2013. En el artículo de noviembre de 2013 y en el libro de marzo de 2014 se decía que se trataba de un hidroxilosulfato de cobre, magnesio y zinc, químicamente cercano a la ktenasita, con  $\text{Cu} > (\text{Mg} + \text{Zn})$ . Entonces no disponíamos del suficiente apoyo analítico para afirmar nada más.

## EL GRUPO KTENASITA

La CNMNC comunicaba, mediante el *Newsletter* núm. 52, publicado en el núm. 83 de *Mineralogical Magazine* (Miyawaki *et al.*, 2019b) la fórmula ideal definitiva de la ktenasita, según propuesta aprobada en noviembre de 2019:  $\text{ZnCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (para  $Z=2$ ).

La propuesta como nuevo mineral de la *fehrite* (IMA 2018-125a) aparece también en el *Newsletter* 52 (noviembre 2019). La de la *gobelinite* (IMA 2018-167), otro miembro del mismo grupo, lo hacía en el *Newsletter* núm. 49 (junio 2019), publicado en el mismo núm. 83 de *Mineralogical Magazine* (Miyawaki *et al.*, 2019a).

El artículo de la *gobelinite* (en castellano, gobelinita) como nuevo mineral fue publicado en el núm. 32 (noviembre 2020) de la revista *European Journal of Mineralogy*, con el título "Gobelinite, the Co-analogue of ktenasite from Cap Garonne, France, and Eisenzecher Zug, Germany", a cargo de S. J. Mills, U. Kolitsch, G. Favreau, W. D. Birch, V. Galea-Cloulus y J. M. Henrich.

El artículo de la *fehrite* (en castellano, fehrita) como nuevo mineral fue publicado en el núm. 197 (enero

Project: Project 1  
 Owner: Inca Operator  
 Site: Site of Interest 1

Sample: Sample 1  
 Type: Default  
 ID:

Label : GMC-252-1  
 Collected : 15-Mar-2012 03:56 PM  
 Livetime (s) : 100.00  
 Real time (s) : 122.32  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 30.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 4000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 4

Sample is unpolished X-ray corrections may be approximate.  
 Sample is uncoated  
 Detector efficiency : Calculation  
 Pulse pile up correction performed.

Spectrum processing :  
 Peaks possibly omitted : 6.390, 6.926, 7.460 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

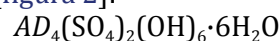
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	62.08	1.1919	52.90	0.19	77.07
Mg K	1.42	0.4022	3.58	0.08	3.43
S K	7.99	0.8149	9.96	0.08	7.24
Cu K	23.17	0.8418	27.96	0.18	10.26
Zn K	4.64	0.8404	5.61	0.13	2.00
Totals			100.00		

Figura 1. Primer análisis EDS realizado con la muestra GMC-252 (marzo 2012). Puede observarse un porcentaje atómico superior para el Mg que para el Zn. Fuente: Joan Rosell.

2021) de la revista *Neues Jahrbuch für Mineralogie / Journal of Mineralogy and Geochemistry*, con el título "Fehrite,  $MgCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ , the magnesium analogue of ktenasite from the Casualidad mine near Baños de Alhamilla, Almería, Spain", a cargo de J. Schlüter, T. Malcherek, B. Mihailova, C. Rewitzer, R. Hochleitner, D. Müller y A. Günther.

### Fórmula general

Empleando letras simples que no se pueden confundir con ningún símbolo de elemento químico, podemos escribir la fórmula general (para  $Z=2$ ) como [figura 2]:

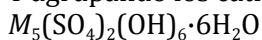


Especies	Cationes (2+)		Aniones		Moléculas agua
	A	D <sub>4</sub>			
Ktenasita	Zn	(Cu,Zn) <sub>4</sub> a Cu <sub>4</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(OH) <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O
Gobelinita	Co				
Fehrita	Mg				
Unnamed	Ni				
Unnamed	Cd				

Figura 2. Composición química simplificada de los miembros del grupo ktenasita (se incluyen dos aún hipotéticos), según la fórmula general  $AD_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ . Tabla: elaboración propia.

A = cationes medianos divalentes: Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, etc.  
D = cationes Cu<sup>2+</sup> (que pueden ser parcialmente sustituidos por Zn<sup>2+</sup>).

Y agrupando los cationes A y D, tenemos:



La relación M:S es 5:2 = 2,5:1.

En la figura 2 hemos incluido otras dos posibles especies (como *unnamed*), que según se referencia en Mindat podrían corresponder a los equivalentes con Ni<sup>2+</sup> (propuesto por Mills, Kolitsch y otros, sin publicar) y también con Cd<sup>2+</sup>, en la posición A.

Sin embargo, no hemos incluido las posibles especies tipo ktenasita con A=Zn<sup>2+</sup> y D=Zn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>, es decir, con M=Zn(Zn,Cu)<sub>4</sub>. Esta posible "zincktenasita" aparece en Mindat como *Unnamed (Zn-analogue of Ktenasite)*, de Creede (Colorado, EE.UU.) (Olsen y Lewis, 1979). También sería el caso de la ktenasita de Nenthead (Cumbria, Inglaterra, Reino Unido) (Livingston, 1991).

La misma fórmula general anterior expresada en función de las posiciones estructurales sería:



- M1 = posición con cationes medianos divalentes (Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, etc.).
- M2 = posición Cu(1), con cationes Cu<sup>2+</sup>.
- M3 = posición Cu(2), con cationes Cu<sup>2+</sup>.

Debemos entender los cationes mencionados para

cada posición de la fórmula como predominantes. En la práctica pueden darse sustituciones parciales entre ellos gracias a su igualdad de carga y a la similitud de tamaño (radios iónicos parecidos).

Como detallamos más adelante, sólo el Cu<sup>2+</sup> ocupa unas posiciones estructurales concretas, en M2 y M3, que anotamos como Cu(1) y Cu(2), correspondientes a la posición D de la fórmula general. En cuanto al Zn<sup>2+</sup>, se sabe con seguridad que puede sustituir parcialmente al Cu<sup>2+</sup> en esta posición D, al menos en una de las dos posiciones estructurales, como ocurre con la ktenasita y la fehrita, pero también podría aparecer en la posición A, tanto en la propia fehrita como en la gobelinita. Asimismo, el Mg<sup>2+</sup> parece que podría estar presente en la posición A de la ktenasita, sustituyendo parcialmente al Zn<sup>2+</sup>, como sería el caso, según Mindat, de ciertas ktenasitas estudiadas por Kolitsch y Giesta (resultados no publicados).

Estas sustituciones son posibles gracias, como hemos dicho, a la similitud en el tamaño de los cationes divalentes implicados, que tienen los siguientes radios iónicos (en picómetros, 1 Å = 100 pm): Mg<sup>2+</sup>=86, Co<sup>2+</sup>=84, Ni<sup>2+</sup>=83, Cu<sup>2+</sup>=87 y Zn<sup>2+</sup>=88 (Shannon, 1976).

## Miembros del grupo

Actualmente tenemos los siguientes miembros del grupo ktenasita (fórmulas ideales para Z=2) [figura 3]:

- Ktenasita: ZnCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- Gobelinita: CoCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- Fehrita: MgCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Como ya hemos dicho, según Mindat, se está estudiando el equivalente con Ni<sup>2+</sup> predominante en la posición A de la fórmula general, y puede ser que también exista el equivalente con Cd<sup>2+</sup>.

Las fórmulas anteriores deben entenderse como ideales, correspondientes a términos puros (o finales), según los cationes predominantes en las posiciones A y D. Pero, en función de los análisis realizados, al menos en la posición D siempre encontramos Zn<sup>2+</sup>

Figura 3. Datos de los miembros actuales del grupo ktenasita. Tabla: elaboración propia (fuentes: webs mindat.org y mineralienatlas.de).

Nombre IMA	Nombre en castellano	Código IMA	Autoría, año	Etimología	Localidad tipo
Ktenasite	Ktenasita	-	Kokkoros, 1950	De K.A. Ktenas (1884-1935), físico y mineralogista griego; profesor y decano de la Universidad de Atenas y jefe del Servicio Griego de Geología.	Minas de Kamariza, Agios Konstantinos, distr. minero Lavrion, Lavreotiki, Ática, Grecia.
Gobelinite	Gobelinita	2018-167	Mills <i>et al.</i> , 2020	Del término francés <i>gobelin</i> , equivalente al alemán <i>kobold</i> (denominación de un duende de las minas), de donde proviene el nombre del elemento químico <i>kobalt</i> (=cobalto).	Mina de Cap Garonne, Le Pradet, Var, Provenza-Alpes-Costa Azul, Francia / Mina Eisenzecher Zug, Eisfeld, Siegen, Siegen-Wittgenstein, Rin Norte-Westfalia, Alemania.
Fehrite	Fehrita	2018-125a	Schlüter <i>et al.</i> , 2021	De K.T. Fehr (1954-2014), mineralogista alemán; profesor de la Universidad Ludwig-Maximilians de Múnich.	Mina "Casualidad", Baños de Sierra Alhambilla, Pechina, Almería, Andalucía, España.

sustituyendo parcialmente al  $\text{Cu}^{2+}$ , tanto en la ktenasita como en la fehrita y, en parte, también en la gobelinita.

