

Estudio mineralógico de la mina “San Miguel”, Ribes de Freser, el Ripollès, Girona, Cataluña

Pedro MINGUEZA DE LA VILLA

Grup Mineralògic Català
Barcelona, España
pmingueza@uoc.edu

Joan ROSELL RIBA

Grup Mineralògic Català
El Prat del Llobregat, Barcelona, España
joan.rosell@minercat.com

David RUIZ COROMINAS

Autor independent
Barcelona, España
davidruizcorominas@gmail.com

Jordi IBÁÑEZ INSA

Geociències Barcelona (GEO3BCN-CSIC)
Barcelona, España
jibanez@geo3bcn.csic.es

Albert VAQUERO RAYA

Grup Mineralògic Català
Sant Esteve Sesrovires, Barcelona, España
albertovaquero1@gmail.com

Valentín BÁRTULOS BÁRTULOS

Grup Mineralògic Català
Badia del Vallès, Barcelona, España
valen307@hotmail.com

RESUMEN

La mina “San Miguel” (después mina “Maura”) fue una pequeña mina que se encontraba en la parte sur del valle de Ribes. En principio sería una más de las pequeñas explotaciones mineras que proliferaron a finales del siglo XIX en el valle de Ribes si no fuera porque un severo proceso de alteración y oxidación, al que estuvo sometido el yacimiento, propició la aparición de una extensa cantidad de minerales secundarios, inéditos hasta el momento en el resto de minas de la zona, y muy interesantes desde el punto de vista mineralógico. Esta singularidad ha motivado la realización del presente trabajo, que tiene como objetivo principal presentar los resultados del estudio realizado de la mineralogía de esta mina.

El estudio contiene, por una parte, un pequeño contexto histórico, que nos da una idea de cómo fue su explotación. Por otra, una descripción tanto del contexto geológico como de la propia mina, suficientemente detallados y con datos actualizados. Por último, y como núcleo del presente trabajo, se ha realizado un estudio exhaustivo de las especies minerales que se encuentran en el yacimiento. Aplicando las técnicas analíticas habituales: Raman, SEM-EDS y, en alguna ocasión, DRX, se presenta una descripción detallada de la larga lista de minerales identificados, entre los cuales figuran las siguientes especies citadas por primera vez en Cataluña: cinabrio, atacamita, pseudoboleíta, cualstibita, heterolita, corkita, osarizawaíta y plumbogummita.

PALABRAS CLAVE

Valle de Ribes; mina San Miguel; cinabrio; atacamita; cualstibita.

ABSTRACT

The San Miguel mine (later the Maura mine) is a small mine located in the southern part of the Ribes valley. In principle it would be one more of the small mining operations that proliferated at the end of the 19th century in the Ribes valley if it weren't for the fact that due to a severe process of alteration and oxidation to which the deposit was subjected, it led to the appearance of an extensive amount of secondary minerals, previously unpublished in other mines in the area, and very interesting from a mineralogical point of view. This singularity has motivated the completion of the present work, whose main objective is to present the results of the study carried out on the mineralogy of this mine.

The study contains, on the one hand, a small historical context, which gives us an idea of how it was exploited in the past. For another, a description of the geological context and a description of the mine sufficiently detailed and with up-to-date data. Finally, and as the core of the present work, an exhaustive study of the mineral species found in the deposit has been carried out. Applying the usual analytical techniques: Raman, SEM-EDS and, on occasion, DRX, a detailed description of the long list of identified minerals is presented, including the following species mentioned for the first time in Catalonia: cinnabar, atacamite, pseudoboleite, cualstibite, hetaerolite, corkite, osarizawaite and plumbogummita.

KEYWORDS

Ribes valley; San Miguel mine; cinnabar; atacamite; cualstibite.

MINGUEZA DE LA VILLA, Pedro; ROSELL RIBA, Joan; RUIZ COROMINAS, David; IBÁÑEZ INSA, Jordi; VAQUERO RAYA, Albert; BÁRTULOS BÁRTULOS, Valentín (2022): «Estudio mineralógico de la mina “San Miguel”, Ribes de Freser, el Ripollès, Girona, Cataluña». *Paragénesis*, vol. 3, núm. 4 (2022-2), pp. 3-38.

INTRODUCCIÓN

La mina “San Miguel” (como veremos, después llamada “Maura”)

es una pequeña mina que hasta la realización de este trabajo había pasado completamente desapercibida para los aficionados a los minerales.

Esta mina había sido conocida en el ámbito del coleccionismo, ahora hace unas décadas, por la recogida de bindheimita (nombre desacredi-

tado de la actual oxiplumborromeíta), fundamentalmente para nutrir colecciones escolares, debido a la abundancia de este mineral en el yacimiento. Pero nunca se había prestado atención, desde el punto de vista mineralógico, a otras posibles especies hasta que Albert Vaquero advirtió de la presencia de cloro en los resultados de unas muestras que hizo analizar, provenientes de una zona concreta de esta mina, lo cual abría un potencial interés para su estudio mineralógico.

En principio sería una más de las pequeñas explotaciones mineras que proliferaron a finales del siglo XIX en el valle de Ribes, si no fuera porque, debido a un severo proceso de alteración y oxidación al que estuvo sometida la mineralización, se propició la aparición de una extensa cantidad de minerales secundarios, inéditos hasta el momento en el resto de minas de la zona, y muy interesantes desde el punto de vista mineralógico. Esta singulari-

dad ha motivado la realización del presente trabajo, que tiene como principal objetivo presentar los resultados del estudio realizado de la mineralogía de esta mina.

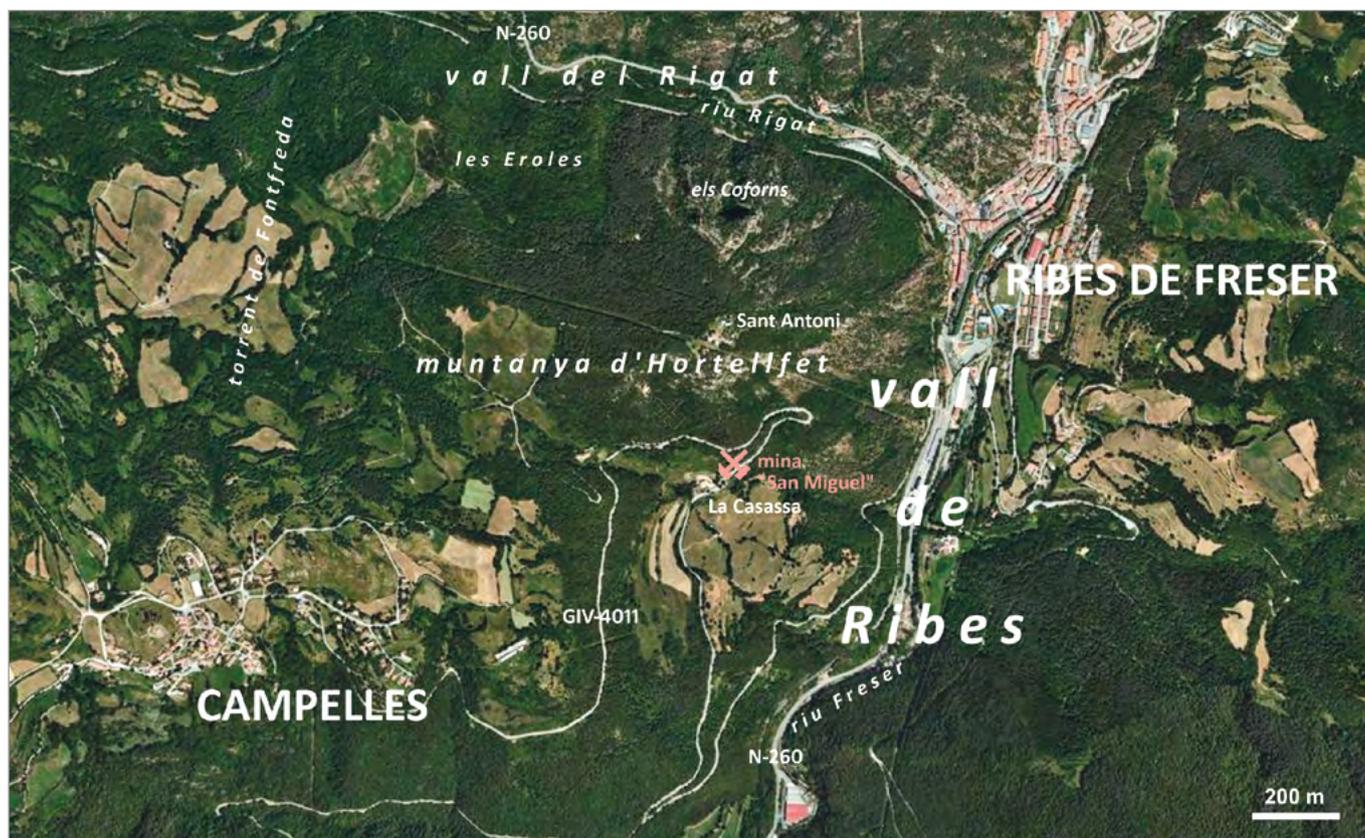
El estudio incluye, por una parte, un pequeño contexto histórico, por desgracia con poca documentación disponible, pero que sirve para dar una idea de cómo fue su explotación en el pasado. Por otra, una descripción del contexto geológico y otra de la mina, con suficiente detalle y con datos actualizados, fundamentalmente gracias al trabajo de David Ruiz *Mineralitzacions d'antimoni en la vall del Rigart* (todavía inédito), que incluye esta mina en su estudio, con el nombre posterior "Maura", y que nos permite dar una hipótesis fundada sobre la tipología del yacimiento. Por último, y como parte principal del presente trabajo, se ha realizado un estudio exhaustivo de las especies minerales que hemos hallado en el yacimiento. Aplicando las técnicas

analíticas habituales: Raman, SEM-EDS y, en alguna ocasión, DRX, se presenta en esta parte una descripción detallada de la larga lista de minerales identificados, muchos de ellos acompañados de fotografías de los ejemplares recuperados o de las pruebas analíticas que hemos considerado más relevantes. Los análisis realizados han puesto de manifiesto la singularidad de la paragénesis de este yacimiento, en el que se han podido identificar muchas especies poco habituales, entre ellas las siguientes, citadas por primera vez en Cataluña: cinabrio, atacamita, pseudoboleíta, cualstibita, heterolita, corkita, osarizawaíta y plumbogummita.

UBICACIÓN DEL YACIMIENTO

La mina "San Miguel" (después "Maura") se situaba en la vertiente sudeste de la montaña de Hortellfet, en el municipio de Ribes de Freser, el Ripollès, Girona, Cataluña (**Fig. 1**),

Figura 1. Vista aérea parcial del valle de Ribes, con la ubicación de la mina "San Miguel".
Fotomapa: José Luis Garrido, sobre una ortofoto del ICGC a escala 1:25.000 (2021);
fuente: portal Vissir3, web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).



y formaba parte de una serie de minas abandonadas que fueron explotadas fundamentalmente a partir de mediados del siglo XIX. Esta montaña, también denominada de Sant Antoni (por la ermita del mismo nombre), se extiende hacia el oeste hasta el torrente de Fontfreda.

La galería que hemos estudiado de esta mina está junto al km 3 de la carretera GIV-4011, que lleva hacia Campelles, a unos 100 m al este-nordeste de la masía La Casassa, que actualmente es un conjunto de apartamentos turísticos.

En la montaña de Hortellfet había otras concesiones además de la "San Miguel" (de 1891), igualmente otorgadas a finales del s. XIX: "La Fama" (mina de Cal Bam) (1892), "San Evaristo" (1892), "San Luis" (1893), "Trinidad" (1895) y "Roberto" (1899).

SÍNTESIS HISTÓRICA

Las referencias bibliográficas sobre la minería en el valle de Ribes son escasas, a pesar de ser históricamente una de las principales zonas mineras de Cataluña.

Contexto general

El yacimiento estudiado forma parte de un gran número de minas muestreadas y explotadas durante el s. XIX que, gracias al aumento exponencial de la minería en aquella época, llevó al estudio más detallado de las mineralizaciones de la zona, descubriéndose minerales con oro y plata (Thos, 1904). A finales de aquel siglo, la producción de las minas fue en aumento gracias a la apertura del ferrocarril de Sant Joan de les Abadesses, en 1880, además del aumento de descubrimientos de filones mineralizados con cantidades de 30 g/t de oro y 60 g/t de plata, que generó una avalancha de solicitudes de concesiones de explotación y una proliferación de infraestructura minera en la zona. Durante inicios del s. XX, la explotación de los recursos estuvo enfocada a la extracción de hierro, cobre, arsénico y oro, recibiendo

el antimonio atención secundaria (Thos, 1904).

La compleja estructura tectónica de fractura y las dificultades logísticas hicieron que las explotaciones tuvieran un rendimiento muy bajo o nulo, por lo que abundan las pequeñas minas, de escaso recorrido en el tiempo.

La mayoría de las explotaciones de la zona cerraron hacia la década de 1920 o incluso antes. Podemos deducir que el yacimiento, primero como mina "San Miguel" y después "Maura", fue una de tantas explotaciones fallidas en el valle de Ribes, con una corta vida entre finales del siglo XIX e inicios del XX.

Evolución de las concesiones

Casi no se han podido encontrar referencias concretas sobre el yacimiento, a excepción de una serie de circulares en el *Boletín Oficial de la Provincia de Gerona* (desde ahora *BOP Gerona*), todas ellas de finales del siglo XIX, donde se van sucediendo solicitudes de las mismas 12 pertenencias (una pertenencia corresponde a 1 Ha = 10.000 m²), por parte de diferentes propietarios hasta que, en la última solicitud encontrada, registrada el 1899, se ampliaría hasta las 23 pertenencias.

En todas las solicitudes se usa de referencia la masía denominada La Casassa (Casasa o Casassa en los *BOP Gerona*), que se encuentra a unos 100 metros al oeste-suroeste de la bocamina que es el acceso actual. Como el resto de concesiones de la zona, se declara como mina de hierro o pirita, pero los trabajos realizados en las explotaciones no fueron demasiado lejos, por lo que pensamos que más bien los diferentes propietarios lo que querían era explotar oro o plata, como en otras minas del valle de Ribes, probablemente con muy poca fortuna.

1883-1887

La primera referencia aparece en el *BOP Gerona* n.º 14, con fecha 31/1/1883, en la circular n.º 36 y registro n.º 106, en la que el gober-

nador de la provincia declara que se admite la solicitud, por parte de don José Cirera Ripoll, de 12 pertenencias de una mina de pirita, con el nombre "San Juan", en el término de Ribes (entonces «Ribas») y paraje denominado «Mené de las Saleras», describiendo la localización y extensión de dichas pertenencias, la ubicación de las cuales se corresponde con la localización de la mina "San Miguel". De hecho indica, como punto de partida para la demarcación de la concesión «la entrada de un socavón» que coincide con la situación actual de la bocamina de la galería que hemos estudiado.

1887-1890

En el *BOP Gerona* n.º 19, con fecha 14/2/1887, en la circular n.º 78 y registro n.º 99, se admite la solicitud de B. de la Chapelle de propiedad de 12 pertenencias de una mina de pirita arsenical de nombre "Renee" (Fig. 2).

Figura 2. Circular con la solicitud de pertenencias de la mina "Renee", por parte de B. de la Chapelle. Fuente: *BOP Gerona* (14/2/1887), web del Arxiu General de la Provincia de Girona.

Circular n.º 78.—Registro n.º 199.
Minas.
Don Arturo Zancada Conchillos,
Gobernador de esta Provincia.
Hago saber: Que por la Sociedad metalúrgica de los Pirineos orientales, B. de la Chapelle y compañía domiciliada en Barcelona, se ha solicitado la propiedad de doce pertenencias de una mina de pirita arsenical, con el nombre de Renee sita en término de Ribas paraje llamado Mané de las Saleras terreno de Don Tomás Montagut y lindante al Norte, al Este y al Oeste con dicho terreno, y al Sur con el camino de Ribas, á la Casasa.-La designacion que hace es la siguiente: Se tendrá por punto de partida la entrada de un socavon situado á la distancia de 27 metros en direccion Norte del camino citado. Dicho punto se relaciona con el ángulo N. E. de la casa llamada Casasa por una recta en direccion Oeste de 104 metros de longitud. Desde el en Direccion Norte se me-

1890-1891

En el *BOP Gerona* n.º 100, con fecha 20/8/1890, en la circular n.º 250 y registro n.º 958, se admite la solicitud de José Cirera y Ripoll de propiedad de 12 pertenencias de una mina de hierro denominada "San Sebastián". Vuelve a ser el primer propietario, que recupera lo que había solicitado el 1883, pero con otro nombre.

1891-1899

En el *BOP Gerona* n.º 69, con fecha 10/5/1891, en la circular n.º 164 y registro n.º 692, se admite la solicitud de Miguel Tornabells Durán de propiedad de 12 pertenencias de una mina de hierro de nombre "San Miguel" (Fig. 3). Parece ser que fue durante este periodo de 8 años que se abrió la galería que hemos podido estudiar para este artículo (com. pers. E. Bareche) y es por este motivo que usamos este nombre como preferente para la mina.

1899...

Finalmente, en el *BOP Gerona* n.º 39, con fecha 31/3/1899, en la circular n.º 391 y registro n.º 446, se publica la solicitud de Daniel Gil y Romo de propiedad de 23 pertenencias de una mina de hierro denominada "Maura". Una sema-

na después, en el *BOP Gerona* n.º 42, con fecha 7/4/1899, se vuelve a publicar, como circular n.º 398 y registro n.º 473, con la misma solicitud, corrigiendo algún error del anterior (Fig. 4).

A inicios del s. XX se otorgaron otras dos concesiones en la montaña de Hortellfet: la "Felicia" (1902) y la "San Antonio" (1903).

El año 1904, S. Thos y Codina realizó un mapa que incluye la distribución de las concesiones mineras del valle de Ribes (Fig. 5) (este mapa está disponible, con alta resolución, en la web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya). En el detalle de la Fig. 6 se puede ver la disposición de la concesión "Maura" y de las otras de la montaña de Hortellfet (se ha superpuesto la demarcación de la "San Miguel").