En función de ello, las fórmulas empíricas simplificadas son:

- Ktenasita:  $\text{Zn}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Fehrita:  $\text{Mg}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

A diferencia de la ktenasita y la fehrita, en las que siempre hay  $\text{Zn}^{2+}$  sustituyendo parcialmente al  $\text{Cu}^{2+}$  en la posición *D*, con la gobelinita no pasa lo mismo. Para esta especie se han admitido dos localidades tipo diferentes: Cap Garonne (Var, Francia) y Eisenzecher Zug (Rin Norte-Westfalia, Alemania). En la gobelinita de Cap Garonne sí tenemos  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$  en la posición *D*, pero en la de Eisenzecher Zug no hay  $\text{Zn}^{2+}$ . Por tanto, en este caso existen dos posibilidades de fórmula empírica simplificada:

- Con muestras de Cap Garonne:  $\text{Co}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Con muestras de Eisenzecher Zug:  $\text{CoCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

También hay que decir que en la gobelinita podemos encontrar  $\text{Ni}^{2+}$  sustituyendo parcialmente el  $\text{Co}^{2+}$ , sobre todo en la de Cap Garonne, a la que correspondería entonces la fórmula empírica simplificada  $(\text{Co, Ni})(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

En las figuras 4 y 5 aparecen muestras de ktenasita y gobelinita de sus respectivas localidades tipo.

## Estructura y caracteres cristalográficos

Las especies del grupo ktenasita son isoestructurales (o isotípicas): tienen la misma estructura cristalina, definida por unos caracteres cristalográficos concretos, que son los mismos para todos los miembros del grupo, con la excepción de los parámetros de la celda unitaria que, como veremos, no son los mismos pero sí similares.

Figura 4. Ktenasita de la mina Jean Baptiste, minas de Kamariza, Agios Konstantinos, distr. minero Lavrion, Lavreotiki, Ática, Grecia. C.V. 8 mm. Foto y colección: Fritz Schreiber.



## Estructura cristalina

Entendemos por estructura cristalina la distribución tridimensional, más o menos ordenada, periódica y simétrica, de los átomos, iones o moléculas que constituyen un mineral.

La estructura de los miembros del grupo ktenasita se caracteriza por [figura 6] (Mellini y Merlino, 1978; Mills *et al.*, 2020; Schlüter *et al.*, 2021):

- Unas capas con grupos octaédricos  $M(\text{H}_2\text{O})_6$ , donde  $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ , etc.
- Unas capas con grupos tetraédricos  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , de los aniones sulfato.
- Unas láminas con grupos octaédricos deformados  $M(\text{OH},\text{O})_6$ , donde  $M = \text{Cu}^{2+}$  (que puede ser parcialmente sustituido por  $\text{Zn}^{2+}$ ).

En los grupos octaédricos  $M(\text{H}_2\text{O})_6$ , *M* corresponde a la posición estructural *M1*, que es la que sirve para diferenciar las especies, en función del catión predominante:  $\text{Zn}^{2+}$  en la ktenasita,  $\text{Co}^{2+}$  en la gobelinita y  $\text{Mg}^{2+}$  en la fehrita.

Los grupos octaédricos  $M(\text{OH},\text{O})_6$  son los que incluyen dos posiciones estructurales diferentes propias del  $\text{Cu}^{2+}$  (*M2* y *M3*): la *Cu(1)* y la *Cu(2)*, antes señaladas. En la ktenasita, la fehrita y la gobelinita de Cap Garonne, al menos en una de estas dos posiciones, que se corresponde con los octaedros menos deformados, el  $\text{Cu}^{2+}$  está sustituido parcialmente por  $\text{Zn}^{2+}$ . Recordemos que la gobelinita de Eisenzecher Zug no incluye  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Caracteres cristalográficos

Son los siguientes:

- Sistema cristalino: monoclinico.
- Red espacial: monoclinica primitiva (*P*).
- Grupo puntual:  $2/m$  (clase de simetría monoclinica prismática).
- Grupo espacial:  $P2_1/c$ .
- Parámetros celda:  $a \approx 5,61 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 6,13 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 23,80 \text{ \AA}$ ;  $\beta \approx 95,33^\circ$ .

Figura 5. Gobelinita de la mina de Cap Garonne, Le Pradet, Var, Provenza-Alpes-Costa Azul, Francia. C.V. 1 mm. Foto: Pierre Clolus; colección: Valérie Galea-Clolus.



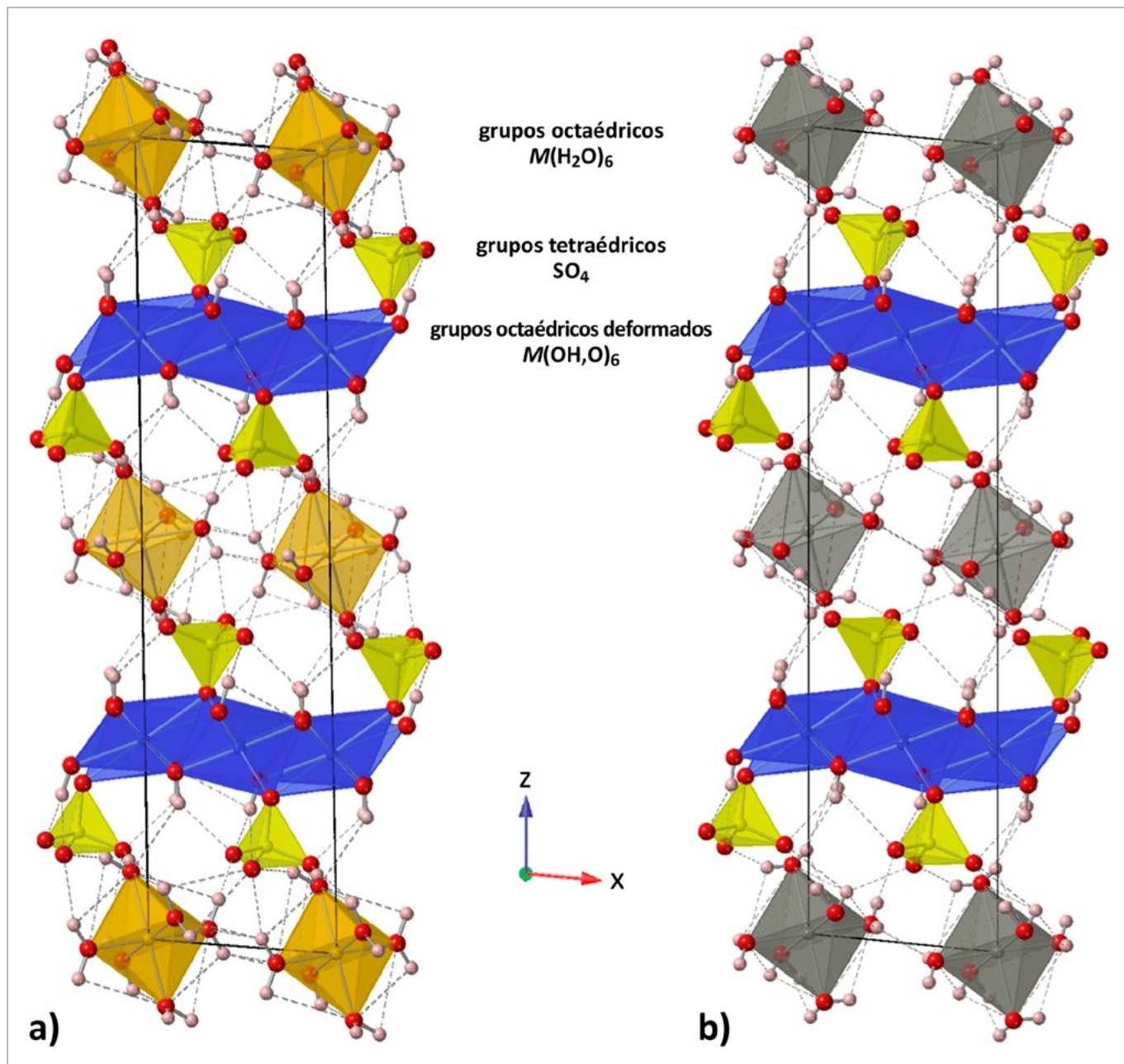


Figura 6. Estructura de la fehrita (a) y de la ktenasita (b). Fuente: modificada de Schlüter *et al.* (2021).

Estos parámetros de celda corresponden a la media de los seis casos que exponemos más adelante, en el apartado sobre la difracción de rayos X [figura 26].

Otro parámetro adicional es el número  $Z$ , que indica la cantidad de fórmulas que existen en una celda unitaria. En el caso del grupo ktenasita hemos visto que la fórmula general  $AD_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O = M_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$  es para  $Z=2$ , lo que significa que existen dos de estas fórmulas (con todos sus átomos) en la celda unitaria. Si en lugar de  $Z=2$  consideramos  $Z=1$ , la fórmula general es  $A_2D_8(SO_4)_4(OH)_{12} \cdot 12H_2O = M_{10}(SO_4)_4(OH)_{12} \cdot 12H_2O$ , con el doble de átomos. Ambas fórmulas son correctas, pero es habitual emplear la más simplificada. No se pueden utilizar fórmulas

que correspondan a un número  $Z$  inferior a 1.

### CARACTERIZACIÓN DE LA FEHRITA DE ROCABRUNA

La caracterización como fehrita de la antigua *uk-252* de la mina de Les Ferreres se basa en los resultados obtenidos al aplicar diversas técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido (abreviado como SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*), espectroscopia de energía dispersiva (abreviado como EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*), espectroscopia Raman y difracción de rayos X (abreviado en castellano como DRX, XRD en inglés). Los resul-



Figura 7. Fehrita, con devillina, yeso y tennantita-Zn, de la mina de Les Ferreres, Rocabruna. C.V. 9,5 mm. Foto: José Luis Garrido; colección: Joan Vinyoles.

tados se han comparado con los de la ktenasita y con los recientemente publicados en los artículos sobre la fehrita (Schlüter *et al.*, 2021) y también sobre la gobelinita (Mills *et al.*, 2020) como nuevas especies.

## Yacimiento

La fehrita de Rocabruna aparece en la zona externa de las bolsas de baritina con tetraedrita-tennantita y con calcopirita, que se encuentran encajadas en la dolomía, en unos puntos concretos de los niveles inferiores de la mina de Les Ferreres. En estos puntos tenemos  $As > Sb$  y  $Zn > Fe$ ; por tanto, predominan los términos correspondientes a tennantita-Zn. La presencia de dolomía, como roca encajante, y de tennantita-Zn, como mineral primario, explica el origen del Mg y del Zn, mientras que el Cu provendría tanto de la tennantita-Zn como de la calcopirita.

Se halla en paragénesis con otros sulfatos secundarios: brochantita, devillina y, más raramente, también connellita y posible langita [figuras 7 y 8]. Todos estos sulfatos proceden de la alteración de las masas

Figura 9. Fehrita, con yeso y tennantita-Zn, de la mina de Les Ferreres, Rocabruna. C.V. 3 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Valentín Bártulos.



Figura 8. Fehrita, con brochantita, connellita, devillina y yeso, de la mina de Les Ferreres, Rocabruna. C.V. 6,5 mm. Foto y colección: José Luis Garrido.

de sulfuros con predominio de tennantita-Zn y calcopirita. Es muy habitual la presencia de yeso, que a menudo aparece recubriendo a los otros minerales secundarios, por ser de formación posterior. En los puntos donde hay fehrita, la presencia de arseniatos es bastante rara.

## Morfología y características físicas

La fehrita de Rocabruna aparece como agregados de grupos paralelos a divergentes o radiales formados por cristales aciculares submilimétricos (de unos 0,5 mm o menos). Estos cristales en realidad son tabulares muy alargados y generalmente bastante delgados, por lo que los agregados que forman tienen usualmente un aspecto fibroso [figuras 9, 10, 11 y 12]. Los cristales más anchos y cortos son raros. Respecto a la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla, los cristales de Rocabruna no se parecen si los comparamos con los que son más anchos, como los de la figura 13, pero sí respecto a los que son más estrechos y alargados, como algunos de la figura 14.

Figura 10. Fehrita, con devillina, posible langita y yeso, de la mina de Les Ferreres, Rocabruna. C.V. 3,5 mm. Foto: José Luis Garrido; colección: Xavier Ortiz.





Figuras 11 y 12. Fehrita, con devillina, de la mina de Les Ferreres, Rocabrana. C.V. 3,5 mm (ambas).  
Arriba: foto de Josep A. Soldevilla y colección de Joan Vinyoles; abajo: foto y colección de José Luis Garrido.

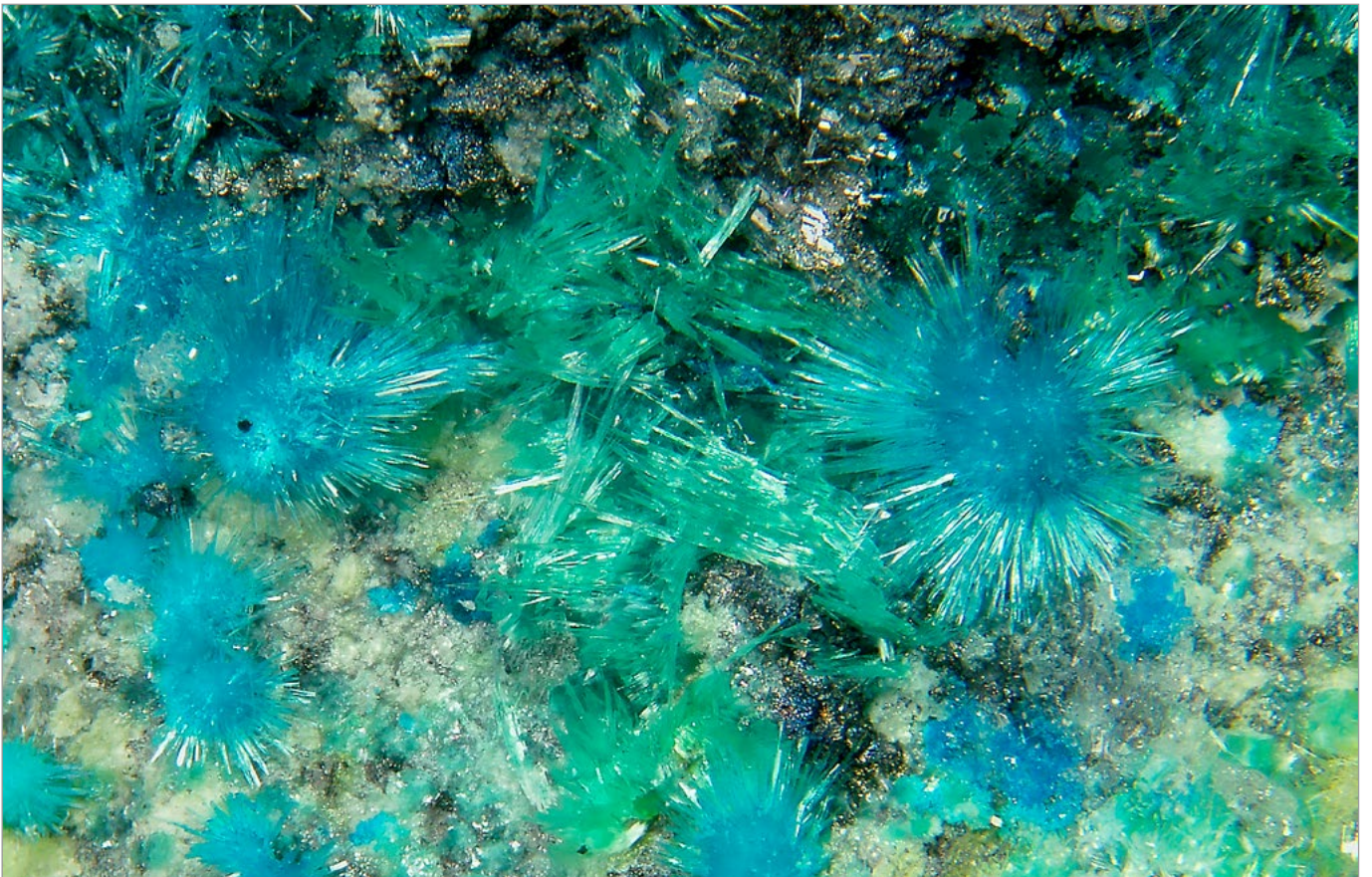




Figura 13. Fehrita de la mina "Casualidad", Baños de Sierra Alhamilla. C.V. 1,8 mm. Foto y colección: Christian Rewitzer.

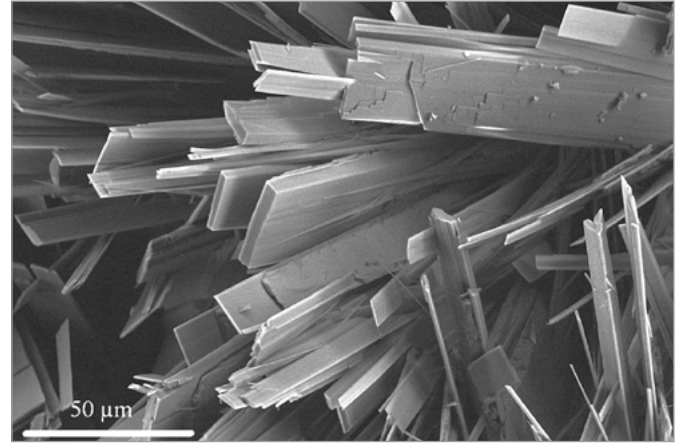


Figura 14. Imagen SEM de una fehrita de Baños de Sierra Alhamilla. Foto y colección: Christian Rewitzer.