En la recogida de información del presente trabajo esta había sido la última referencia obtenida, por lo cual inicialmente se había usado "Maura" como nombre preferente de la mina, tal y como también aparece en el estudio de David Ruiz. Pero, según Eugeni Bareche, y como ya hemos comentado, finalmente hemos usado el nombre "San Miguel" porque parece ser que la galería estudiada se abrió en el periodo de explotación de esta mina

Circular n.º 164.—Registro n.º 692.

A nombre de D. Miguel Tornabells Durán, vecino de Barcelona, se ha solicitado la propiedad de doce pertenencias de una mina de hierro con el nombre de «San Miguel» sita en término de Ribas, paraje llamado «Mené de las Saleras» y lindante por todos rumbos con propiedad de don Tomás Montagut y además por Sud con el camino vereda de Ribas á la Casassa.

Verifica la designación de este registro en la forma siguiente:

Se tendrá por punto de partida el ángulo S. E. de la casa llamada la Casassa, el cual no se ha relacionado por ser de sí indubitado y fijo. A partir del referido punto de partida se medirán 25 metros en dirección Sud y se colocará la 1.ª estaca; desde ésta en dirección O. se medirán 100 metros, colocándose la 2.ª; desde ésta en dirección N. se medirán 200 metros, colocándose la 3.ª; desde ésta en dirección E. se medirán 600 metros, colocándose la 4.ª; desde ésta en dirección S. se medirán 200 metros, colocándose la 5.ª estaca, y desde ésta en dirección Oeste se medirán 500 metros y se encontrará la 1.ª estaca; quedando así cerrado el perímetro de las doce pertenencias solicitadas.

Figura 3. Circular con la solicitud de pertenencias de la mina "San Miguel", por parte de Miguel Tornabells Durán. Fuente: *BOP Gerona* (10/5/1891), web del Arxiu General de la Província de Girona.

(1891-1899). Por otro lado, en la misma ubicación hubo concesiones posteriores, aunque probablemente se explotaron poco o nada.

Figura 4. Circular con la solicitud de pertenencias de la mina "Maura", por parte de Daniel Gil y Romo. Fuente: *BOP Gerona* (7/4/1899), web del Arxiu General de la Província de Girona.

PARTE OFICIAL		
PRESIDENCIA DEL CONSEJO DE MINISTROS		
SS. MM. el Rey y la Reina Regente (Q. D. G.), y Augusta Real Familia, continúan sin novedad en su importante salud. (<i>Gaceta</i> 5 Abril)		
GOBIERNO CIVIL		
<i>Circular n.º 398.—Registro n.º 473</i> SECCIÓN DE FOMENTO		
MINAS		
Por varios errores cometidos en su publicación en el B. O. de fecha 31 Marzo próximo pasado, se publica este registro por segunda vez.		
A nombre de D. Daniel Gil y Romo, vecino de Barcelona, se ha solicitado la propiedad de veinte y tres pertenencias de una mina de mineral hierro con el nombre de «Maura», sita en término de Ribas, paraje llamado «Mené de las Saleras»; y lindante por todos rumbos con terrenos de Tomás Montagut y además por el Oeste con prado y campo del Trull de Ventolá.		
Verifica la designación de este registro en la forma siguiente:		
Se tendrá por punto de partida el mojón décimo séptimo de la mina «San Luis», concedida el veinte y uno de Noviembre de mil ochocientos noventa y cuatro á Mr. Aquiles Treilhard, situado en prado de Tomás Montagut, á unos ciento treinta metros aproximadamente; en dirección Sur diez y ocho grados Este del ángulo Noreste de la casa llamada «La Casassa»; desde dicho punto de partida se medirán en dirección Noroeste, cien metros fijándose la primera estaca; desde ésta en dirección Suroeste, se medirán cien metros fijándose la segunda; desde ésta en dirección Noroeste, se medirán cien metros fijándose la tercera; desde ésta en dirección Noreste, se medirán cien metros fijándose la cuarta; desde ésta se medirán en dirección Noroeste, cien metros fijándose la quinta; desde ésta se medirán en dirección Noreste, cien metros fijándose la sexta; desde ésta en dirección Noroeste, se medirán cien metros fijándose la séptima; desde ésta en dirección Noreste, se medirán cien metros fijándose la octava; desde ésta en dirección Sureste, se medirán cien metros fijándose la no-	vena; desde ésta en dirección Noreste, se medirán cien metros fijándose la décima; desde ésta en dirección Sureste, se medirán cien metros fijándose la once; desde ésta en dirección Noreste, se medirán cien metros fijándose la décima segunda; desde ésta se medirán en dirección Sureste, cien metros fijándose la décima tercera; desde ésta se medirán en dirección Noreste, cien metros fijándose la décima cuarta; desde ésta en dirección Sureste, se medirán cuatrocientos metros fijándose la décima quinta; desde ésta en dirección Suroeste, se medirán doscientos metros fijándose la décima sexta; desde ésta se medirán cien metros en dirección Noroeste, fijándose la décima séptima; desde ésta se medirán en dirección Suroeste, cien metros fijándose la décima octava; desde ésta se medirán en dirección Noroeste, cien metros fijándose la décima novena; desde ésta en dirección Suroeste, se medirán cien metros fijándose la vigésima; desde ésta en dirección Noroeste, se medirán cien metros fijándose la vigésima primera, y desde ésta en dirección Suroeste, se medirán cien metros	que terminarán en el punto de partida, quedando así cerrado el perímetro rectángulo de doscientos treinta mil metros cuadrados que solicita.
Admitida que ha sido dicha solicitud, se anuncia al público para que en el término de 60 días puedan presentar sus reclamaciones los que se crean perjudicados.		
Gerona 28 de Marzo de 1899.—El Gobernador, José Montaner.		
<i>Circular n.º 399.—Registro n.º 474</i>		
Por la Jefatura del Distrito minero de esta provincia, se van á practicar las operaciones de demarcación de pertenencias de las minas de la relación que á continuación se inserta; en su virtud, he dispuesto se anuncie en este periódico oficial para conocimiento del público; debiendo advertir que si por causa de mal tiempo ú otro incidente imprevisto, no pudieran llevarse á cabo dichas operaciones en las fechas que se señalan, se afectarán en uno de los ocho siguientes con arreglo á Ley y Reglamento.		
Gerona 6 Abril de 1899.—El Gobernador, José Montaner.		

SÍNTESIS GEOLÓGICA

En la zona predominan materiales depositados durante el Paleozoico inferior (hace unos 450-500 Ma). Todos los materiales habrían sufrido después las dos grandes orogénesis registradas en la península Ibérica, la herciniana (300 Ma) y la alpina (33 Ma).

Las deformaciones que registran los materiales son debidas a la orogénesis herciniana, asociada a una foliación subhorizontal (Muñoz, 1985), si bien otros autores, como Zwart y De Sitter (1979), explican unas foliaciones más subverticales a los materiales paleozoicos de esta zona.

El estudio realizado en el trabajo de David Ruiz (2022) apunta a que las mineralizaciones de las tres minas por él estudiadas (“Maura”, “San Luis” y “La Fama”) se generaron por procesos similares y tienen edades parecidas. Estas minas están encaja-

das en materiales hercinianos afectados, posteriormente, por grandes cabalgamientos alpinos y otras estructuras asociadas. La mayoría de estas estructuras alpinas asociadas tienen la misma dirección, dado que el orógeno alpino (choque entre Iberia y Eurasia) tuvo una componente de esfuerzos N-S que provocó que estas estructuras formadas tuvieran una orientación casi O-E.

En la Fig. 7 aparece un mapa geológico de la zona.

El cabalgamiento más importante es el de Ribes-Camprodon. Tiene una extensión de más de 30 km y limita la unidad de Ribes de Freser (bloque inferior) respecto la unidad de la Collada Verda (bloque superior) (Muñoz, 1985). Los materiales presentes en este yacimiento se encuentran en el bloque superior, mientras que su nivel de desenganche se sitúa en las pizarras negras del Silúrico. Este cabalgamiento, junto con otras estructuras alpinas,

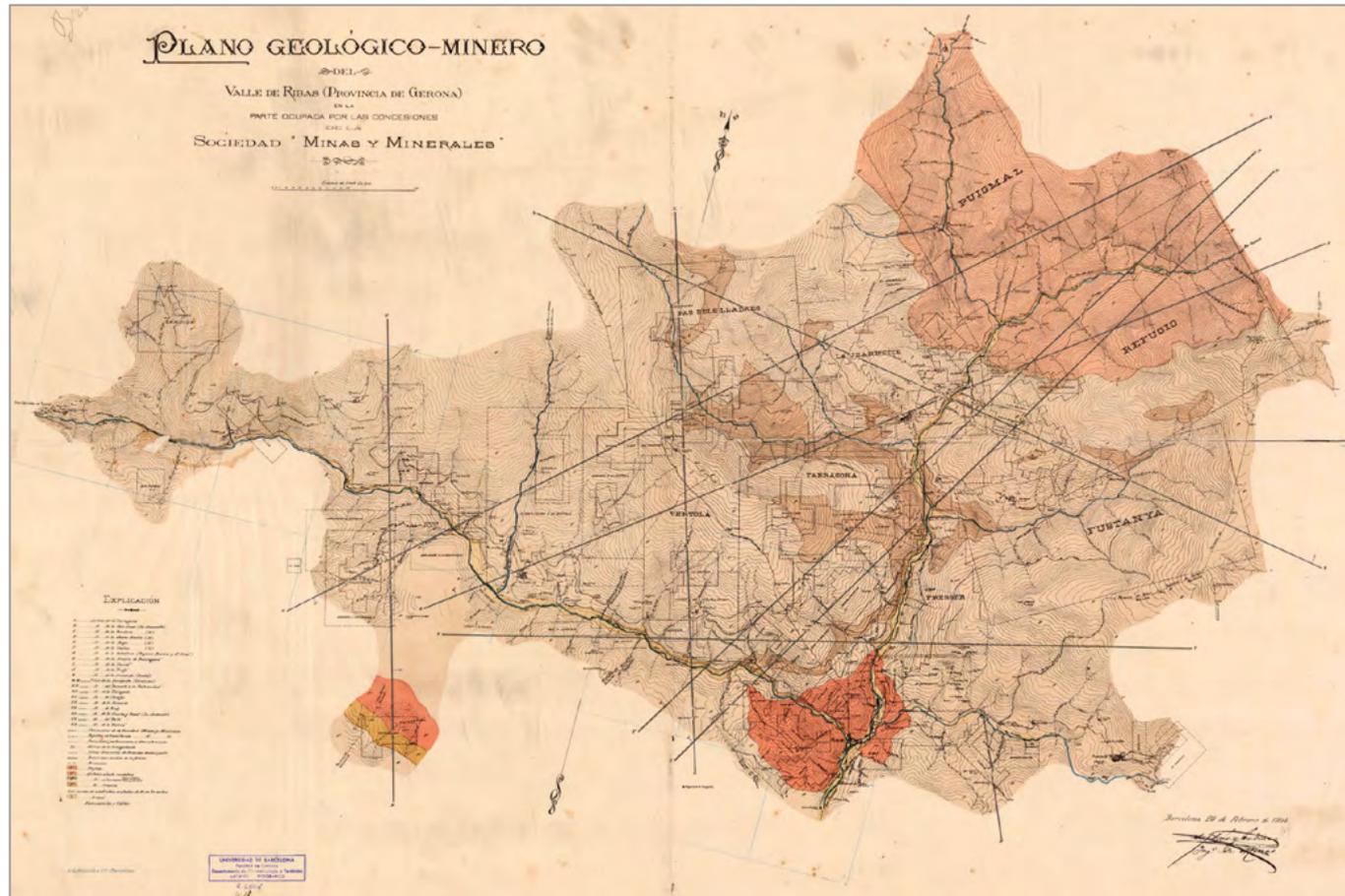
generan un conjunto de cabalgamientos secundarios que forman una estructura de abanico imbricado, que está formado por materiales paleozoicos (del Cambroordevícico al Ordovícico superior) y por una cobertura posterior con niveles detríticos rojos del Estefanopérmico (280-300 Ma) (Muñoz, 1985) (Fig. 8).

Así mismo, estos cabalgamientos de direcciones O-E podrían haber sido las estructuras por las cuales el fluido hidrotermal (rico en antimonio y otros metales) haya acabado emplazándose.

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

La mineralización fundamental de las minas de la montaña de Hortellfet consiste en filones hidrotermales de media o baja temperatura, con poca continuidad, en los que los elementos metálicos constituyentes

Figura 5. Geología y concesiones mineras del valle de Ribes (1904). Mapa: Silvino Thos; fuente: Thos (1904), web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).



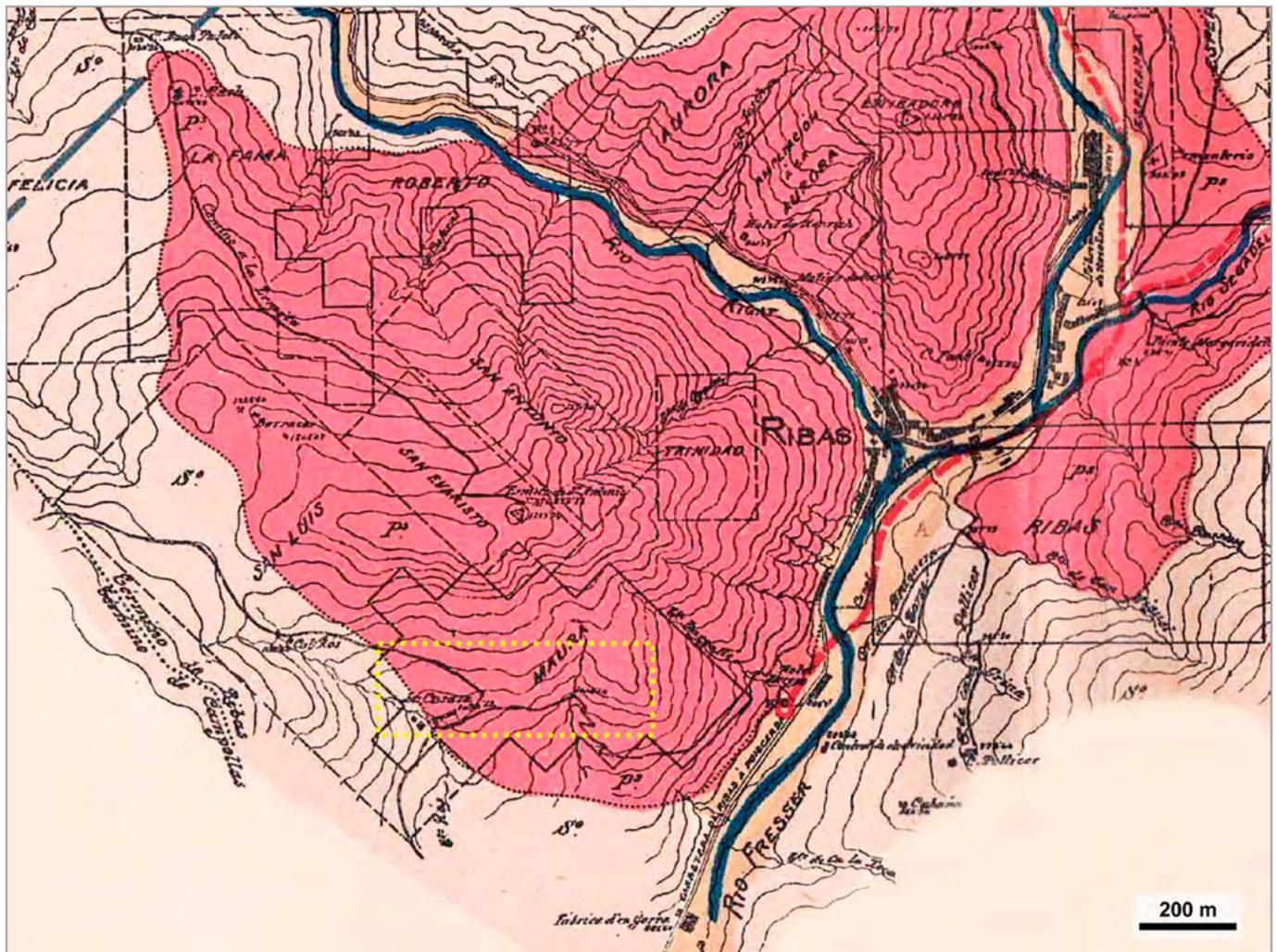


Figura 6. Detalle del mapa de la figura anterior, con la geología y las concesiones mineras de la zona de estudio. En amarillo hemos delimitado la concesión "San Miguel" (1891-1899), sobre la cual en parte se superpuso la concesión "Maura". Mapa: modificado (J. L. Garrido) de Silvino Thos; fuente: Thos (1904), biblioteca Joan Rosell.

principales serían Fe, Zn, Sb, Cu y Pb. Probablemente habría otros elementos metálicos constituyentes del fluido hidrotermal, pero de manera muy minoritaria, como Ni, Co y Hg.