En las descripciones cristalográficas que se hacen de la ktenasita (Mellini *et al.*, 1981), la gobelinita (Mills *et al.*, 2020) y la fehrita (Schlüter *et al.*, 2021), la cara más desarrollada es la correspondiente al pinacoide monoclinico basal {001}. En la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla, las otras caras, no predominantes, corresponden a los también pinacoides monoclinicos {010} y {100}. Según dichos autores, los cristales pueden estar alargados en [010], es decir, según el eje *b*, en las tres especies, aunque en la ktenasita esto es poco habitual.

Desafortunadamente, los cristales de fehrita de la mina de Les Ferreres suelen presentarse bastante agrietados y rotos, especialmente en sus terminaciones, como se puede ver en la figura 15. Esto hace que la interpretación de las formas cristalográficas presentes sea complicada, incluso con imágenes de SEM. En función de la descripción anterior, la única cara que podemos decir que llega a observarse con más o menos claridad sería la correspondiente al pinacoide {001},

que parecería ser la más apreciable en la figura 16. También podemos decir que, en general, los cristales de Rocabruna son más alargados y más delgados que los de Baños de Sierra Alhamilla.

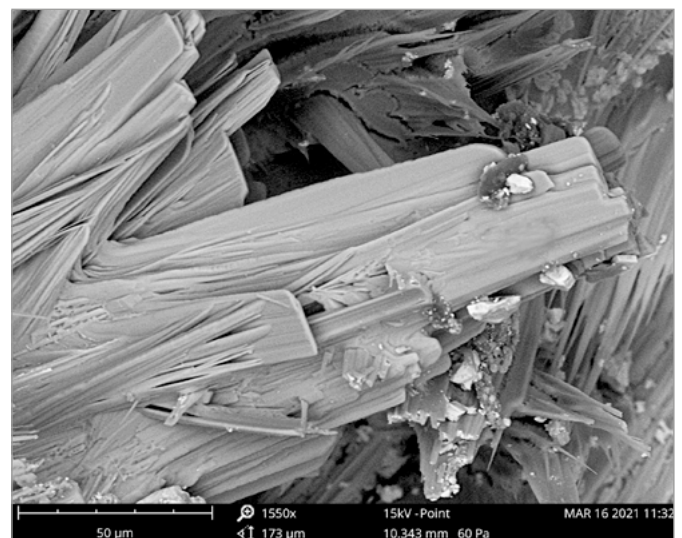
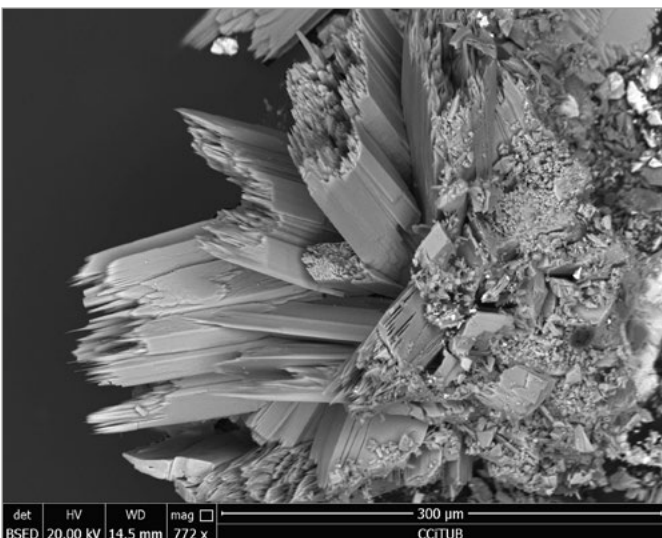
El brillo de los agregados más fibrosos de la fehrita de Rocabruna es sedoso. Los cristales individuales son transparentes a translúcidos y tienen brillo vítreo, que tiende a ser nacarado en las caras {001}, que serían las caras de exfoliación. El color es verde claro a verde ligeramente azulado, intenso en los cristales y grupos más anchos, pero acaba siendo prácticamente blanco en los más aciculares y delgados. Cuando están recubiertos por yeso, el brillo y el color se manifiestan aún con más intensidad.

### Composición química

La fórmula empírica media de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla, en función de los análisis EPMA (mi-

Figura 15. Imagen SEM de una fehrita de Rocabruna. Foto: Joan Rosell.

Figura 16. Imagen SEM de una fehrita de Rocabruna. Foto: Joan Rosell.

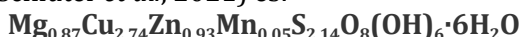


Elementos	% atómicos *												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	Rango
Mg	14,96	12,19	9,42	8,02	11,39	13,85	11,84	11,77	9,18	11,52	10,27	<b>11,31</b>	8,02-14,96
Cu	44,75	45,95	45,27	54,46	47,83	45,39	47,17	50,68	54,82	52,87	54,36	<b>49,42</b>	44,75-54,82
Zn	8,72	10,56	14,33	7,28	9,53	10,92	10,63	7,34	7,39	7,06	4,83	<b>8,96</b>	4,83-14,33
S	31,57	31,30	30,98	30,24	31,25	29,84	30,36	30,21	28,61	28,55	30,54	<b>30,31</b>	28,55-31,57

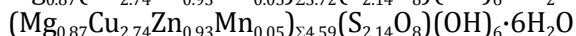
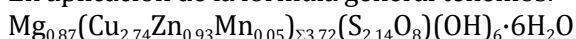
\* % atómicos sin el oxígeno.

Figura 17. Porcentajes atómicos resultantes de los análisis EDS de diversas muestras de fehrita de Rocabruna. Tabla: elaboración propia.

crosonda electrónica) de tres cristales diferentes (con 16 puntos de medición) y calculada para O=8 y OH=6 (Schlüter *et al.*, 2021) es:



En aplicación de la fórmula general tenemos:



La relación M:S es 4,59:2,14 = 2,14:1 (teórica = 2,50:1).

Estos resultados sugieren que esta fehrita es deficitaria en cationes M (=A+D), con 4,59 en vez de 5, y un poco excedentaria en cationes S<sup>6+</sup>, con 2,14 en vez de 2. Esta desviación puede deberse a que se trata de un mineral con bastante H<sub>2</sub>O. Dado que los cristales empleados son muy pequeños (<0,2 mm de largo), el análisis EPMA de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla se hizo con un diámetro de haz de sólo 10 µm, con una corriente de 5 nA, lo que en minerales bastante hidratados puede provocar la descomposición parcial de la muestra durante la medición (Schlüter *et al.*, 2021). Además, en los cristales de fehrita analizados, este mineral forma intercrecimientos con otro, la cristelita, y debido a que son tan pequeños, no fue posible obtener unas medidas precisas de fehrita "pura".

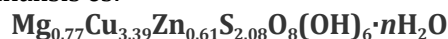
En la fehrita de Les Ferreres, cuya composición química fue obtenida mediante SEM-EDS, estas desviaciones respecto a la fórmula ideal son, como veremos, menores. En los cristales de esta fehrita no hemos detectado intercrecimientos ni con cristelita ni con ningún otro mineral.

Los análisis de SEM-EDS se han realizado en los Centros Científicos i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) utilizando dos microscopios electrónicos de barrido: un JEOL JSM-840 (año 2012) y un JEOL JSM-7100F dotado de un detector EDS Pentaflex-INCA de Oxford Instruments (años 2020-21).

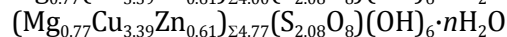
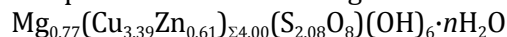
Los resultados obtenidos de los once análisis se recogen en las tablas de las figuras 17 y 18. Hemos escogido como base de los cálculos 8 átomos de oxígeno y 6 grupos OH para equiparar la fórmula empírica resultante con la de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla, antes indicada. Las moléculas de agua no se han determinado.

En la fehrita de Rocabruna no hemos detectado la presencia de Mn, pero sí, en algunas muestras, la de trazas de Al y Si, que no hemos contabilizado.

La fórmula empírica media resultante de los once análisis es:



En aplicación de la fórmula general tenemos:



La relación M:S es 4,77:2,08 = 2,29:1 (teórica = 2,50:1).

En comparación con la fehrita de la mina "Casualidad", la de la mina de Les Ferreres presenta más cationes M (=A+D), con 4,77 en vez de 4,59, y un poco menos de S<sup>6+</sup>, con 2,08 en vez de 2,19. La relación M:S es más cercana a la teórica, con 2,29:1 (Rocabruna) por

Figura 18. Átomos por fórmula correspondientes a los porcentajes atómicos de la figura 17, para O=8 y OH=6. Tabla: elaboración propia.

Elementos	Átomos por fórmula*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	Rango
Mg	1,01	0,82	0,64	0,55	0,77	0,95	0,81	0,81	0,64	0,81	0,70	<b>0,77</b>	0,55-1,01
Cu	3,02	3,11	3,07	3,73	3,24	3,13	3,23	3,48	3,84	3,70	3,71	<b>3,39</b>	3,02-3,84
Zn	0,59	0,71	0,97	0,50	0,65	0,75	0,73	0,50	0,52	0,49	0,33	<b>0,61</b>	0,33-0,97
S	2,13	2,12	2,10	2,07	2,12	2,06	2,08	2,07	2,00	2,00	2,09	<b>2,08</b>	2,00-2,13

\* Átomos por fórmula calculados para O=8 y OH=6.

Fórmula empírica media:  $\text{Mg}_{0,77}\text{Cu}_{3,39}\text{Zn}_{0,61}\text{S}_{2,08}\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

	Fehrita	
	Mina "Casualidad", Baños de Sierra Alhamilla, Pechina, Almería, Andalucía	Mina de les Ferreres, Rocabruna, Camprodon, Girona, Cataluña
<b>Fórmulas empíricas medias (para O=8 y OH=6)</b>	Mg <sub>0.87</sub> Cu <sub>2.74</sub> Zn <sub>0.93</sub> Mn <sub>0.05</sub> S <sub>2.14</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O Mg <sub>0.87</sub> (Cu <sub>2.74</sub> Zn <sub>0.93</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>Σ3.72</sub> (S <sub>2.14</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Mg <sub>0.87</sub> Cu <sub>2.74</sub> Zn <sub>0.93</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>Σ4.59</sub> (S <sub>2.14</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Mg <sub>0.77</sub> Cu <sub>3.39</sub> Zn <sub>0.61</sub> S <sub>2.08</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O Mg <sub>0.77</sub> (Cu <sub>3.39</sub> Zn <sub>0.61</sub> ) <sub>Σ4.00</sub> (S <sub>2.08</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O (Mg <sub>0.77</sub> Cu <sub>3.39</sub> Zn <sub>0.61</sub> ) <sub>Σ4.77</sub> (S <sub>2.08</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O
<b>Relación M:S (teórica = 2,50:1)</b>	4,59:2,14 = 2,14:1	4,77:2,08 = 2,29:1
<b>Fórmula empírica simplificada</b>	Mg(Cu,Zn) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
<b>Fórmula ideal</b>	MgCu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	

Figura 19. Comparativa de fórmulas y relaciones M:S entre las fehritas de Baños de Sierra Alhamilla y de Rocabruna. Tabla: elaboración propia.

2,14:1 (Baños de Sierra Alhamilla).

Los datos para hacer comparativas aparecen en la tabla de la figura 19.

Rehaciendo los cálculos para S=2 y O=8, es decir, para SO<sub>4</sub>=2, tenemos los resultados que podemos ver en la tabla de la figura 20. Hay dos muestras, la 9 y la 10, en las que el sumatorio Cu+Zn de la posición D está claramente por encima de 4,00 (en la muestra 4 también, pero poco). Esto significa que el Zn excedentario (0,35 átomos por fórmula en la muestra 9 y 0,19 en la 10) podría ir en la posición A. En estas dos muestras tendríamos entonces A con Mg+Zn = 0,99 (muestra 9) y Mg+Zn = 1,00 (muestra 10). Estos resultados pueden ser especialmente interesantes, ya que parecen indicar analíticamente una solución sólida hacia la ktenasita, que habría que confirmar con análisis EPMA y DRX de monocristal.

## Espectroscopia Raman

En el estudio de la fehrita de Rocabruna se ha utilizado el espectrómetro dispersivo Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800, acoplado a un microscopio óptico Olympus BXFM, de los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). La línea láser empleada fue la verde de 532 nm.

Los resultados obtenidos aparecen en la figura 21. Se

pueden comparar con el espectro de la ktenasita de la figura 22 y con el de la fehrita y la ktenasita de la figura 23. Como vemos, este último presenta dos señales (997 y 3624 cm<sup>-1</sup>, indicadas con un asterisco) que no aparecen en el caso de Rocabruna y que corresponden a los intercrecimientos de christelita. El resto del espectro de la muestra de Rocabruna es muy similar tanto al de la fehrita como al de la ktenasita.

Observando la figura 21, en altas frecuencias se ven las bandas asociadas a los modos de tensión de los grupos hidroxilo en 3592, 3584, 3551, 3358 (ancho) y 3248 (ancho) cm<sup>-1</sup>. A más baja frecuencia aparecen las bandas correspondientes al anión sulfato, SO<sub>4</sub>. Varias bandas se observan alrededor de 446 cm<sup>-1</sup> (409 y 480 cm<sup>-1</sup>, entre otras), que se corresponderían con modos de flexión ν<sub>2</sub> de este anión. La observación de otras bandas adicionales, por encima y por debajo de su banda característica (451 cm<sup>-1</sup>), puede ser atribuida a varios factores, como una reducción de la simetría, tensiones locales de los cristales y efectos de orientación de los mismos (Frost *et al.*, 2004). Este hecho lo observamos en la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla. Por debajo de 400 cm<sup>-1</sup> se ve un complejo grupo de bandas superpuestas: 237 (ancho), 167, 117 (ancho) y 66 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con modos vibracionales M-O y con modos traslacionales T.

Figura 20. Átomos por fórmula para S=2 y O=8, es decir, para SO<sub>4</sub>=2. Tabla: elaboración propia.

Elementos	Átomos por fórmula*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	Rango
Mg	0,95	0,78	0,61	0,53	0,73	0,93	0,78	0,78	0,64	0,81	0,67	0,75	0,53-0,95
Cu	2,83	2,94	2,92	3,60	3,06	3,04	3,11	3,36	3,83	3,70	3,56	3,27	2,83-3,83
Zn	0,55	0,67	0,93	0,48	0,61	0,73	0,70	0,49	0,52	0,49	0,32	0,59	0,32-0,93
S	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

\* Átomos por fórmula calculados para S=2 y O=8.  
Fórmula empírica mitjana: Mg<sub>0.75</sub>Cu<sub>3.27</sub>Zn<sub>0.59</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5.22</sub>·nH<sub>2</sub>O. Los OH se han calculado por diferencia de cargas.