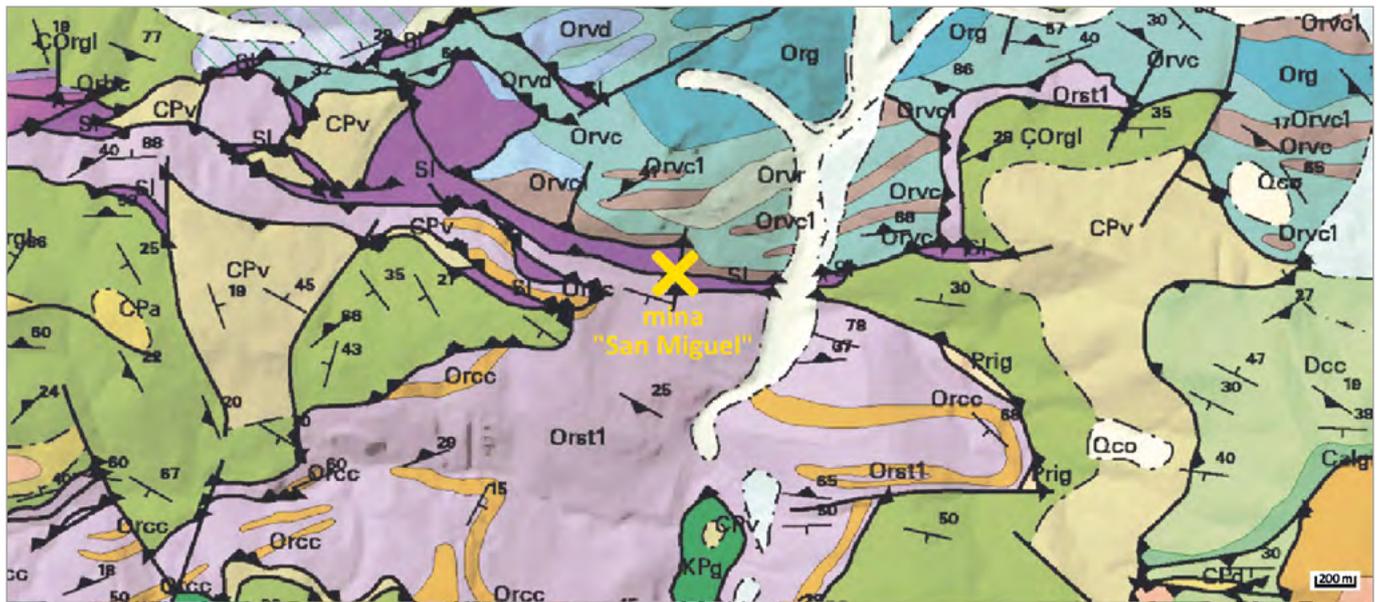
En el trabajo de David Ruiz se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de tres de las minas de la zona: "Maura" (extendida sobre la "San Miguel" y más allá, después de 1899, como hemos visto), "San Luis" y "La Fama" (o mina de Cal Bam), del que se concluye que todas comparten los mismos procesos y edades de formación. A pesar de estas similitudes, según Ruiz, solo la mina "Maura" presenta un proceso de oxidación y de alteración importante, que ha generado la interesante y rica diversidad de especies minerales secundarias que hemos encontrado y estudiado.

Génesis de la mineralización

Las mineralizaciones presentes en estas minas tienen fases minerales muy similares, ricas en antimonio, zinc, plomo, cobre, hierro y otros metales, junto con alteraciones a clorita, sericita y texturas brechificadas, y situadas en un contexto regional compresivo, que dio lugar a fallas y zonas de cizalla dúctil, que pueden interpretarse como un depósito de oro orogénico (OGD). Esta tipología de depósitos se engloba en contextos de edificación de grandes orógenos y la formación de estos se concentra en tres intervalos temporales: 2.800 a 2.550 Ma, 2.100 a 1.800 Ma y 600 a 50 Ma (Goldfarb et al., 2005).

Estos tipos de depósitos se pueden clasificar según la profundidad y la presión. Las fases minerales

más presentes con antimonio se encuentran a partir de los 6 km y los 300 °C. Las mineralizaciones de este tipo de depósito se encuentran asociadas a fallas y zonas de cizalla dúctil. También se pueden presentar en *stockwork* o brechas de rocas competentes en zonas foliadas. Las alteraciones hidrotermales más presentes en esta tipología son la potásica, la propilítica, la sericitización y la cloritización. Los depósitos de oro orogénico se encuentran adyacentes a zonas de fallas compresivas profundas, penetrando la corteza, y se extienden a lo largo de la dirección de la falla hasta decenas de kilómetros. Estas estructuras pueden permitir el transporte de fluidos hidrotermales desde zonas muy profundas hasta la superficie y, mediante los mecanismos fisicoquí-



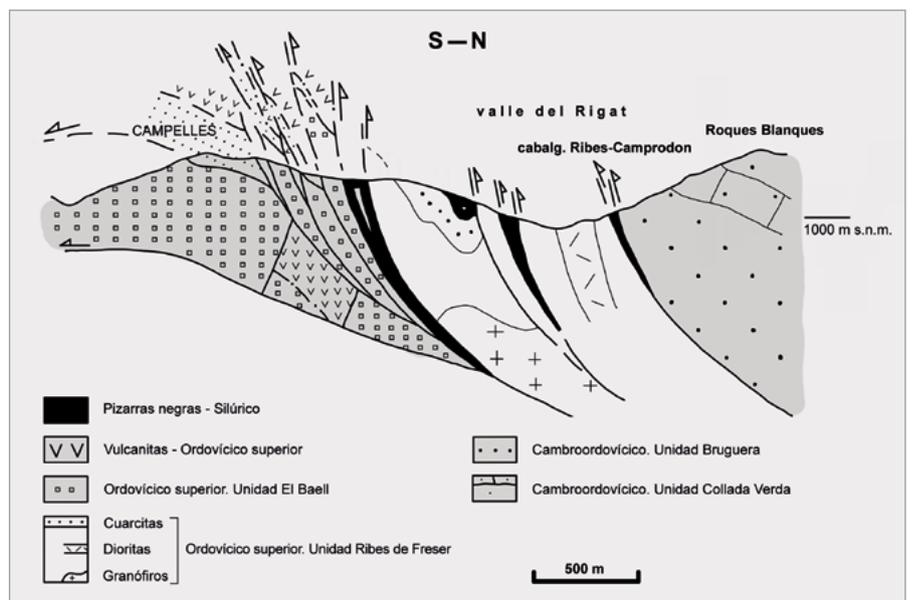
LEYENDA	
CPv	Rocas volcánicas. Estefaniense-Pérmico inferior. Carbonífero-Pérmico.
SI	Lutitas negras con graptolites. Silúrico.
Orcc	Calizas con crinoideos. Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
Org	Granófiro de Ribes. Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
Orst1	Lutitas carbonáticas con restos de nódulos carbonatados disueltos. Esquistos <i>troués</i> . Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
Orvc	Lutitas y rocas volcanoclásticas. Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
Orvc1	Rocas volcanoclásticas. Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
Orvd	Dioritas. Caradociense-Ashgiliense. Ordovícico superior.
ÇOrgl	Alternancia centimétrica de areniscas y lutitas. Formación Jújols. Cambroordovícico.

Figura 7. Geología del valle de Ribes. Mapa: modificado (J. L. Garrido) del mapa geológico del ICGC a escala 1:50.000 (2016); fuente: portal Vissir3, web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).

micos adecuados, la precipitación de menas de antimonio y de otros metales de interés económico.

Tal como se ha indicado anteriormente, las mineralizaciones de antimonio y otros metales de la mina "San Miguel" (entre otras minas del valle) tienen un origen estrictamente alpino. Según Ruiz (2022), el yacimiento se puede interpretar como un depósito orogénico con mineralizaciones muy ricas en antimonio, zinc, plomo y cobre, junto con alteraciones a clorita y sericita, texturas brechificadas y *stockworks*. Además, las relaciones de corte entre estructuras y materiales dentro de la mina y el estudio petrográfico realizado, en el que se concluye que los minerales estudiados no muestran efectos de deformación, llevan

Figura 8. Corte geológico entre las proximidades de Campelles y de Roques Blancues. Dibujo: modificado (J. L. Garrido) de Josep Anton Muñoz; fuente: Muñoz (1985), web de la Universitat de Barcelona.



a pensar que la edad del emplazamiento de las mineralizaciones pueda estimarse como tardía dentro de la orogénesis alpina.

Un aspecto destacable del yacimiento es la presencia de cloro (Cl^-) en minerales secundarios. Este anión no se ha encontrado en ningún mineral primario y las hipótesis sobre su origen podrían ser dos:

- Por liberación del cloro en inclusiones fluidas, como pequeñas burbujas de gas presentes en los minerales primarios con cloro disuelto, que posteriormente, a causa de diferentes procesos, podrían romperse y dejar escapar el cloro, formando nuevos minerales. Pero, para poder formar los minerales secundarios se necesitaría una cantidad de cloro bastante elevada y una presencia importante de inclusiones fluidas, y esto no se ha podido detectar.
- Por el contexto estructural de la zona, dominada por numerosos cabalgamientos. Estos cabalgamientos, aparte de facilitar el transporte del fluido hidrotermal rico en metales, podrían lixiviar parte de las rocas encajantes y llevarse otros elementos, como el cloro. Para poder hablar de lixiviación y una posterior precipitación del cloro hay que tener en cuenta la formación y el origen de las rocas de la zona. Una posible fuente podría ser muy próxima, en concreto las rocas de origen ígneo formadas durante el magmatismo del Ordovícico superior. Las rocas de composición andesítica, riolítica y riodacítica que pertenecen a cuencas de intracaldera formadas durante el Ordovícico (Martí, 2019) pueden contener cantidades significativas de cloro, las cuales podrían explicar la formación de estos minerales secundarios. Esta nos parece la hipótesis más probable.

Componentes de la mineralización

La roca encajante está formada principalmente por carbonatos,

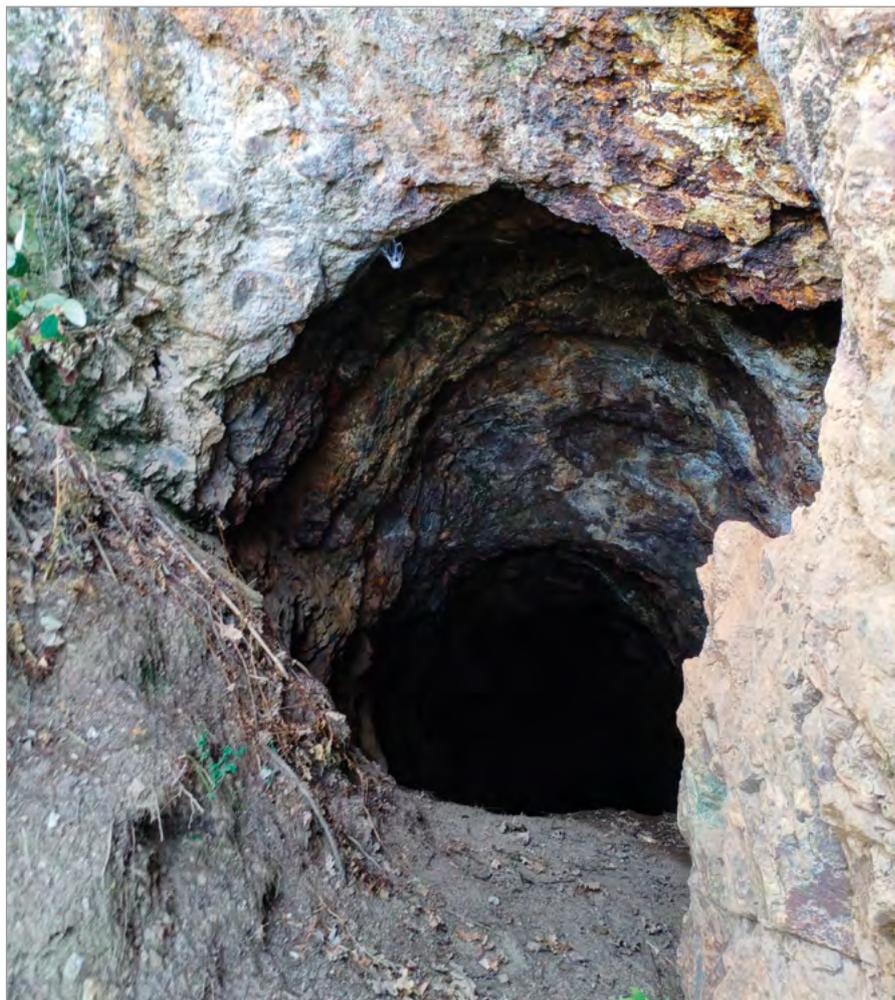


Figura 9. Bocamina de la galería estudiada de la mina “San Miguel”. Foto: David Ruiz.

con siderita como mineral predominante. Esta presenta un contenido notable de magnesio (variedad sideroplesita). La dolomita también es uno de los constituyentes principales, pero en menor cantidad que la siderita. Otros componentes serían el cuarzo, en pequeña proporción y diseminado por toda la roca, y los óxidos/hidróxidos de hierro, que se encuentran como producto de oxidación de la siderita.

Los constituyentes principales de los filones son la esfalerita y la bournonita. En la mina “San Miguel” presentan una textura de contemporaneidad (relación entre las especies que indica claramente una formación conjunta, o que en todo caso no muestran ninguna sucesión temporal de una respecto a otra) de coexistencia estable, dado que los bordes de grano en contacto mutuo no muestran ninguna evidencia de reemplazo o inestabi-

lidad. Esta paragénesis, propia aunque subordinada, de los pequeños filones distales e intermedios (en este caso posteriores a otras paragénesis) está anómalamente concentrada en la mina “San Miguel”, donde la paragénesis arsenopirita/pirita, la más común a toda la zona, es casi ausente.

DESCRIPCIÓN DE LA MINA

Como ya hemos dicho, el acceso a la galería de la mina “San Miguel” que hemos estudiado se encuentra junto al km 3 de la carretera GIV-4011, que va de Ribes de Freser a Campelles, muy cerca de la antigua masía La Casassa. Desde la carretera hace falta una escalera para acceder a la bocamina, abierta en un roquedo, conocido como Roca de Colom (Fig. 9).

Hoy en día este lugar está completamente cubierto de vegetación,

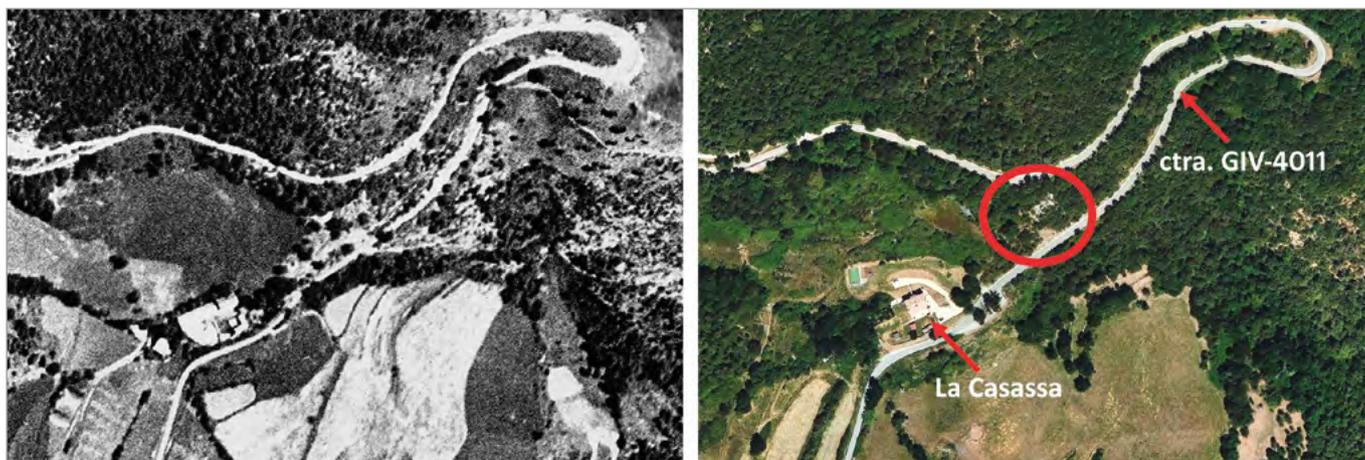


Figura 10. Vistas aéreas del lugar donde se halla la galería de la mina "San Miguel", en 1956 (izquierda) y 2021 (derecha). Fotos: modificado (J. L. Garrido) de dos ortofotos del ICGC a escala 1:5.000; fuente: portal Vissir3, web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).

como se puede ver en ortofotos del ICGC recientes, pero en otras más antiguas se pueden apreciar posibles restos de escombreras (Fig. 10).

El trabajo de David Ruiz contiene un estudio sobre la orientación y disposición de la galería, junto con las características de filón mineralizado. En la Fig. 11 mostramos algunos esquemas y cortes. Se puede apreciar que los filones de la mineralización no son continuos (Fig. 12), y que están asociados a fallas o zonas de cizalla. Las perforaciones realizadas habrían seguido estos pequeños filones y la galería acaba prácticamente cuando el filón principal desaparece.

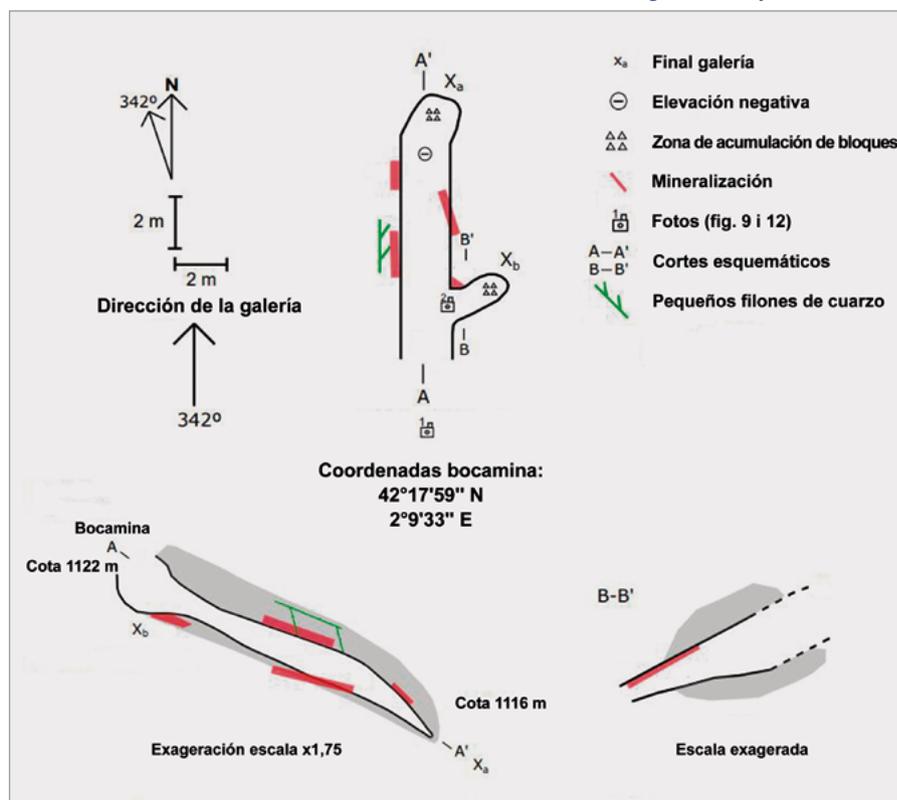
MINERALOGÍA

Solo dos minerales primarios se presentan con cierta abundancia, la esfalerita y la bournonita, pero en ningún caso llegan a formar masas con volúmenes significativos. A pesar de la cantidad de minerales con antimonio presentes en el yacimiento no se ha podido detectar la presencia de estibnita, lo cual contrasta con las otras minas con filones ricos en Sb del valle de Ribes. De otros minerales primarios, habituales en filones con esta composición, como galena, pirita y calcopirita, solo se encuentran indicios. No se han podido identificar minerales del grupo tetraedrita, aunque sí que habrían dejado rastro de su presencia, puesto que no es raro

encontrar en la mina recubrimientos de goethita con una morfología que recuerda las tetraedritas. Tampoco se ha encontrado ninguna traza de ningún mineral primario ni de níquel ni de cobalto, y en cuanto al mercurio, sí que se encuentran trazas de cinabrio pero, tal y como aparece a la mina, este se habría generado en una fase posterior a la de los filones originales.

Por lo tanto, los minerales metálicos primarios son escasos en este yacimiento, tratándose siempre de sulfuros, puesto que el arsénico es prácticamente inexistente. Por el contrario, debido al severo proceso de alteración y oxidación al que ha sido sometido el yacimiento, aparece gran cantidad de especies secundarias de alteración, algunas de ellas muy abundantes, como es

Figura 11. Disposición de la galería y localización de los filones de la mina "San Miguel". Dibujo: David Ruiz.



el caso de la oxiplumborromeíta (conocida antiguamente como bindheimita).

La determinación de especies minerales en este trabajo se ha realizado mayoritariamente a través de análisis Raman y microscopia electrónica de rastreo (SEM-EDS). En algunos casos, se han realizado análisis de difracción de rayos X (DRX/XRD) cuando los resultados obtenidos en las pruebas Raman o EDS no han sido determinantes, como acostumbra a pasar con muchos minerales metálicos.

La grabación de espectros Raman se ha realizado con el aparato Jibin-Yvon LabRam HR800 (con láser verde de 532 nm) de los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) y los patrones de comparación utilizados han sido fundamentalmente los de la base de datos del proyecto RRUFF y, en algún caso puntual, cuando la especie no ha estado disponible en RRUFF, se han comparado con los resultados de otras publicaciones. Los análisis semicuantitativos han sido realizadas con los aparatos SEM-EDS Phenom G5 XL, de la empresa Geomar-Enginyeria del Terreny, y ESEM Quanta 200 FEI, de los CCiTUB. Para las analíticas de DRX se ha empleado el difractor Bruker D8-A25 del servicio de DRX del instituto Geociències de Barcelona (GEO3BCN-CSIC).

Elementos nativos y sulfuros

Azufre, S

Muy escaso en el yacimiento, solo se ha podido identificar como pequeñas agrupaciones de cristales submilimétricos, de color amarillo pálido a casi incoloros, acompañados de corkita y jarosita-natrojarosita. Es posible que, en ocasiones, la reducida medida de los cristales y su leve tonalidad amarilla haya sido la causa de que hayan pasado desapercibidos, de manera que en realidad el azufre no sea tan raro en esta mina.

Cobre, Cu

Solo se ha identificado en un punto muy localizado de la mina, donde se ha podido encontrar como pequeños cristales con las caras muy definidas, de una medida inferior al milímetro (Fig. 13). Suele encontrarse asociado a cuprita, cianotriquita, malaquita y/o brochantita. Además de cristales aislados, también se ha encontrado como pequeños nódulos recubiertos por malaquita o brochantita.

Bournonita, CuPbSbS_3

Es el sulfuro más común en el yacimiento y posiblemente el producto primario mayoritario del depósito hidrotermal. No se ha encontrado cristalizado. Se presenta como masas metálicas de hasta 4 cm, de color gris de acero, con

fuerte brillo metálico en fractura reciente, y a menudo parcialmente transformadas en oxiplumborromeíta (Fig. 14 y 15). También se ha encontrado en masas más pequeñas en matriz de siderita. La alteración de la bournonita es a buen seguro la fuente de la oxiplumborromeíta, que es extraordinariamente abundante en el yacimiento. Su identificación ha sido confirmada mediante DRX (Fig. 16).

Calcocita, Cu_2S

Solo ha sido identificada puntualmente, recubriendo parcialmente cristales de esferalerita. Esta identificación se ha podido confirmar mediante SEM-EDS, y se puede visualizar por fotografía SEM (Fig. 17).

Cinabrio, HgS

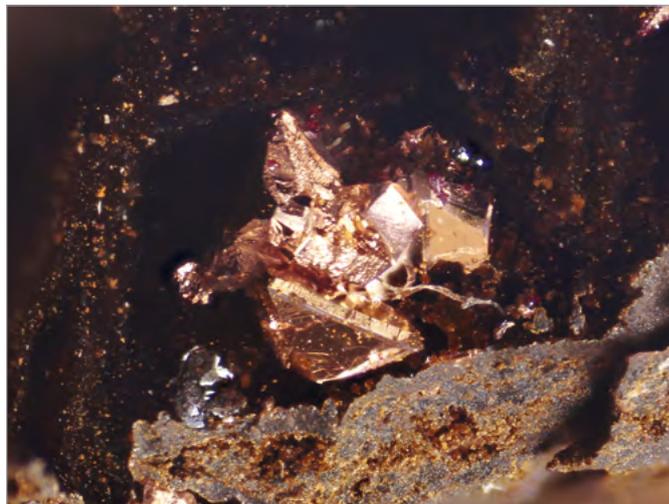
Se ha encontrado como pequeñas costras terrosas a pulverulentas, rojizas a anaranjadas, asociadas a óxidos/hidróxidos de hierro y, frecuentemente, a diminutos cristales de jarosita-natrojarosita, tapizando pequeñas cavidades donde probablemente existían originariamente cristales de tetraedrita mercurial (posible tetraedrita-(Hg)) desaparecidos por alteración. (Fig. 18).

A pesar de que no es una especie abundante en la mina, se encuentra disperso en las masas de siderita y no resulta fácil determinarlo *a visu*, puesto que aparece mezclado con

Figura 12. Vista de un pequeño filón donde se observa una masa metálica (bournonita) rodeada por óxidos de antimonio (esencialmente oxiplumborromeíta). Foto: David Ruiz.



Figura 13. Agregado de cristales de cobre nativo. C.V.: 2 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.



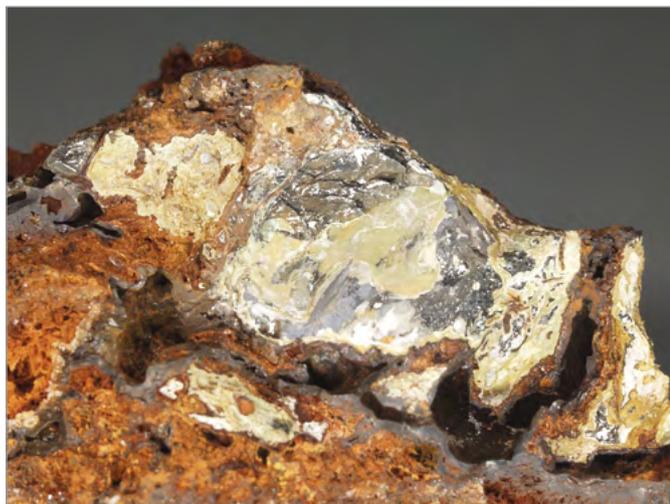


Figura 14. Agregado masivo de bournonita con oxiplumborromeíta C.V.: 35 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 15. Agregado masivo de bournonita alterada parcialmente a oxiplumborromeíta C.V.: 30 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

óxidos/hidróxidos de hierro, que tienen un aspecto y color similares.

La identificación del cinabrio en la mina "San Miguel" es relevante, dado que es la primera vez que se cita esta especie en Cataluña, sin tener un origen antropogénico, como es el caso del que se determinó en depósitos aluviales del delta del Ebro (Viladevall *et al.*, 1991).

Su identificación se ha podido confirmar mediante espectrografía Raman (Fig. 19).

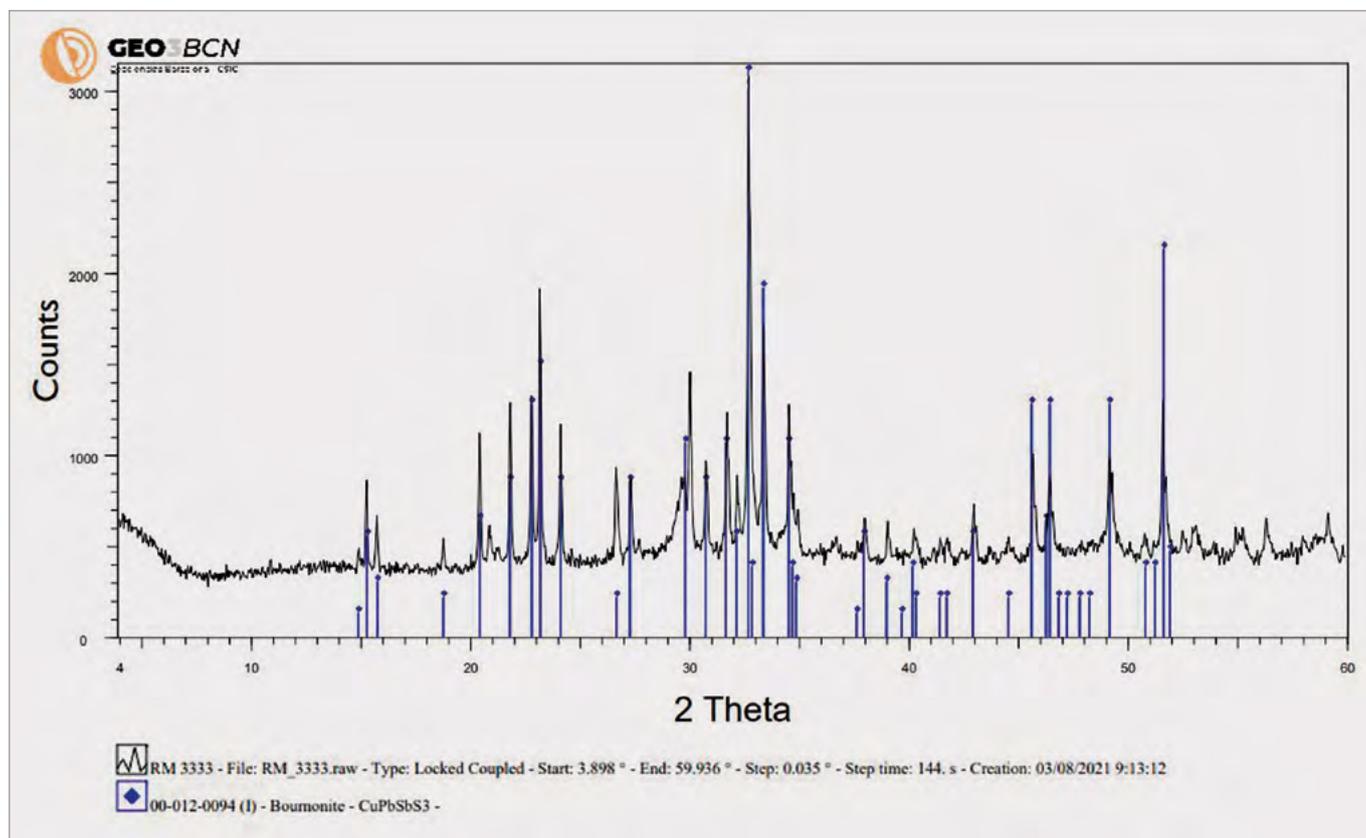
No se ha podido identificar ninguna otra especie con Hg.

Covellita, CuS

Aparece en el yacimiento en pequeñas cantidades y bastante dispersa, sobre matriz de goethita y

otros óxidos/hidróxidos de hierro, asociada frecuentemente a siderita, esfalerita y goethita; también se ha encontrado asociada a pirita. Se presenta o bien como costras o agregados de aspecto granular y color gris azulado (Fig. 20), o bien como pequeñas láminas, de hasta unos 3 mm, incrustadas en la goethita, de color azul oscuro y a me-

Figura 16. Difractograma que confirma como bournonita las masas metálicas abundantes en la mina "San Miguel". Fuente: Jordi Ibáñez (GEO3BCN-CSIC).



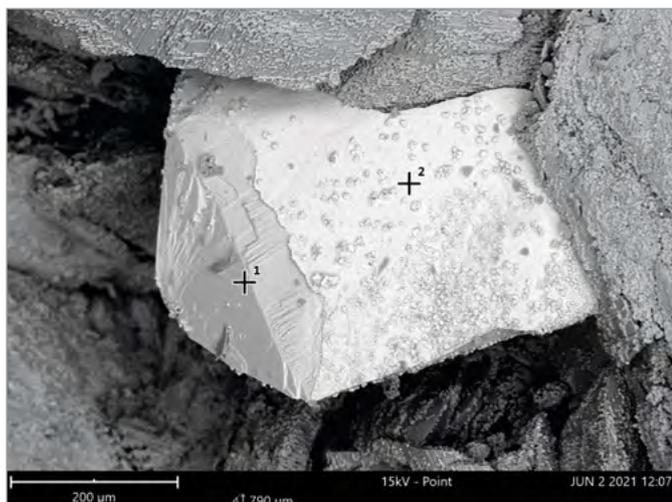


Figura 17. Imagen SEM de un cristal de esfalerita parcialmente recubierto por una fina capa de calcocita. Foto y muestra: Joan Rosell.

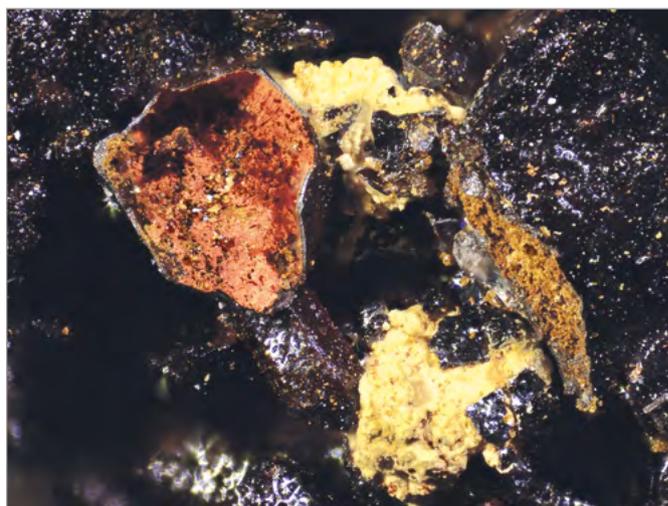


Figura 18. Masas terrosas de cinabrio con jarosita-natrojarosita, dentro de una cáscara generada por la disolución de un antiguo cristal (posiblemente de tetradrita-(Hg)). C.V.: 6 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

nudo con la iridiscencia característica de la especie.

Su identificación se ha podido confirmar mediante DRX (Fig. 21).

Esfalerita, ZnS

Muy extendida en el yacimiento, aunque generalmente con aspecto masivo, siempre asociada a siderita. Solo se ha encontrado bien cristalizada en un punto localizado de la mina, donde aparece como estéticos cristales melados a anaranjados, en matriz de esfalerita masiva con siderita (Fig. 22) o cuarzo (Fig. 23). La medida de los cristales puede llegar a los 3 mm y se presentan

con las formas cristalográficas habituales para la especie, como son el tetraedro, el triaquistetraedro y el rombododecaedro. También se han encontrado cristales con tonalidad muy oscura, casi negros, recubiertos por algún mineral de cobre, probablemente tenorita (Fig. 24).

A pesar de la abundancia de la esfalerita, el zinc es bastante minoritario en las mineralizaciones encontradas en el yacimiento. Aparte de la esfalerita, este elemento solo aparece como componente de especies secundarias muy escasas en esta mina, como es el caso de l'alumina (aquí zincífera), la smithso-

nita, la greenockita, la calcofanita, la heterolita y la rosasita.

Greenockita, CdS

Aparece como costras de color amarillo a anaranjado, constituidas por microcristales hexagonales, sobre esfalerita (Fig. 25). Se encuentra asociada a cerusita rica en cadmio.

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS (Fig. 26). La muestra analizada está constituida principalmente por greenockita (sulfuro de cadmio), acompañada de esfalerita (sulfuro de zinc) rica en hierro. El hábito hexagonal

Figura 19. Comparativa del espectro Raman de una muestra de cinabrio de la mina "San Miguel" (rojo) con el de una de Charcas, San Luis Potosí, México (azul). Fuentes: Joan Rosell y proyecto RRUFF.

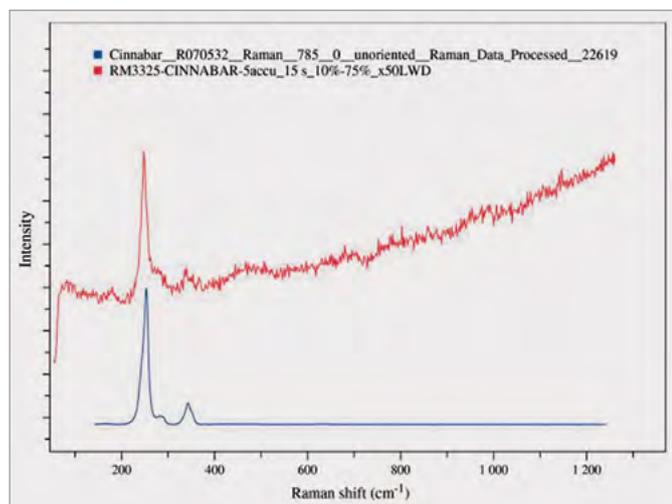


Figura 20. Masas de covellita. C.V.: 6,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

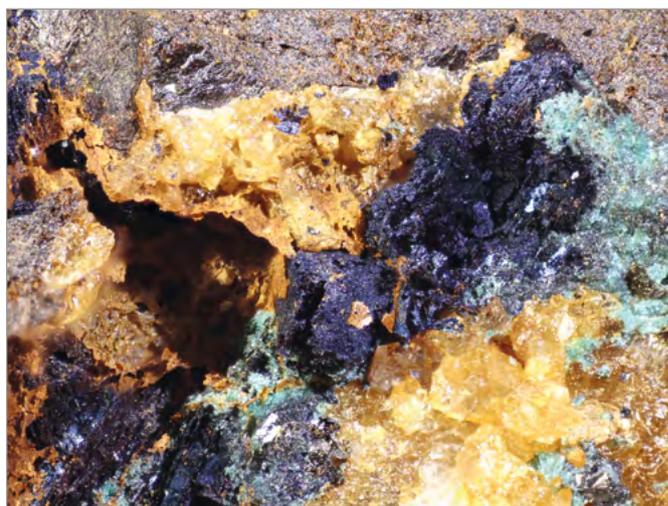




Figura 23. Cristales de esfalerita sobre cuarzo y siderita. C.V.: 12 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.