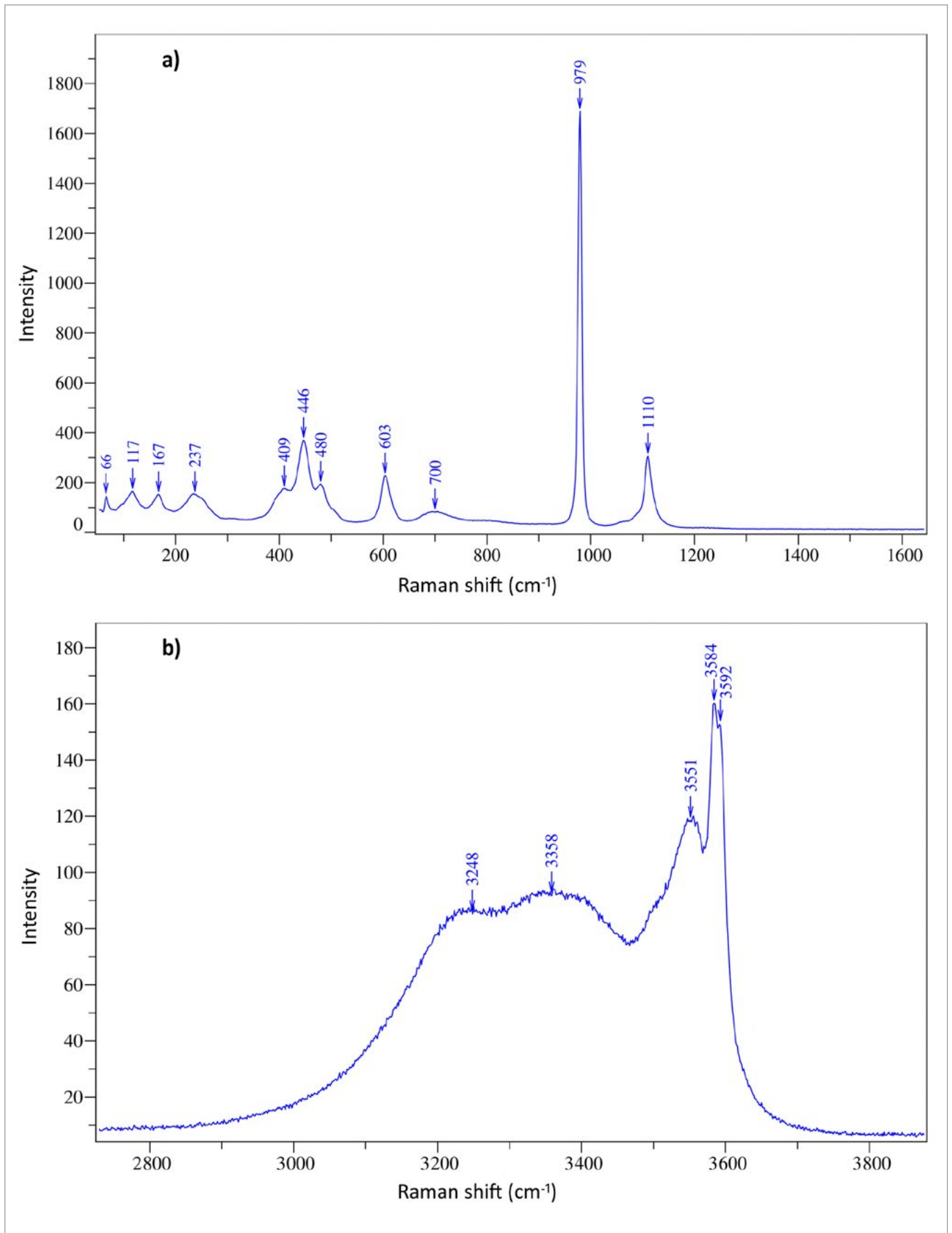


Figura 21. Espectro Raman de una muestra de fehrita de Rocabruna: a) zona de bajas y medias frecuencias; b) zona de altas frecuencias. Fuente: Joan Rosell.

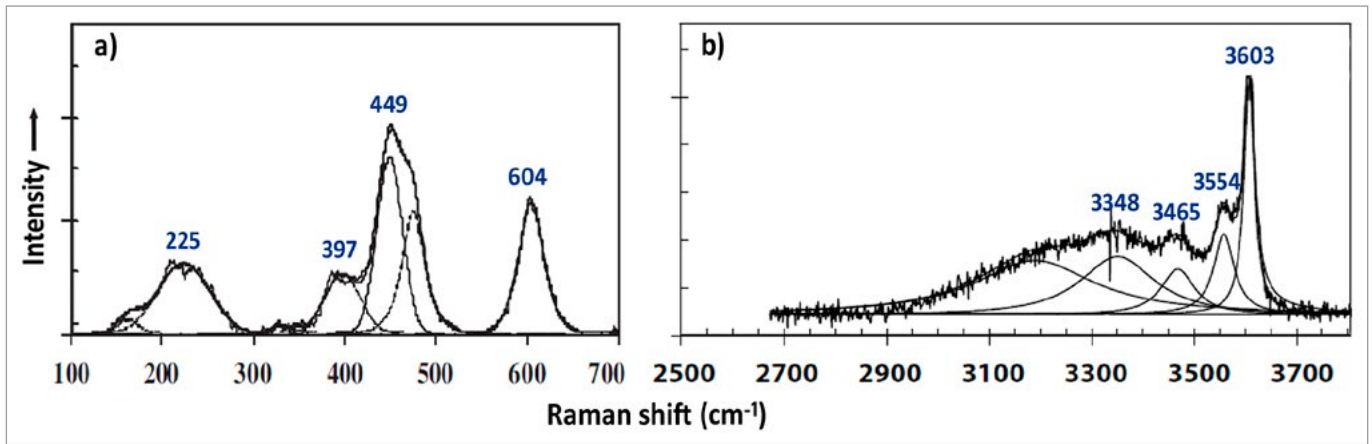


Figura 22. Espectro Raman de ktenasita: a) zona de bajas frecuencias; b) zona de altas frecuencias. Fuente: modificada de Frost *et al.* (2004).

La similitud entre los espectros Raman de ktenasita y fehrita hace que esta técnica no sea determinante para diferenciar ambas especies.

### Difracción de rayos X

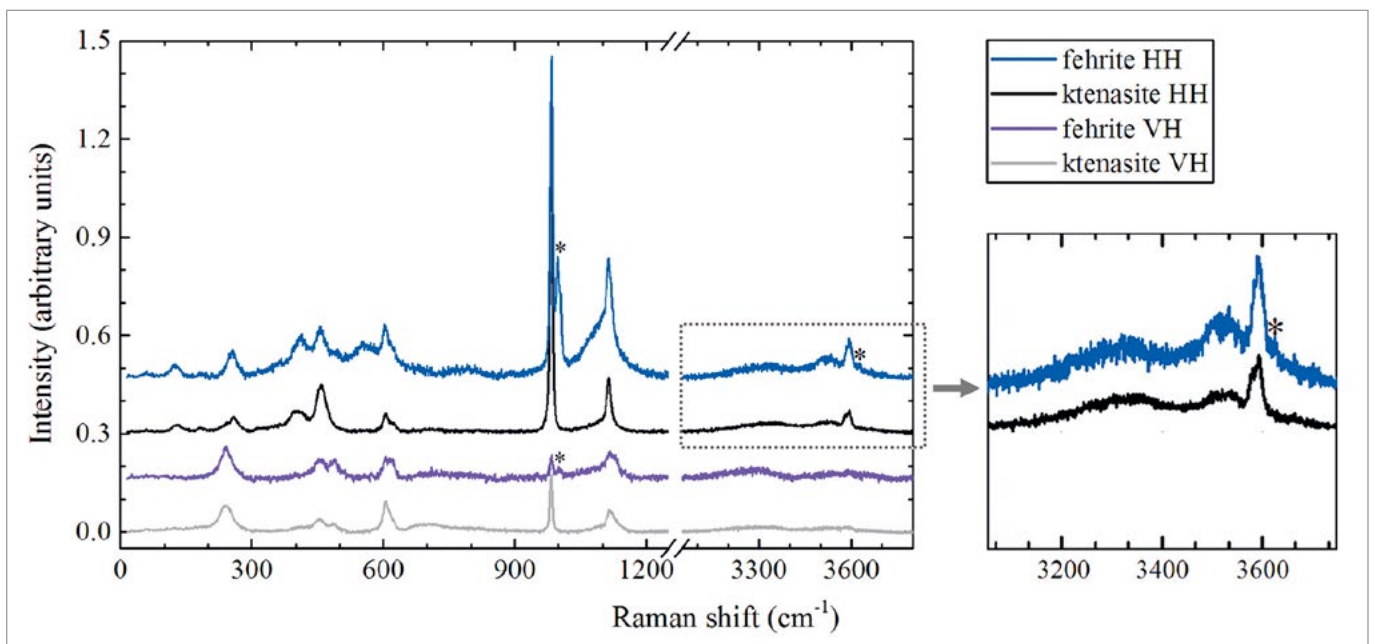
La difracción de rayos X (DRX, XRD en inglés) en polvo es casi siempre determinante para identificar los compuestos cristalinos. Sin embargo, en algunos casos la identificación por DRX se hace más complicada de lo que se querría, lo que puede suceder, por ejemplo, cuando la medición experimental no tiene suficiente calidad. Esto es habitual al estudiar minerales raros si disponemos de poca muestra. Otras veces, los patrones de difracción de la base de datos disponible para la identificación no son lo suficientemente buenos o, simplemente, son inexistentes. Y un caso aparte merece el

tema de las soluciones sólidas, en las que sus extremos presentan estructuras cristalinas muy similares. En estos casos, en que los patrones de difracción de los extremos de la solución sólida no son suficientemente disimilares, es muy difícil discernir si la muestra problema es más cercana a uno u otro extremo. En el caso que nos ocupa (la identificación del mineral fehrita), se dan las tres condiciones anteriores:

1. Difractograma de baja calidad, debido a la poca cantidad de muestra analizada.
2. Patrones de difracción en la base de datos inexistentes para la fehrita, debido a su reciente publicación como nuevo mineral (enero 2021).
3. Similitud entre los patrones de la ktenasita i la fehrita.

Por fortuna, en casos como estos aún es posible emplear los resultados de DRX en polvo para identificar la

Figura 23. Comparativa de espectros Raman de fehrita y ktenasita (H = polarización horizontal, V = pol. vertical). En los de fehrita, las señales con asterisco son de los intercrecimientos de cristelita. Fuente: modificada de Schlüter *et al.* (2021).