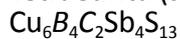
Figura 24. Cristal oxidado de esfalerita en siderita. C.V.: 4,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

de los cristales nos confirma que se trata de greenockita y no de hawleyita, que es cúbica.

Pirita, FeS₂

Es una especie poco presente en la mina. Se encuentra como pequeños agregados masivos en la goethita y, habitualmente, asociada a covellita.

Tetraedrita (subgrupo),



Ningún miembro de este subgrupo, donde B = Cu y C = Fe, Zn, Hg..., se

ha podido identificar en las pruebas analíticas, pero hay que destacar que no es raro encontrar en el yacimiento cavidades de goethita vacías, por perimorfismo (pseudomorfismo de revestimiento) de algún mineral previo con formas tetraédricas o tetraquishexaédricas (Fig. 27). Este hecho nos hace pensar que han existido cristales de especies de este subgrupo pero que han sido alterados y disueltos, probablemente por la acción de los fluidos hidrotermales ácidos. La hipótesis es que se trataba de alguna especie de tetraedrita

(quizás tetraedrita-(Fe) o incluso tetraedrita-(Hg)), no de tennantita, dado que el arsénico es casi inexistente en el yacimiento.

Halogenuros

Atacamita, Cu₂(OH)₃Cl

La identificación de la atacamita en esta mina es bastante relevante dado que es la primera vez que se determina la especie en Cataluña. Solo se ha encontrado en una zona muy concreta de la mina, en lo alto de un filón de unos cuantos metros

Figura 25. Cristales de esfalerita recubiertos parcialmente por costras amarillentas de greenockita. C.V.: 10 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.



Figura 26. Análisis EDS de una muestra de greenockita de la mina "San Miguel": arriba) espectro EDS obtenido; abajo) datos cuantitativos. Fuente: Joan Rosell.

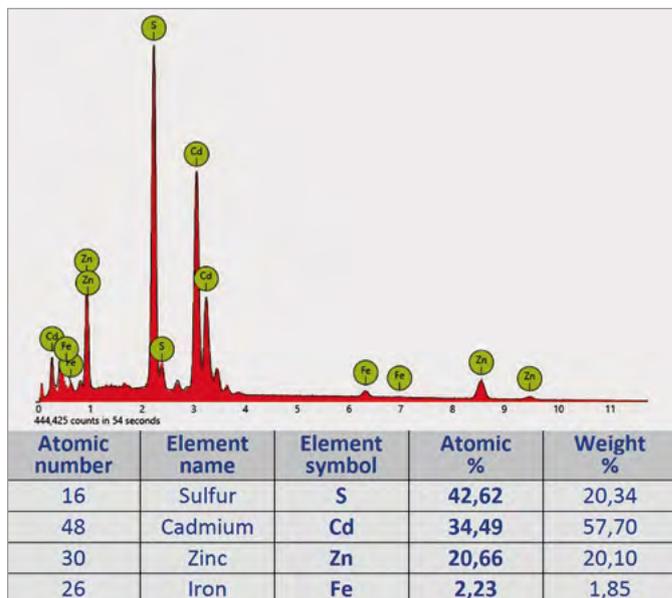




Figura 27. Probables antiguos cristales de tetradrita totalmente oxidados superficialmente. C.V.: 3 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 28. Haces de cristales de atacamita. C.V.: 3,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.

de longitud y unos 20 cm de potencia. Se encuentra en matriz de goethita, frecuentemente asociada a malaquita, o más raramente a brochantita, linarita, cerusita, anglesita y pseudoboleíta.-

Se encuentra como haces o grupos radiados formados por cristales aciculares aplanados, de color verde claro, de hasta 2 mm (Fig. 28, 29, 30 y 31). También aparece como costras esferulíticas a botrioidales sobre goethita. Suele estar asociada a malaquita, con la que se puede encontrar mezclada (Fig. 30). En la comparativa Raman de la Fig. 32 se puede apreciar que la muestra analizada consiste en una mezcla de atacamita y malaquita.

En la Fig. 33, otros espectros Raman. Estos nos han permitido diferenciarla también de los otros cloruros de cobre de composición química y aspecto similar (paratacamita, clinoatacamita y botallackita).

Pseudoboleíta, $Pb_{31}Cu_{24}(OH)_{48}Cl_{62}$

Es el otro cloruro identificado en el yacimiento, donde es más escaso que la atacamita, siendo la primera citada en Cataluña y en toda España. Se trata de un raro cloruro que se puede formar por la reacción del cloro con sulfatos primarios en las zonas de oxidación de depósitos de plomo y cobre.

Aparece como pequeños agregados de microcristales de color

azul, siempre asociados a atacamita (Fig. 34), quizás mezclado con trazas de otros cloruros de plomo y cobre, como la cumengeíta o la diableíta. La medida de los cristales no sobrepasa las 20 micras (0,02 mm) y solo se pueden reconocer con el microscopio electrónico, el cual nos permitió apreciar grupos de cristales pseudocúbicos bastante alterados (Fig. 35).

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS y espectrografía Raman (Fig. 36). Los espectros Raman nos permiten concluir que se trata de pseudoboleíta y descartar los otros cloruros de plomo y cobre de aspecto similar (diabileíta, cumengeíta y boleíta).

Figura 29. Haces y grupos radiados de cristales de atacamita con goethita. C.V.: 3,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Valentín Bártulos.

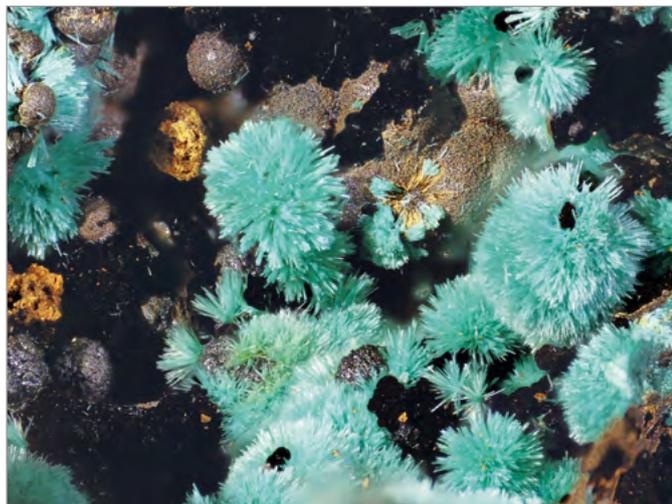


Figura 30. Agregado de atacamita mezclada con malaquita. C.V.: 3,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 31. Agregados radiados de cristales aciculares de atacamita. C.V.: 3 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

Óxidos e hidróxidos

Calcofanita, $ZnMn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O$

Muy rara en el yacimiento, ha sido identificada como costras de color verde-pardo constituidas por pe-

queñas escamas relucientes asociadas a otros óxidos de manganeso.

Coronadita, $PbMn^{3+}_2Mn^{4+}_6O_{16}$

Se presenta como agregados botrioidales a estalactíticos de color

gris. Se puede confundir con la goethita, pero nos puede ayudar a diferenciarla su color gris metálico. Este óxido ha sido determinado por SEM-EDS.

Figura 32. Comparativa del espectro Raman de una muestra de la mina "San Miguel" (azul) con los de una atacamita de la mina La Farola, Tierra Amarilla, Chile (verde) y de una malaquita de la mina Tsumeb, Tsumeb, Namibia (rojo).

Fuentes: Joan Rosell y proyecto RRUFF.

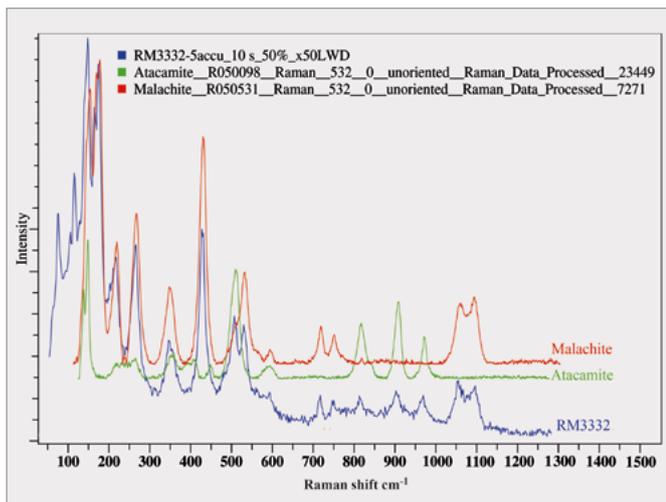
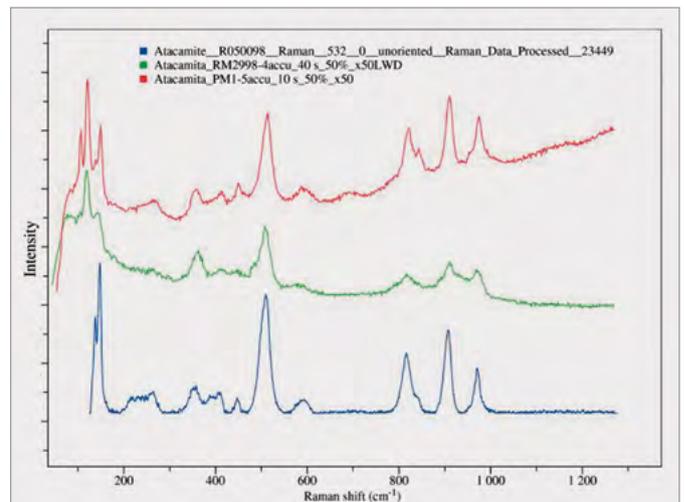


Figura 33. Comparativa de los espectros Raman de dos muestras de atacamita de la mina "San Miguel" (rojo y verde) con el de una de la mina La Farola, Tierra Amarilla, Chile (azul).

Fuentes: Pedro Minguez, Joan Rosell y proyecto RRUFF.



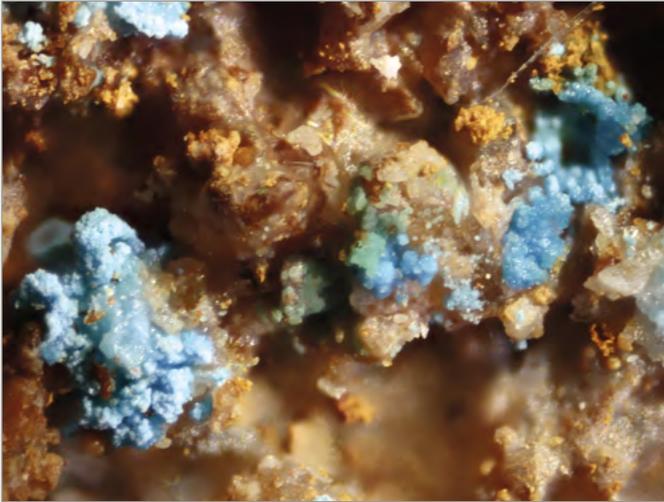


Figura 34. Agregados de microcristales de pseudoboleíta. C.V.: 1 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.

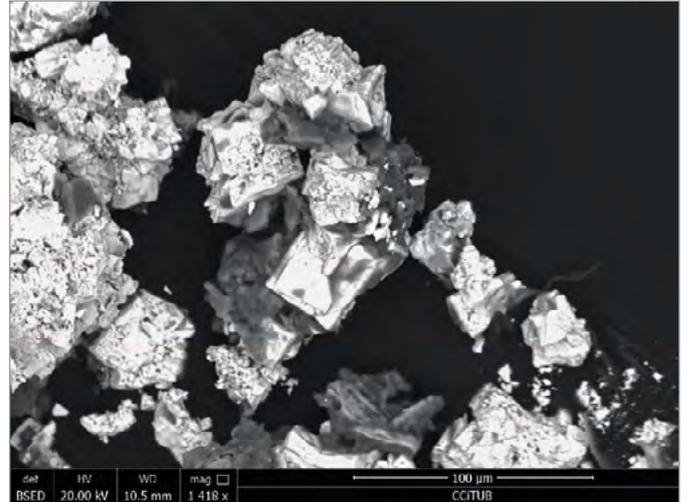


Figura 35. Imagen SEM de cristales cúbicos de pseudoboleíta parcialmente alterados. Foto y muestra: Pedro Mingueza.

Cualstibita, $Cu_2AlSb^{5+}(OH)_{12}$

Es uno de los minerales más relevantes identificados en el yacimiento. Se trata de una especie muy rara que aparece como producto secundario de oxidación de minerales de antimonio en un número reducido de yacimientos en todo el mundo. A pesar de que ha sido identificada previamente en otro yacimiento español, es la primera vez que se publica su identificación en la península Ibérica.

Existen dos politipos de cualstibita: cualstibita-1*T* (trigonal) y cualstibita-1*M* (monoclínica, se corresponde con la antigua espe-

cie llamada cianofilita). Mediante SEM-EDS o Raman no nos ha sido posible determinar qué politipo es, pero, por la morfología de los cristales observados, podemos deducir que todos los ejemplares corresponden al politipo cualstibita-1*M*, que parece ser el más habitual.

La cualstibita es escasa en el yacimiento y solo se ha encontrado en una de las zonas más ricas en oxiplumborromeíta, con la cual siempre está asociada. Dentro de minúsculas cavidades, en una matriz de goethita y de la propia oxiplumborromeíta. Con frecuencia también se encuentra asociada a

malaquita o rosasita. Se presenta con dos morfologías: como agregados esferulíticos, con disposición radiada, de hasta 1 mm de diámetro (Fig. 37), o como cristales laminares, que generalmente aparecen maclados (tipo ‘cola de golondrina’, característicos del politipo 1*M*), en rosetas o grupos divergentes (Fig. 38 y 39).

El color puede ser verde azulado, azul cielo a azul pálido, casi blanco. Adicionalmente, hay que mencionar que se han observado unas costras más o menos botrioidales de color entre azul pálido y blanco, que según los análisis realizados de

Figura 36. Análisis de una muestra de pseudoboleíta de la mina “San Miguel”: arriba) resultados del análisis EDS; abajo) comparativa del espectro Raman de la muestra analizada (rojo) con el de una de la mina Margarita, Sierra Gorda, Antofagasta, Chile (azul). Fuentes: Pedro Mingueza y proyecto RRUFF.

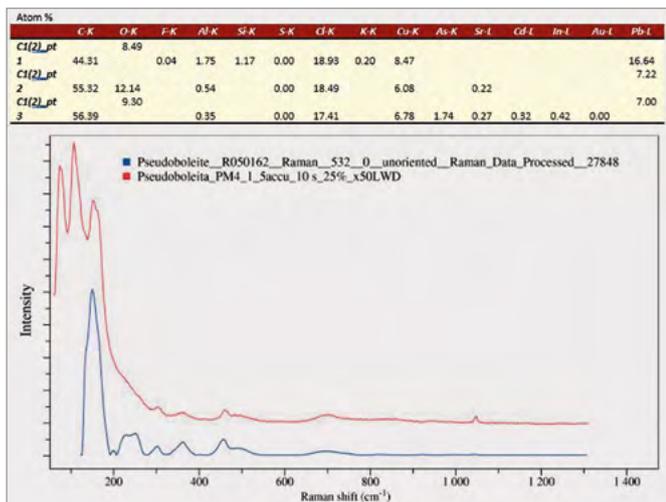


Figura 37. Agregados esferulíticos de cualstibita. C.V.: 4,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.



EDS estarían constituidas principalmente por cualstibita mezclada con dundasita.

Su identificación se ha confirmado mediante EDS. No se ha podido identificar mediante Raman al no disponer de ningún espectro patrón. En la **Fig. 40** aparece un análisis EDS de una muestra del yacimiento, donde se puede ver que consiste en un óxido/hidróxido de Cu, Sb y Al, con unas relaciones entre los elementos que concuerdan con los de la fórmula teórica de la cualstibita. En cualquier caso, esta especie es ahora mismo la única compuesta por estos elementos. Además, el hábito característico de los cristales nos corrobora la identificación.

Cuarzo, SiO₂

Bastante abundante, aparece como cristales de hasta 3 mm, los cuales con frecuencia están recubiertos por una capa de goethita, conservando completamente la morfología del cuarzo.