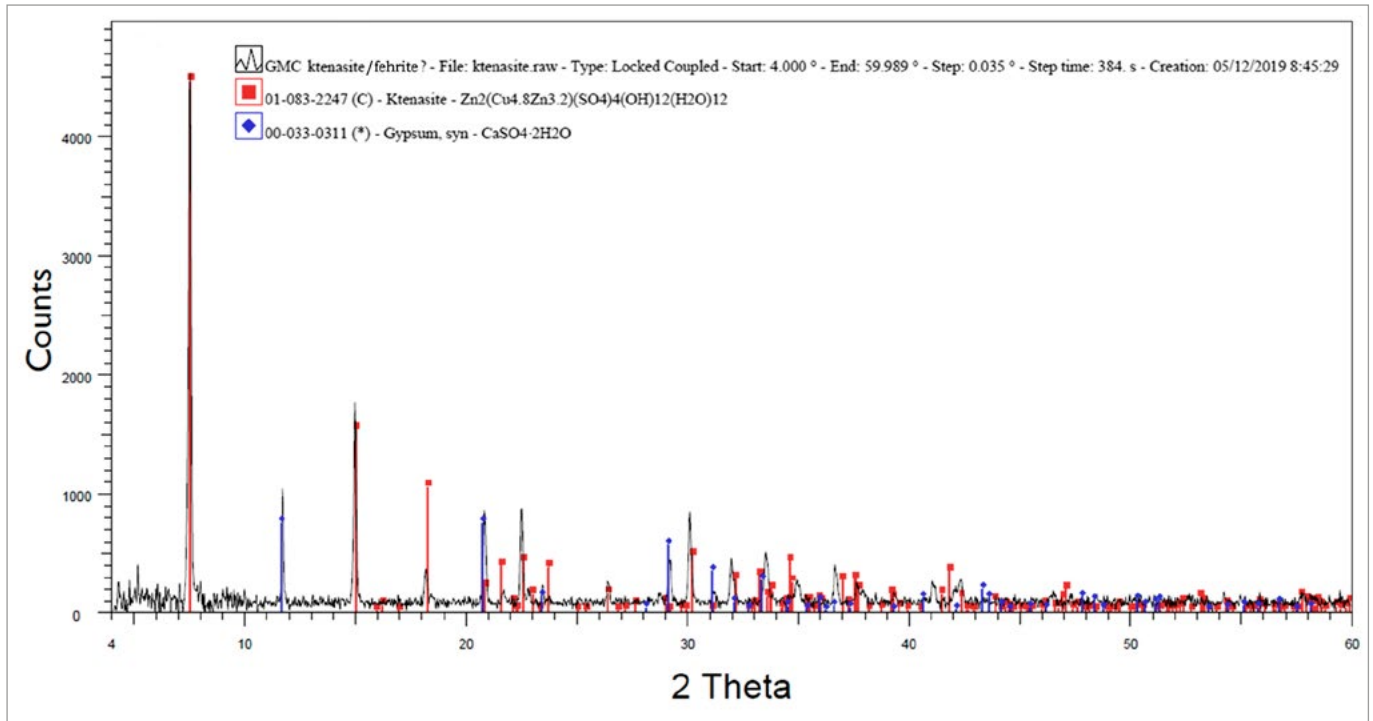


Figura 24. Difractograma de una muestra de fehrita de Rocabruna, facilitada por Valentín Bártulos. Fuente: servicio DRX, GEO3BCN-CSIC.

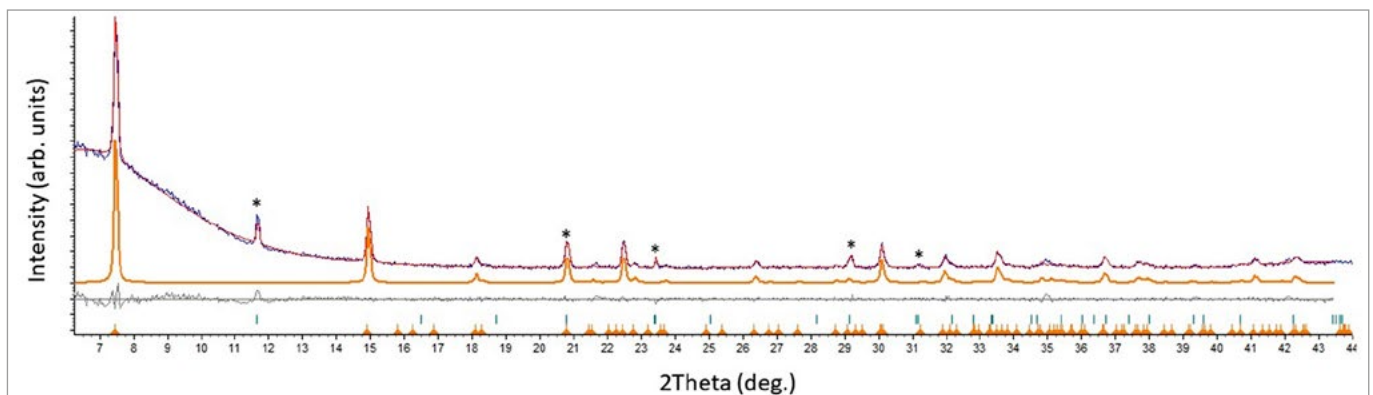
muestra analizada. Con tal fin, hay que ir un paso más allá y hacer un ajuste del difractograma, para extraer los parámetros de la red del mineral. De este modo, es posible comprobar si la muestra analizada es más cercana a uno u otro extremo de la solución sólida.

La figura 24 presenta un difractograma de una muestra de fehrita de la mina de Les Ferreres. Las mediciones se realizaron en el Servicio de DRX del instituto de investigación Geociencias Barcelona (GEO3BCN-CSIC), antiguo Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (ICTJA-CSIC). Se empleó un difractómetro Bruker D8-A25, equipado con un tubo de cobre (Cu  $K\alpha_1 + K\alpha_2$ ) y un detector tipo PSD (*position sensitive detector*, en inglés), así como un portamuestras de bajo fondo de silicio. En el difractograma se ha superpuesto el patrón de difracción del yeso, lo que permite identificar la pre-

sencia de este mineral en la muestra analizada, y el de la ktenasita. Como hemos dicho, la base de datos disponible en el Servicio de DRX del GEO3BCN-CSIC no incluye el patrón de la fehrita, ya que este mineral ha sido aceptado hace muy poco tiempo por la IMA. En todo caso, se observa que muchos de los picos del mineral coinciden bastante bien con las reflexiones esperadas para la ktenasita, lo que se debe a la similitud estructural entre ambas especies. Así pues, es evidente que por sí solo el resultado de la figura 24 no permitiría identificar el mineral de Rocabruna como fehrita.

Se han realizado ajustes al difractograma de esta figura utilizando el método de Pawley: se calculan patrones de difracción teóricos (teniendo en cuenta el grupo espacial del compuesto analizado) que se ajustan al resultado experimental.

Figura 25. Difractograma de la figura 24 ajustado mediante el método de Pawley. Los picos señalados con un asterisco corresponden al yeso. Fuente: servicio DRX, GEO3BCN-CSIC.



Antes de continuar, hay que recordar que la fehrita y la ktenasita cristalizan en el sistema monoclinico (grupo espacial  $P2_1/c$ ). Por tanto, sus celdas unitarias tienen 4 parámetros de red independientes:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\beta$ . Para una buena determinación de estos parámetros, incluyendo el posible desplazamiento de la muestra respecto al plano de difracción del difractómetro, por estar montada sobre un portamuestras de bajo fondo, hay que disponer de un buen número de picos experimentales. En la figura 24 se observan más de una decena de reflexiones de la fehrita, lo que permite determinar de forma suficientemente precisa sus parámetros de red. Además, la presencia del yeso proporciona un control adicional al desplazamiento de la muestra, que también es un parámetro ajustable al modelo.

La figura 25 muestra el ajuste Pawley del difractograma experimental de la muestra de Rocabruna.

Los parámetros de red obtenidos aparecen en la tabla de la figura 26, donde se comparan con los de los otros miembros del grupo. Se observa que los valores para el mineral de Rocabruna son superiores a los de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla y, sobre todo, a los de las ktenasitas. Esto se aprecia bien con el parámetro  $c$ , que es bastante inferior en el caso de las dos ktenasitas. Por otra parte, el volumen de la celda unitaria obtenido ( $820,5 \text{ \AA}^3$ ) está por encima del de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla ( $815,5 \text{ \AA}^3$ ) pero aún lo está más respecto al de las ktenasitas ( $814,7$  y  $810,4 \text{ \AA}^3$ ). Por lo tanto, estos resultados indican una mayor proximidad estructural del mineral de Rocabruna a la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla.

Las diferencias observadas entre fehritas y ktenasitas seguramente se deben a los efectos de los diferentes cationes sobre las distancias de enlace en cada compuesto. Probablemente, las diferentes proporciones de Mg, Cu y Zn resultantes de los análisis de SEM-EDS, en las tres posiciones independientes que pueden ocupar dentro de la red cristalina ( $M1$ ,  $M2$  y  $M3$ ), den lugar a estas diferencias estructurales.