Cuprita, Cu₂O

Es una especie rara en la mina y acostumbra a aparecer con aspecto masivo, como costras o pequeñas vetas o nódulos en la goethita, asociada a malaquita, brochantita, linarita, cerusita y dundasita (**Fig. 41**). Solo se ha encontrado cristalizada en un punto muy localizado,

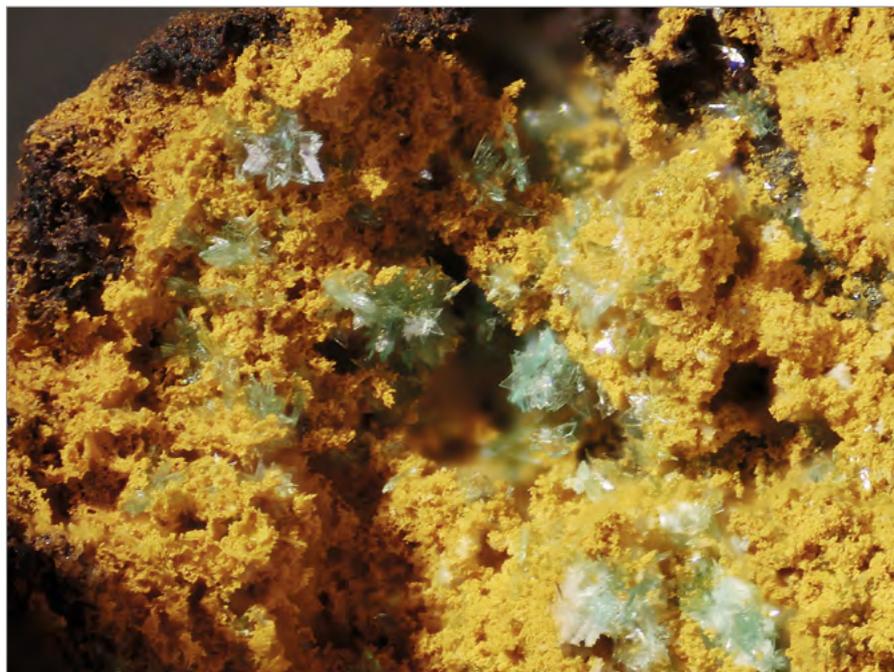


Figura 38. Grupos y rosetas de cristales, generalmente maclados, de cualstibita. C.V.: 4 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

en forma de pequeños octaedros bien cristalizados, submilimétricos, asociados a cobre nativo y malaquita. Más frecuente es encontrarla pseudomorfizada por malaquita, goethita o limonita (**Fig. 42**).

Delafossita, Cu⁺Fe³⁺O₂.

Es una especie bastante escasa en el yacimiento. Se ha encontrado con dos morfologías muy diferenciadas: como agregados formados por cristales prismáticos aciculares, en disposición radiada, de hasta 1

mm de longitud (**Fig. 43**), o como agregados esferulíticos formados por cristales tabulares delgados, de hasta 0,5 mm (**Fig. 44 y 45**). Presenta un color negro mate, en algunos casos con reflejos azulados a verdosos, posiblemente por su alteración a goethita, con la que se encuentra estrechamente asociada.

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS. En la **Fig. 46** se puede apreciar que la muestra analizada consiste en un óxido de Cu y Fe, con relaciones entre los

Figura 39. Cristales de cualstibita, maclados en 'cola de golondrina'. C.V.: 1 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Minguez.

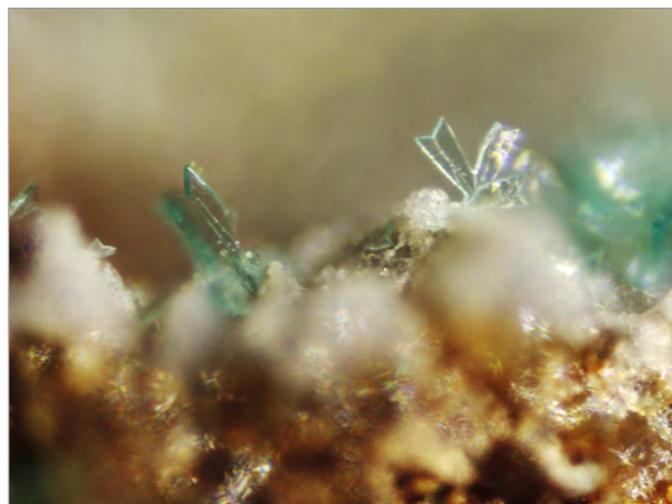
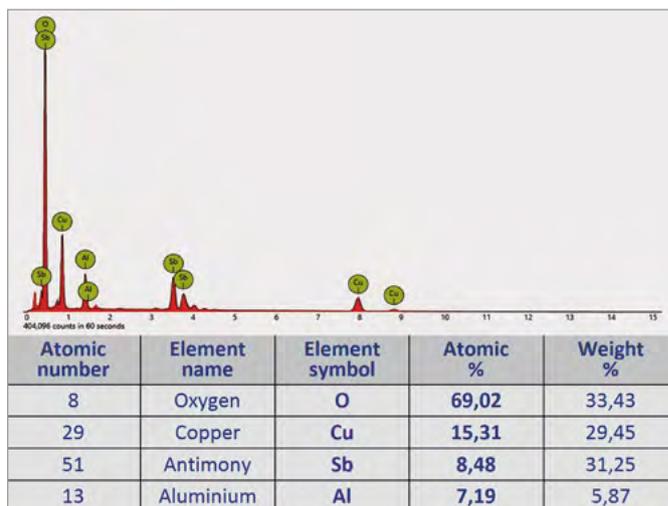


Figura 40. Análisis EDS de una muestra de cualstibita de la mina "San Miguel": arriba) espectro EDS obtenido; abajo) datos cuantitativos. Fuente: Joan Rosell.



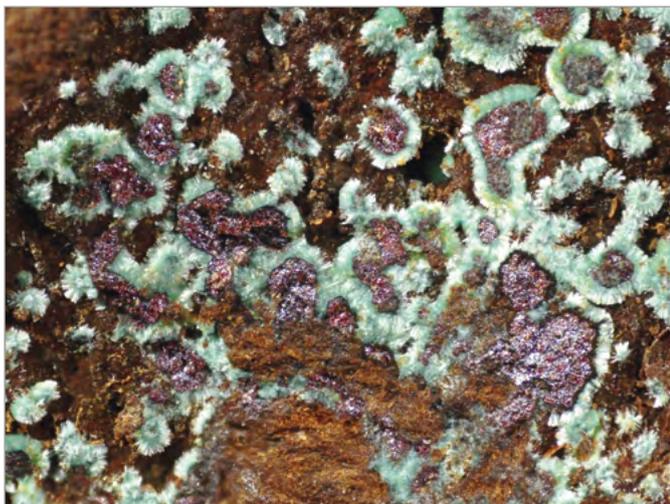


Figura 41. Agregados de cuprita rodeados por malaquita acicular. C.V.: 4 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

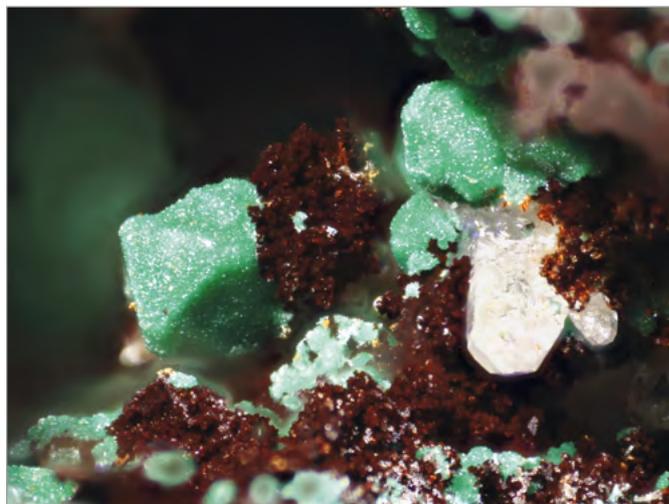


Figura 42. Cristales de cuprita pseudomorfizados por malaquita y asociados con cerusita. C.V.: 5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

% atómicos que encajan con los de la fórmula teórica de la delafossita. Solo la cuproespinela está constituida por los mismos elementos, pero tiene otra cristalización (cúbica) y una relación Cu:Fe que es la mitad respecto al resultado obtenido.

Goethita, $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

Es el mineral más abundante en la mina, conjuntamente con la siderita. Se encuentra mezclado con otros óxidos/hidróxidos de hierro y constituye la mayor parte de la matriz en la que aparecen las diferentes especies que presentamos en este artículo. Mayoritariamente masiva, también se ha encontrado

como costras botrioidales, constituidas por cristales en disposición radiada, o pseudomorfizando otros minerales (Fig. 47). Destaca, por su abundancia, el recubrimiento de pequeños cristales de cuarzo, en ocasiones con las típicas irisaciones de la especie, que dan un aspecto muy estético a estos ejemplares. También se ha encontrado como pequeños cristales aciculares brillantes y de color amarillo-naranja, agrupados de manera radiada, con apariencia de cacoxenita (Fig. 48).

Heterolita, $\text{ZnMn}^{3+}_2\text{O}_4$

Primera cita en Cataluña. A pesar de ser rara en el yacimiento, se han

encontrado unos grupos de esférulas, integrados fundamentalmente por goethita y óxidos de manganeso, que están recubiertos por cristales de heterolita con forma pseudooctaédrica, muy relucientes y de color gris oscuro a negro. La matriz está constituida por masas compactas de goethita, junto con óxidos/hidróxidos de Mn, como la calcofanita. La medida de estos agregados esférulíticos no va más allá de 1 cm, mientras que los cristales de heterolita son submilimétricos, aunque excepcionalmente pueden ser de 1 mm (Fig. 49).

Su identificación se ha podido confirmar mediante espectrografa-

Figura 43. Agregados de cristales aciculares de delafossita en disposición radiada. C.V.: 6 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

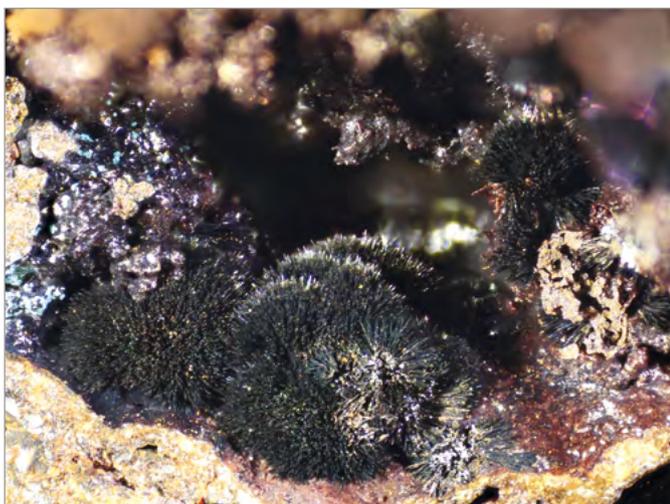


Figura 44. Agregados esférulíticos de delafossita. C.V.: 4,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 45. Imagen SEM de una delafossita. Foto y muestra: Joan Rosell.

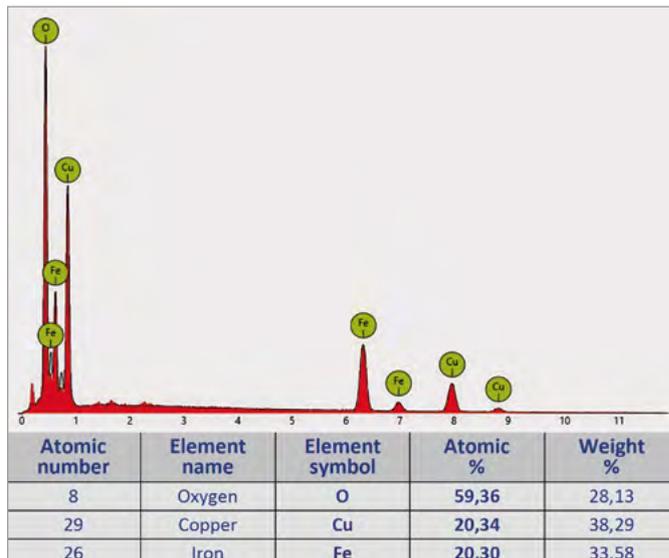


Figura 46. Análisis EDS de una muestra de delafossita de la mina "San Miguel": arriba) espectro EDS obtenido; abajo) datos cuantitativos. Fuente: Joan Rosell.

fía Raman (Fig. 50), descartando otros óxidos/hidróxidos de Zn y Mn, como la calcofanita y la woodruffita.

Lepidocrocita, $Fe^3O(OH)$

A pesar de que no hemos encontrado muchas muestras, posiblemente no sea rara en el yacimiento. Se presenta con aspecto masivo y mezclada con otros óxidos/hidróxidos de hierro. En pocas ocasiones aparece cristalizada, en un hábito muy característico de la especie: cristales con caras rómbicas, a veces lanceolados, aislados o en grupos superpuestos, de color rojo

oscuro a parduzco y brillo adamantino, sobre goethita (Fig. 51).

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS.

Oxiplumborromeíta, $Pb_2Sb^{5+}_2O_7$

Es una especie muy abundante en la mina, ocupando partes considerables de la matriz de goethita en los filones donde aparece, llegando a constituir masas decimétricas. Su formación, tal como hemos dicho, la podemos relacionar con procesos oxidativos de la bournonita, la cual todavía se puede encontrar incluida en la oxiplumborromeíta.

Mayoritariamente terrosa y de color amarillo. Bajo aumento podemos ver también estructuras tipo *stockwork* de color amarillito verdoso y aspecto más vítreo, pero que, una vez analizadas, tienen una composición muy similar a la de las masas terrosas. También aparece como agregados microcristalinos de color blanco a verde claro. Es común que aparezcan intercaladas con las masas de oxiplumborromeíta especies como malaquita, cerusita y anglesita. Hay que destacar que, aunque sea raro, también se pueden encontrar microcrista-

Figura 47. Goethita pseudomorfa probablemente de cerusita. C.V.: 20 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 48. Agregados esferulíticos de cristales aciculares de goethita. C.V.: 3 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 49. Cristales de heterolita sobre óxidos de manganeso. C.V.: 8 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.

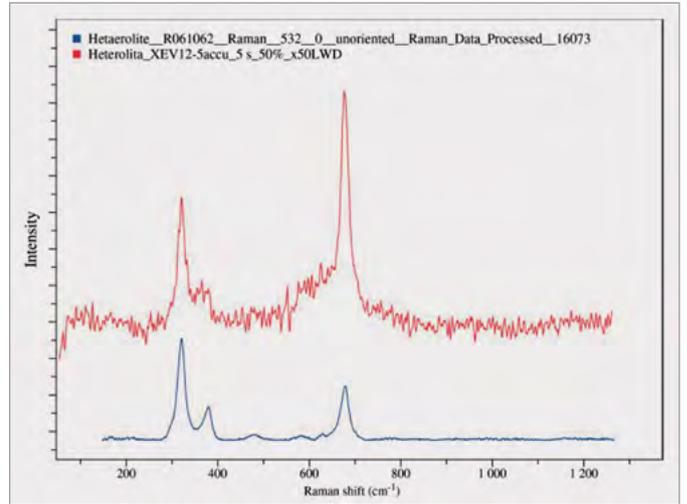


Figura 50. Comparativa del espectro Raman de una muestra de heterolita de la mina "San Miguel" (rojo) con el de una de la mina Mohawk, California, EE.UU. (azul). Fuentes: Pedro Minguez y proyecto RRUFF.

Figura 51. Cristales tabulares rómbicos de lepidocrocita sobre goethita. C.V.: 2 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

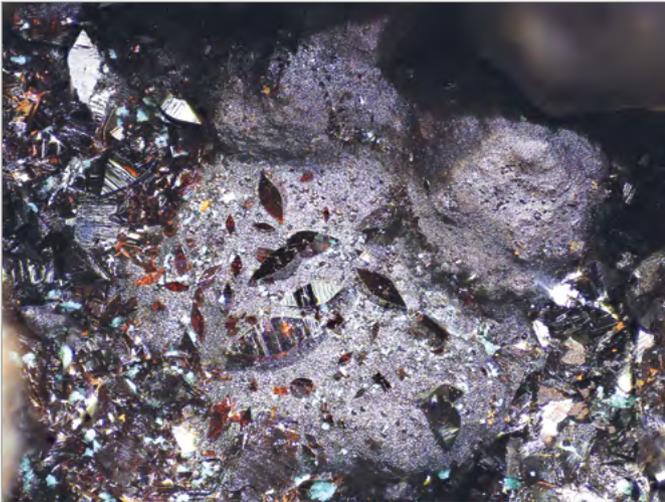


Figura 53. Cristal maclado de cerusita. C.V.: 3 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 52. Cristales prismáticos de azurita con malaquita. C.V.: 4 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

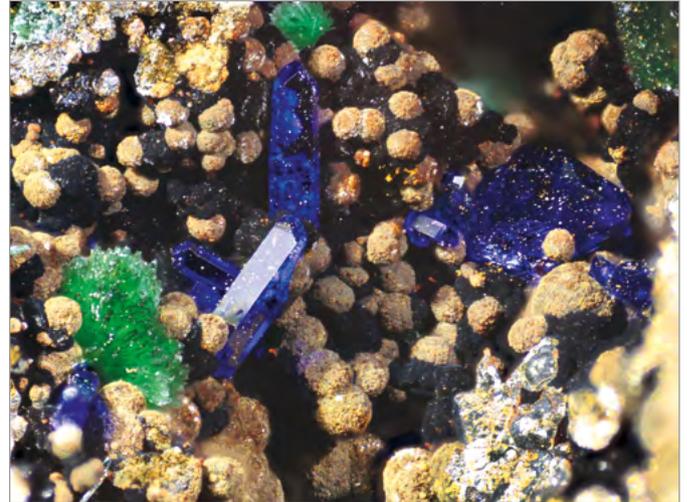


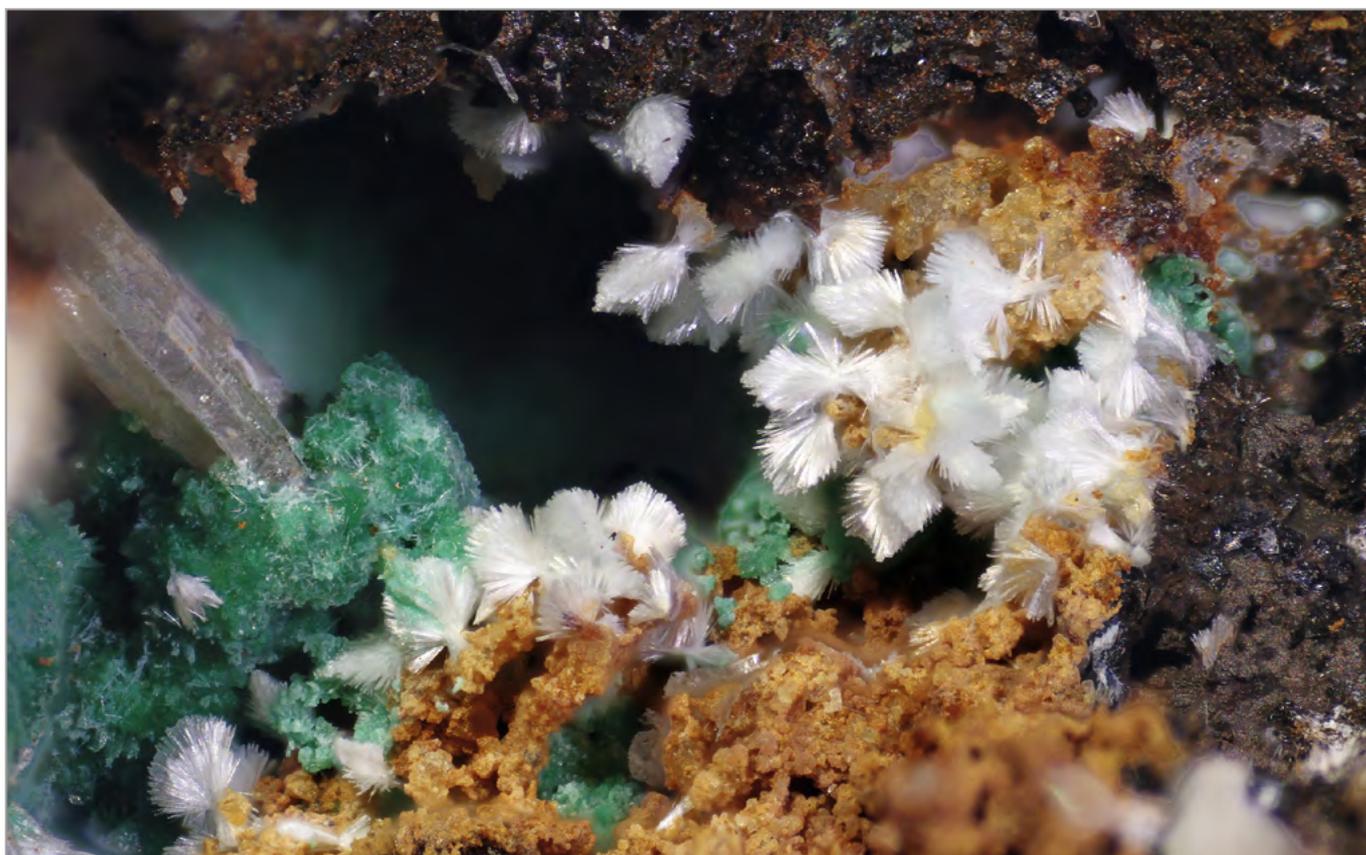
Figura 54. Cristal de cerusita parcialmente recubierto por anglesita de tonos verdosos. C.V.: 6 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 55. Cristales tabulares de cerusita con malaquita. C.V.: 13 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Valentín Bártulos.

Figura 56. Haces de cristales aciculares de dundasita con malaquita y cerusita. C.V.: 4 mm.
Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.



les tabulares de color amarillo brillante, los cuales, según los análisis EDS, han resultado ser también oxiplumborromeíta.

Carbonatos

Aragonito, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

Se ha encontrado como haces y grupos radiados formados por cristales prismáticos submilimétricos incoloros a blancos, que en ocasiones llegan a constituir esférulas compactas y con textura externa completamente lisa.

Azurita, $\text{Cu}_3[(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_2]$

Es bastante abundante y está dispersa por todo el yacimiento, pero principalmente en las zonas altas de los filones. Aparece como cristales de hasta unos 5 mm asociados a malaquita. También puede encontrarse asociada a brochantita, cerusita y dundasita. La morfología de los cristales es variada, con hábito prismático a tabular; bien facetados (Fig. 52). No es raro encontrarla también pseudomorfizada por la malaquita.

Calcita, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

Poco abundante en la mina y casi siempre con aspecto masivo. Es posible que algunos de los ejemplares considerados como aragonito sean en realidad calcita.

Cerusita, $\text{Pb}[\text{CO}_3]$

Relativamente común en el ya-

cimiento, puede encontrarse masiva o cristalizada, como cristales prismáticos a tabulares (Fig. 53, 54 y 55), generalmente aislados y bien formados, de hasta 2 mm, y también como maclas cíclicas. Asociada principalmente a malaquita, brochantita, anglesita y linarita. Es relevante la asociación con estas dos últimas especies, puesto que se han encontrado estéticos cristales de cerusita parcialmente recubiertos por pequeños cristales de linarita y anglesita.

Dundasita, $\text{PbAl}_2[(\text{OH})_4](\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

No es rara en la mina, siendo la segunda localidad de Cataluña donde se identifica este carbonato. Aparece como agregados de finas agujas en disposición radiada, a menudo formando grupos esferulíticos de hasta 1 mm de diámetro. De color blanco a ligeramente azulado, por la presencia de Cu (var. dundasita cuprífera). Se encuentra en pequeñas cantidades y dispersa por gran parte del yacimiento. Es frecuente encontrarla asociada a cerusita, brochantita y linarita (Fig. 56 y 57).

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS.

Glaucosferita, $(\text{Cu,Ni})_2[(\text{OH})_2](\text{CO}_3)$

Es la tercera cita en Cataluña de esta especie. Muy escasa en el yacimiento, aparece como agregados



Figura 57. Agregados de dundasita sobre cuarzo. C.V.: 4,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Valentín Bártulos.

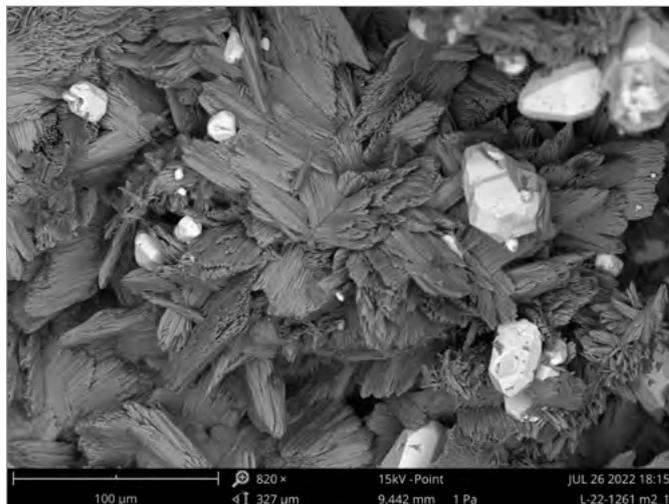
formados por microcristales tabulares de color entre verde pistacho y verde oliva. Destacar que estos cristales pueden presentar unas terminaciones que corresponden a acículas de rosasita. Además de con rosasita, se ha encontrado asociada a malaquita y cerusita (Fig. 58 y 59).

No ha sido sencillo poder confirmarla, debido a que los valores de Ni medidos en los análisis EDS oscilaban bastante, probablemente al estar tan estrechamente asociada a rosasita y malaquita. Es interesante señalar que en los análisis se ha detectado siempre la presencia de Co en sustitución del Ni, pero en pro-

Figura 58. Agregados de microcristales de glaucosferita con cerusita. C.V.: 4,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Albert Vaquero.



Figura 59. Imagen SEM De un agregado de glaucosferita con cerusita (cristales claros). Foto: Joan Rosell; muestra: Albert Vaquero.



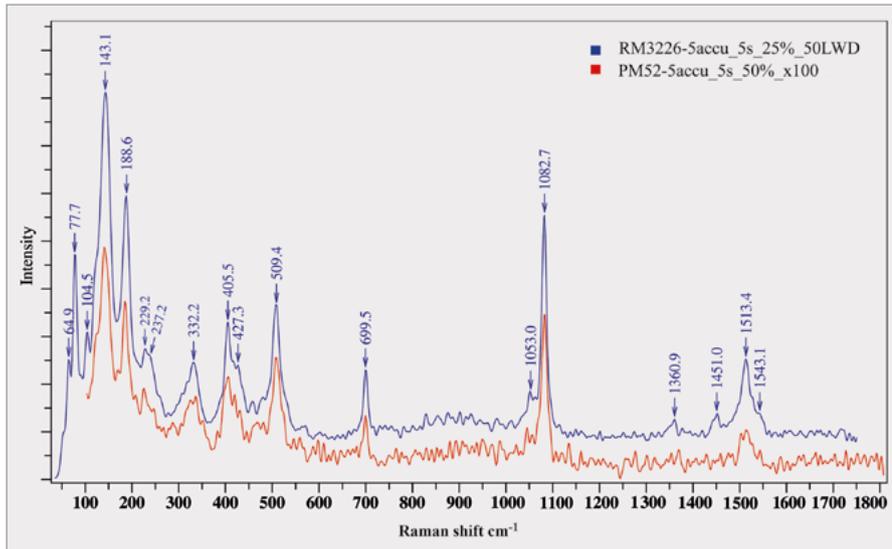


Figura 60. Comparativa del espectro Raman de una muestra de glaucosferita de la mina "San Miguel" (azul) con una de la zona minera de Lavrion, Grecia (rojo). Fuente: Pedro Mingueza.

porción considerablemente inferior.

Todavía no hay ningún espectro Raman de esta especie en la base de datos de RRUFF, ni se ha podido encontrar en ningún artículo, por lo cual se optó por hacer la comparación con un espectro Raman que se obtuvo de un ejemplar de glaucosferita del distrito minero de Lavrion (Grecia), una localidad muy conocida para la especie. El espectro obtenido de la muestra griega coincidió con el obtenido en los ejemplares de la mina "San Miguel" (Fig. 60).

Malaquita, $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$

Muy abundante en toda la mina, aparece habitualmente cristaliza-

da en haces y agregados radiados a divergentes, formados por cristales aciculares, de color verde claro, a prismáticos, de color verde intenso (Fig. 61). Son también destacables las pseudomorfosis de malaquita según azurita (Fig. 62).

Se da la circunstancia que la malaquita presenta, en ocasiones, un aspecto muy similar al de la atacamita, como dijimos al hablar de esta, y solo se pueden diferenciar por pruebas analíticas (Raman o EDS). Esto, juntamente al hecho que en ocasiones aparezcan mezcladas, nos hace pensar que estas malaquitas pueden ser en realidad pseudomorfosis de atacamita.

Figura 61. Cristales de malaquita. C.V.: 6,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Albert Vaquero.



Figura 62. Malaquita pseudomorfa de azurita. C.V.: 7 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.



Rosasita, $(\text{Cu,Zn})_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$

Rara en el yacimiento, a pesar de que es posible que parte de la malaquita sea en realidad rosasita. Se ha encontrado como agregados formados por microcristales aciculares. Según análisis EDS, las acículas que pueden aparecer en las terminaciones de los cristales de glaucosferita son de rosasita.

Siderita, $\text{Fe}^{2+}[\text{CO}_3]$

Es muy abundante en la mina. Se encuentra frecuentemente asociada a goethita, con aspecto masivo o como pequeños cristales de hábito romboédrico a lenticular. También es mayoritaria en la matriz donde aparece la esfalerita, formando pequeños cristales lenticulares de color amarillo melado.

Smithsonita, $\text{Zn}[\text{CO}_3]$

Muy escasa, solo se ha encontrado en un punto localizado de la mina, como agregados de cristales submilimétricos de color naranja, recubriendo cristales de esfalerita y cuarzo.

Sulfatos

Aluminita, $\text{Al}_2[(\text{OH})_4|\text{SO}_4]$

Es rara en el yacimiento. Se ha encontrado como agregados globulares, de hasta 0,5 mm de diámetro, formados por microcristales tabulares superpuestos, incoloros a blanquecinos (Fig. 63 y 64). Estos



Figura 63. Esférica de aluminita (rica en zinc). C.V.: 2 mm.
Foto y colección: Joan Rosell.

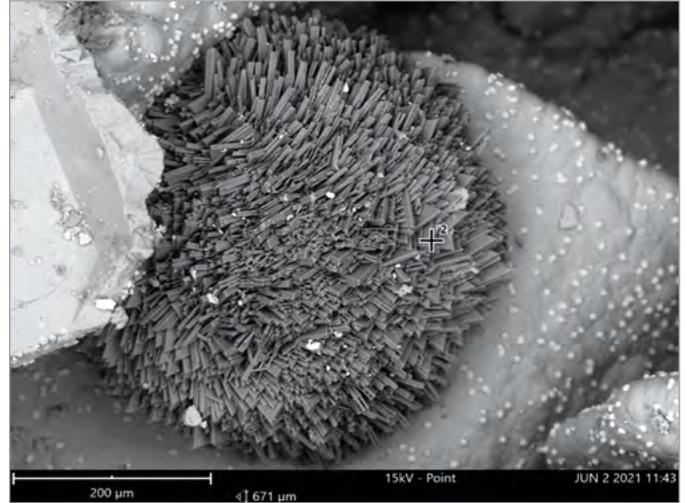


Figura 64. Imagen SEM de una esférica de aluminita (rica en zinc). Foto y muestra: Joan Rosell.

agregados suelen aparecer sobre matriz de goethita y siderita.

En los resultados de los análisis SEM-EDS encontramos proporciones atómicas relevantes de Zn, si bien respecto a las del Al son muy inferiores. Esto nos hace pensar

que asociada con la aluminita quizás haya zincaluminita.

Anglesita, $Pb[SO_4]$

Es relativamente abundante en la mina. Se ha encontrado dentro de cavidades de goethita, como crista-

les aislados, de hasta unos 3 mm, de hábito marcadamente bipiramidal (**Fig. 65**); también tabulares a prismáticos (**Fig. 66**). Así mismo se puede encontrar estrechamente asociada a cerusita y linarita, con las que en ocasiones aparece mezclada.

Figura 65. Cristales bipiramidales de anglesita. C.V.: 5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 66. Cristal de anglesita en goethita. C.V.: 4,5 mm.
Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 67. Cristal tabular de barita. C.V.: 1,5 mm.
Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.

Antlerita, $\text{Cu}_3[(\text{OH})_4|\text{SO}_4]$

Se ha identificado de manera puntual en unas eflorescencias de color azul verdoso pálido. Según los resultados EDS, se trataría de sulfatos de Cu y, mediante espectroscopia Raman, se ha podido comprobar que los espectros resultantes son, según los patrones de RRUFF, consistentes con los de antlerita.

Barita, $\text{Ba}[\text{SO}_4]$

Rara en el yacimiento. No es uno de los constituyentes primarios de los filones de la mina. Se ha encontrado como cristales aislados, de hábito tabular, a menudo pseudo-hexagonales, incoloros y de hasta 1 mm (Fig. 67).

Brochantita, $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]$

No es rara en la mina. Se puede encontrar en pequeñas geodas, junto con malaquita, cerusita y dundasita, como grupos de cristales prismáticos cortos a pseudocúbicos, de color verde esmeralda (Fig. 68). También aparece sobre goethita, aislada o como agregados de cristales submilimétricos tabulares a prismáticos alargados (Fig. 69).

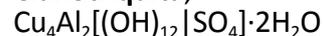
En todos los casos se ha podido confirmar, mediante espectroscopia Raman, que se trata de brochantita.

Calcantita, $\text{Cu}[\text{SO}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Se encuentra dispersa por el yacimiento como pequeñas eflores-

cencias, de color azul pálido, en la superficie de las paredes del interior de la mina, como producto de sudoración de la roca.

Cianotriquita,



Escasa en el yacimiento, solo se ha encontrado en un par de puntos muy localizados, como estéticos agregados formados por cristales aciculares, en disposición radiada, de color azul cielo, de hasta 1 mm (Fig. 70), asociada a malaquita, brochantita y, en ocasiones, a cuprita y cobre nativo.

Su identificación se ha podido confirmar mediante EDS. Adicionalmente se han llevado a cabo

Figura 68. Cristales de brochantita. C.V.: 3 mm.
Foto: Joan Rosell; colección: Valentín Bártulos.

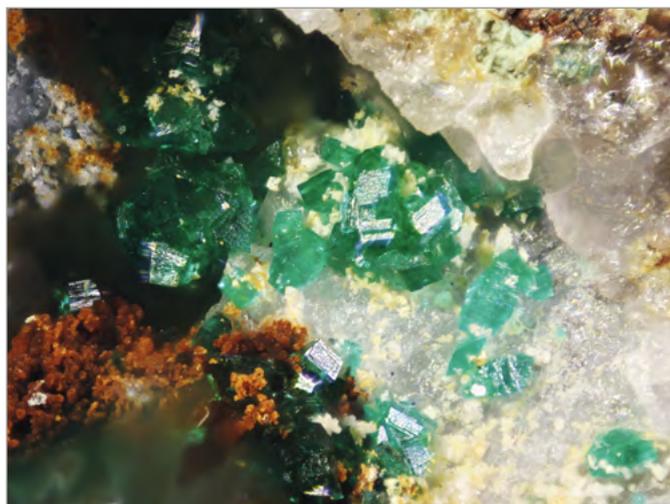


Figura 69. Agregado de brochantita sobre goethita. C.V.: 5,5 mm.
Foto y colección: Joan Rosell.





Figura 70. Agregados radiados de cianotriquita. C.V.: 3 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.

pruebas químicas de disolución en HCl, para comprobar que la muestra se ha disuelto sin la emisión de CO_2 , hecho que nos indica que probablemente se trata de cianotriquita y no de carbonatocianotriquita.

Felsöbanyaíta,
 $\text{Al}_4[(\text{OH})_{10}|\text{SO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Muy escasa, se ha encontrado como agregados, a veces esferulíticos, formados por cristales laminares superpuestos, incoloros a blancos, con brillo nacarado, en

matriz de goethita (**Fig. 71**).

Se ha podido identificar mediante espectroscopia Raman, que nos ha permitido diferenciarla de otros sulfatos de Al de aspecto similar, como aluminita, rostita o alunógeno (**Fig. 72**).

Figura 71. Agregados de cristales laminares de felsöbanyaíta. C.V.: 1 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 72. Comparativa del espectro Raman de una muestra de felsöbanyaíta de la mina "San Miguel" (azul) con el de una de la mina El Dragón, Potosí, Bolivia (rojo). Fuentes: Joan Rosell y proyecto RRUFF.