## Agradecimientos

A los miembros del servicio de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) y al Dr. Tariq Jawhara, del servicio de espectroscopia Raman, de los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), por su apoyo en los análisis realizados, que han sido posibles gracias al convenio existente entre el Grup Mineralògic Català y la Universitat de Barcelona, con la coordinación del Dr. Antoni Roca.

A Soledad Álvarez, técnica del departamento de difracción de rayos X del instituto Geociencias Barcelona (GEO3BCN-CSIC), por el apoyo en las mediciones de DRX realizadas.

A Joan Martínez Bofill, gerente de GEOMAR Ingeniería del Terreny, a Joana Lluch y Enrique Rossell, técnicos del equipo, por su amable acogida y por facilitarnos el estudio de diferentes ejemplares mediante SEM-EDS.

Al Dr. Joan Carles Melgarejo, por su apoyo en los estudios analíticos de muchas muestras de la mina de Les Ferreres; al compañero del GMC Adolf Cortel, por los primeros espectros Raman; y al Dr. Joan Viñals, aunque ya no esté entre nosotros, por habernos animado a seguir investigando los minerales de Rocabruna.

A Jochen Schlüter y Christian Rewitzer, por las fotos y dibujos de la fehrita de Baños de Sierra Alhamilla; a Pierre Clolus, por la foto de la gobelinita; a Fritz Schreiber y Uwe Kolitsch, por la foto de la ktenasita; y al compañero del GMC Josep A. Soldevilla, por la foto de la fehrita de la figura 11.

Especie	Ref.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
Fehrita	1	5,626	6,137	23,861	95,21	820,5
	2	5,606	6,129	23,834	95,29	815,5
Ktenasita	3	5,589	6,166	23,751	95,55	814,7
	4	5,598	6,121	23,762	95,55	810,4
Gobelinita	5	5,610	6,098	23,800	95,20	810,8
	6	5,611	6,103	23,808	95,18	811,9

1.- Rocabruna (el presente artículo); 2.- Baños de Sierra Alhamilla (Schlüter et al., 2021); 3.- Contrada Trentini (Mellini y Merlino, 1978); 4.- Åmot (Raade et al., 1977); 5.- Cap Garonne (Mills et al., 2020); 6.- Eiserfeld (Mills et al., 2020);

Figura 26. Parámetros de red de fehritas, ktenasitas y gobelinitas. Tabla: elaboración propia.

## CONCLUSIONES

Se ha podido caracterizar como fehrita el mineral *uk-252* de la mina de Les Ferreres, en Rocabruna, Camprodon (Girona, Cataluña) gracias a los análisis de SEM-EDS y DRX. En cuanto a los espectros Raman, la similitud entre los obtenidos en este estudio para el mineral de Rocabruna y los publicados para la ktenasita y la fehrita hace que no sean determinantes para diferenciar ambas especies.

Respecto a la estructura, aunque para una determinación más precisa sería necesario un estudio cuidadoso mediante DRX de monocristal, los datos obtenidos en este trabajo, mediante DRX de polvo, permiten concluir que el mineral estudiado de Rocabruna es estructuralmente más cercano a la fehrita que a la ktenasita.

Más concluyentes son aún los resultados conseguidos en cuanto a la composición del mineral de Rocabruna, obtenida mediante análisis de SEM-EDS. Estos análisis indican una alta proporción de Mg (generalmente  $Mg > Zn$ ), que sería el elemento químico predominante en la posición  $A$  de la fórmula general  $AD_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ , lo que corresponde claramente a fehrita. Una analítica con microsonda electrónica permitiría obtener una composición final aún más precisa.

## Referencias bibliográficas

- FROST, Ray L.; WILLIAMS, Peter A.; MARTENS, Wayde; LEVERETT, Peter; KLOPROGGE J. Theo (2004): "Raman spectroscopy of basic copper (II) and some complex copper (II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding". *American Mineralogist*; vol. 89, pp. 1130-1137. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/AM89\\_1130.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/AM89_1130.pdf)>.
- GARRIDO, Josep Lluís; ROSELL, Joan; VIÑALS, Joan; BÁRTULOS, Valentín; ORTIZ, Xavier; VINYOLÉS, Joan (2013): "Mineralogía de la mina de Les Ferreres, Rocabrúna, Camprodon, Girona, Catalunya". *Revista de Mineralogía*; vol. 5, núm. 4 (2013-2), pp. 6-23.
- KOKKOROS, P. (1950): "Ktenasit, ein Zink-Kupfersulfat aus Lavrion (Griechenland)". *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*; vol. 1, pp. 342-346. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/TMPM1\\_342.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/TMPM1_342.pdf)>.
- LIVINGSTONE, A. (1991): "The zinc analogue of ktenasite from Smallcleugh and Brownley Hill mines, Nenthead, Cumbria". *Journal of the Russell Society*; vol. 4, pp. 13-15. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/JRS4\\_13.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/JRS4_13.pdf)>.
- MELLINI, M.; MERLINO, S. (1978): "Ktenasite, another mineral with  $2[\infty]((\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{O})$ - octahedral sheets". *Zeitschrift für Kristallographie*; vol. 147, pp. 129-140. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/ZK147\\_129.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/ZK147_129.pdf)>.
- MELLINI, Marcello; ORLANDI, Paolo; BOSCARDIN, Matteo (1981): "Chemical and crystallographic data for ktenasite". *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*; vol. 37, pp. 409-414. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/RDSMI37\\_409.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/RDSMI37_409.pdf)>.
- MILLS, Stuart J.; KOLITSCH, Uwe; FAVREAU, Georges; BIRCH, William D.; GALEA-CLOLUS, Valérie; HENRICH, Johannes Markus (2020): "Gobelinite, the Co-analogue of ktenasite from Cap Garonne, France, and Eisenzecher Zug, Germany". *European Journal of Mineralogy*; vol. 32, pp. 637-644. Disponible en <<https://ejm.copernicus.org/articles/32/637/2020/ejm-32-637-2020.pdf>>.
- MIYAWAKI, Ritsuro; HATERT, Frédéric; PASERO, Marco; MILLS, Stuart J. (2019a) "IMA-CNMNC Newsletter 49. New minerals and nomenclature modifications approved in 2019". *Mineralogical Magazine*; vol. 83, pp. 479-483. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/MM83\\_479.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/MM83_479.pdf)>.
- MIYAWAKI, Ritsuro; HATERT, Frédéric; PASERO, Marco; MILLS, Stuart J. (2019b) "IMA-CNMNC Newsletter 52. New minerals and nomenclature modifications approved in 2019". *Mineralogical Magazine*; vol. 83, pp. 887-893. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/MM83\\_887.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/MM83_887.pdf)>.
- OLSEN, Edward; LEWIS, Charles F. (1979): "Ktenasite from Creede, Colorado". *American Mineralogist*; vol. 64, pp. 446-448. Disponible en <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/AM64\\_446.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/AM64_446.pdf)>.
- ROSELL, Joan; GARRIDO, Josep Lluís; VIÑALS, Joan; BÁRTULOS, Valentín; VINYOLÉS, Joan; ORTIZ, Xavier; MASONS, Gemma; BOBI, Fermí (2014): *Rocabrúna i el seu entorn. La mina de les Ferreres*. Barcelona: autoedición. 128 pp.
- SCHLÜTER, Jochen; MALCHEREK, Thomas; MIHAILOVA, Boriana; REWITZER, Christian; HOCHLEITNER, Rupert; MÜLLER, Dirk; GÜNTHER, Amanda (2021): "Fehrite,  $\text{MgCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the magnesium analogue of ktenasite from the Casualidad mine near Baños de Alhamilla, Almería, Spain". *Neues Jahrbuch für Mineralogie / Journal of Mineralogy and Geochemistry*; vol. 197, núm. 1, pp. 1-10. Disponible en <[https://www.schweizerbart.de/papers/njma/detail/197/94041/Fehrite\\_MgCu4\\_SO4\\_2\\_OH\\_6\\_6H2O\\_the\\_magnesium\\_analog?af=crossref](https://www.schweizerbart.de/papers/njma/detail/197/94041/Fehrite_MgCu4_SO4_2_OH_6_6H2O_the_magnesium_analog?af=crossref)>.

## Webs consultadas

- Web de la base de datos Mindat. Consultas: junio, julio y septiembre de 2020. En <[www.mindat.org](http://www.mindat.org)>.
- Web de la base de datos Mineralienatlas. Consultas: junio y julio de 2020. En <[www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de)>.
- Web del *Handbook of Mineralogy*. Consultas: junio de 2020. En <[www.handbookofmineralogy.com](http://www.handbookofmineralogy.com)>.
- Web del proyecto RRUFF. Consultas: enero, junio, julio, septiembre y diciembre de 2020. En <[rruff.info](http://rruff.info)>.

FECHA RECEPCIÓN: 22-10-20. FECHA ACEPTACIÓN: 02-11-20. FECHA INICIO EDICIÓN: 26-03-21.