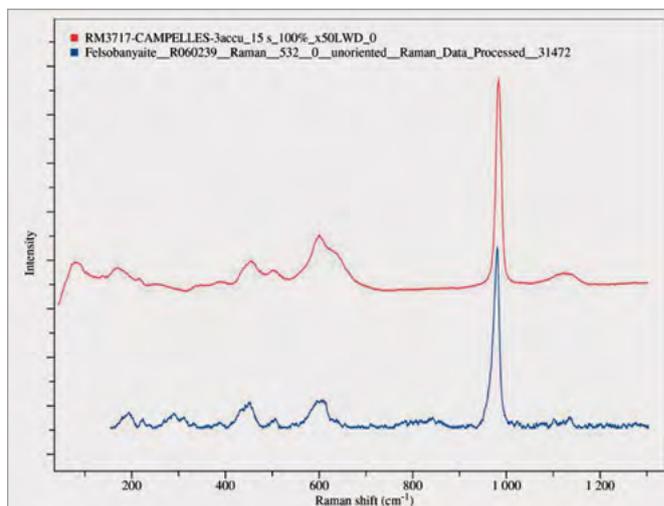




Figura 73. Cristales pseudocúbicos de jarosita-natrojarosita sobre goethita. C.V.: 3,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.



Figura 74. Costra microcristalina de natrojarosita con cuarzo. C.V.: 3,5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Pedro Mingueza.

Jarosita-natrojarosita,
 $AFe^{3+}_3[(OH)_6|(SO_4)_2]$

Relativamente abundante, aparece como microcristales de color parduzco, romboédricos a pseudocúbicos (Fig. 73). Se encuentra sobre goethita, asociada frecuen-

temente a cinabrio y corkita.

Según los análisis SEM-EDS se ha podido identificar tanto jarosita, $A=K>Na$, como natrojarosita, $A=Na>K$, con morfología y colores similares. La que se presenta como agregados de microcristales ama-

rillos brillantes, mezclados con corkita, corresponde a natrojarosita (Fig. 74).

Linarita, $PbCu[(OH)_2|SO_4]$

No es rara en la mina, aunque es difícil encontrarla como crista-

Figura 75. Osarizawaíta microcristalina recubriendo totalmente piromorfita. C.V.: 8 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Albert Vaquero.



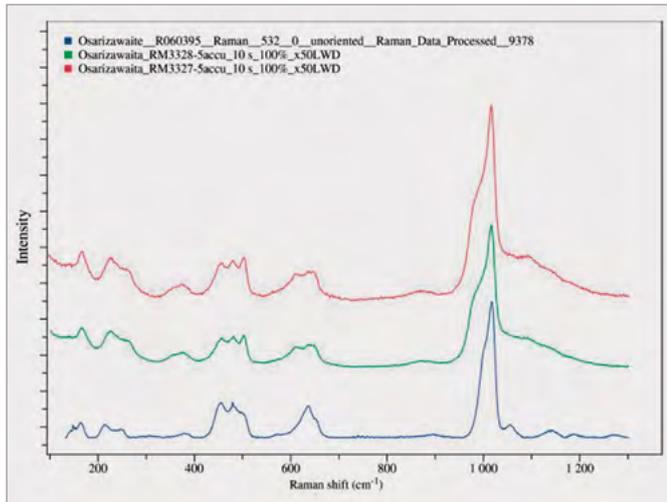


Figura 76. Comparativa de los espectros Raman de dos muestras de osarizawaíta de la mina "San Miguel" (rojo y verde) con el de una de la mina Silver Hill, Arizona, EE.UU. (azul). Fuentes: Joan Rosell y proyecto RRUFF.

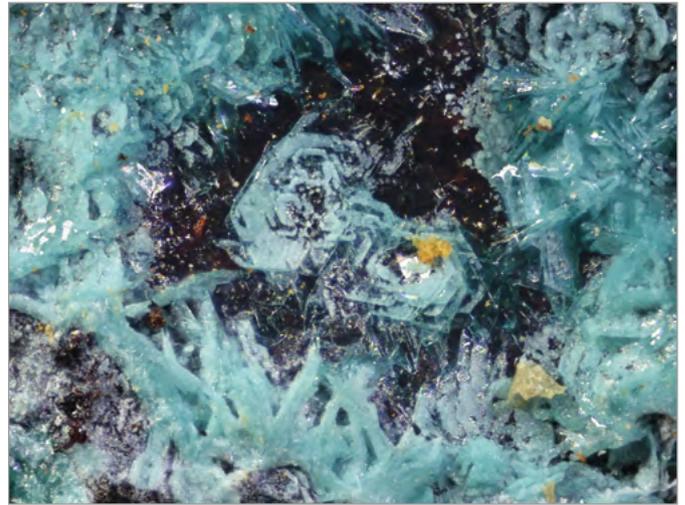


Figura 77. Cristales hexagonales de calcofilita parcialmente recubiertos por probable cualstibita. C.V.: 7 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.

les bien formados, siendo lo más común que aparezca con aspecto masivo o como agregados microcristalinos, asociada a cerusita y anglesita.

Osarizawaíta, $\text{PbCuAl}_2[(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2]$

Primera cita en Cataluña de este poco común sulfato de Pb, Cu y Al, que aparece en las zonas de oxidación de los depósitos hidrotermales de Pb-Zn-Cu.

Es escasa en el yacimiento, pero se han encontrado atractivos agregados formados por cristales alargados de piromorfita que aparecen total o parcialmente recubiertos de microcristales de osarizawaíta, a menudo mezclada con plumbogummita, muy brillantes y de color azul cielo a azul pálido, casi blanquecino (Fig. 75).

También se ha determinado en las masas de oxiplumborromeíta mediante DRX, lo cual puede explicar los pequeños agregados azulados que podemos observar encima de estas masas. Su identificación se ha confirmado mediante espectrografía Raman (Fig. 76).

Yeso, $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Es común en la mina. Aparece encima de la goethita y otros óxidos/hidróxidos de hierro. Suele formar agregados de pequeños

cristales, generalmente submilimétricos.

Fosfatos y arseniatos

Calcofilita,



Es uno de los dos únicos arseniatos que han sido identificados en nuestro estudio. Es muy escasa en el yacimiento. Aparece como cristales tabulares hexagonales de color verde a verde azulado, con brillo vítreo o nacarado. La medida de los cristales no supera los 0,5 mm. Pueden presentarse de manera aislada o con el clásico crecimiento de cristales superpuestos según el eje *c* (Fig. 77 y 78).

Se ha encontrado asociada a malaquita, brochantita, dundasita y cualstibita. En relación con esta última, hay que destacar que en los análisis hechos se ha podido constatar que algunos de los cristales de calcofilita estaban parcialmente alterados y que, en estos puntos de alteración, la composición obtenida apunta a una mezcla de calcofilita y cualstibita.

Su identificación se ha podido confirmar mediante espectrografía Raman (Fig. 79).

Corkita-kintoreíta, $\text{PbFe}^{3+}_3[(\text{OH})_6|\text{X}|\text{PO}_4]$

Segunda cita en España y prime-

ra en Cataluña de este raro sulfatofosfato de Fe y Pb, que aparece como mineral secundario en zonas de oxidación de depósitos hidrotermales con fuerte meteorización.

Es escasa en el yacimiento y se encuentra como grupos de microcristales amarillentos, sobre goethita (Fig. 80). También se puede hallar como recubrimientos de piromorfita, con plumbogummita, o asociada a jarosita-natrojarosita y cinabrio. Los cristales están bien formados, aunque en la mayoría de los casos son de medida tan reducida que solo con la imagen SEM podemos apreciar formas euédricas trigonales (Fig. 81). Solo en un punto localizado del yacimiento se han podido obtener algunos ejemplares con cristales de medida que permiten una buena observación bajo el estereomicroscopio.

En la fórmula teórica de la corkita $\text{X}=\text{SO}_4$, pero hay que destacar que la proporción atómica de azufre obtenida en los análisis EDS varía notablemente, llegando en algunas muestras a ser inexistente, por lo cual en estos casos los ejemplares estarían más cerca de la kintoreíta, donde $\text{X}=\text{PO}_3\text{OH}$, dentro de la serie corkita-kintoreíta.

Su identificación se ha confirmado mediante espectrografía Raman (Fig. 82).



Figura 78. Cristales hexagonales de calcofilita asociados con posible posnjakita (azul verdosa). C.V.: 3 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

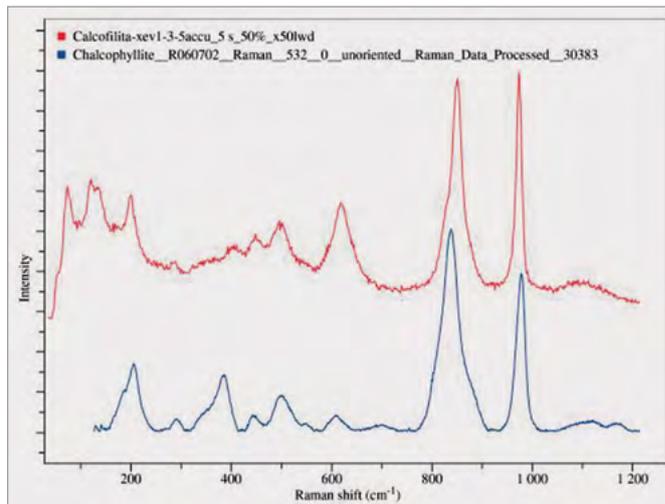
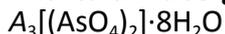


Figura 79. Comparativa del espectro Raman de una muestra de calcofilita de la mina “San Miguel” (rojo) con el de una de Majuba Hill, Nevada, EE.UU. (azul). Fuentes: Pedro Minguez y proyecto RRUFF.

Eritrita-annabergita,



A pesar de que en el estudio de las muestras recogidas para este trabajo solo se han podido determinar dos arseniats (calcofilita y mimetita), en los análisis con lámina delgada realizados por David Ruiz (2022) se han podido identificar trazas de otros dos: eritrita ($A=Co>Ni$) y annabergita ($A=Ni>Co$), en la parte más superficial de las paredes de la mina (Fig. 83): «con microscopio de luz transmitida se observan cristales traslúcidos con tonalidades rosadas, verdosas y azul eléctrico por toda la lámina. Colores de interferencia muy al-

tos y siempre cristalizando en fracturas con una anchura de 100 μm pero de extensión de 2 a 3 centímetros. El estudio mineralógico de estos cristales lleva a pensar que se trata de eritrita [...] y annabergita [...]». Además, según el estudio, los microcristales azules podrían corresponder a clinoclasa.

Mimetita, $Pb_5[Cl|(AsO_4)_3]$

Es el otro arseniato identificado en la mina. Muy rara, solo se ha encontrado como grupos y haces de microcristales aciculares, incoloros, sobre oxiplumborromeíta. Más raramente se han encontrado cristales aislados de hasta 0,5 mm (Fig. 84).

Piomorfitita, $Pb_5[Cl|(PO_4)_3]$

Es relativamente abundante. Aparece como haces o grupos divergentes a radiados formados por cristales aciculares a prismáticos delgados, de hasta 1 mm, incoloros o en ocasiones de color verde claro a amarillo pálido. Los cristales son prismáticos hexagonales, a menudo con terminación apuntada (Fig. 85 y 86). Mediante las imágenes SEM de cristales rotos, hemos podido observar que algunos tienen el interior parcialmente vacío, siguiendo el eje c del prisma (Fig. 87). Esto parece indicar que en estos casos han crecido en una segunda fase sobre otro mineral ya desaparecido.

Figura 80. Cristales de corkita sobre goethita. C.V.: 0,8 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

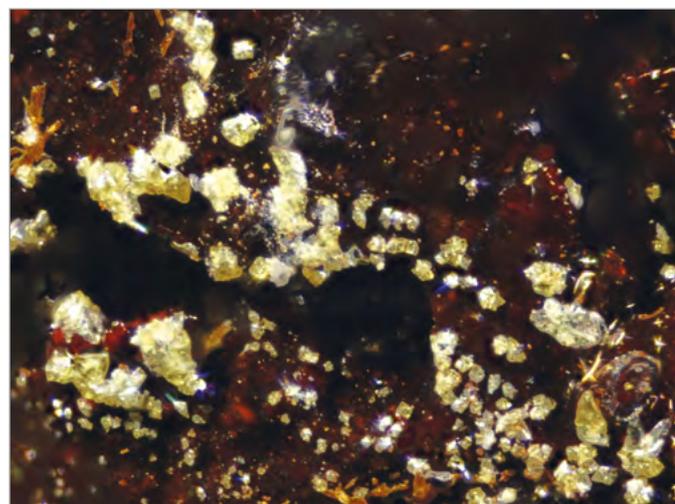
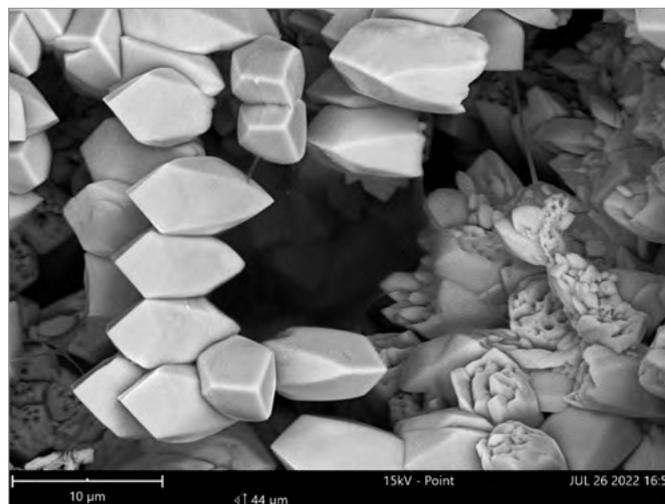


Figura 81. Imagen SEM de cristales de corkita. Foto y muestra: Joan Rosell.



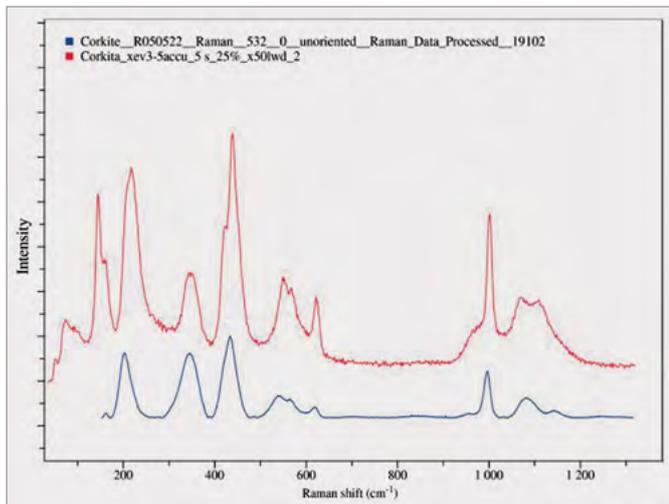


Figura 82. Comparativa del espectro Raman de una muestra de corkita de la mina “San Miguel” (rojo) con el de una de Dernbach, Renania-Palatinado, Alemania (azul).
Fuentes: Pedro Minguez y proyecto RRUFF.

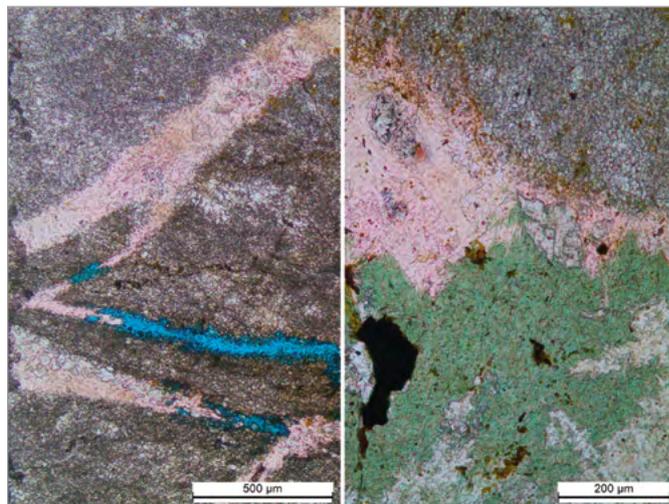


Figura 83. Imágenes a microscopio de luz transmitida en el que se observan trazas de eritrita (rosadas) y annabergita (verdosas), así como posible clinoclase (azulada). Fotos: David Ruiz.

Figura 84. Cristal prismático de mimetita. C.V.: 1 mm.
Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 86. Cristales prismáticos apuntados de piromorfita.
C.V.: 3,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 85. Agregado de cristales de piromorfita. C.V.: 6 mm.
Foto y colección: Joan Rosell.



Figura 87. Imagen SEM de cristales de piromorfita en la que se aprecia que algunos tienen el interior vacío.
Foto y muestra: Joan Rosell.

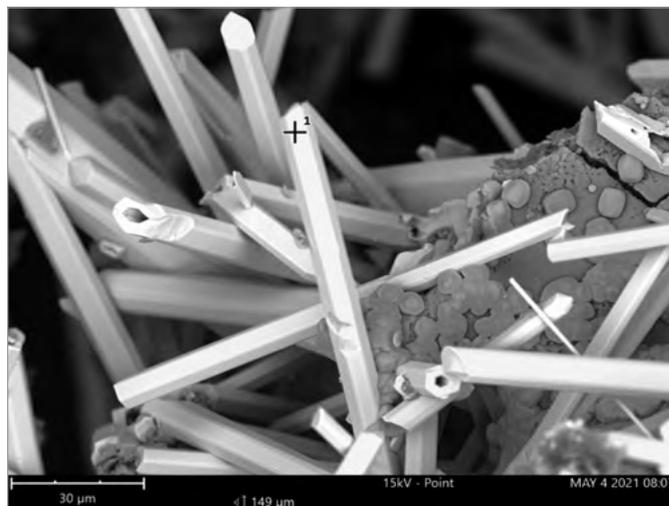




Figura 88. Plumbogummita recubriendo cristales de piromorfita. C.V.: 18 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

Se encuentran tanto encima de goethita como de oxiplumborroméita. Se han podido identificar con análisis SEM-EDS cristales de

piromorfita parcial o totalmente recubiertos por agregados de plumbogummita.

Plumbogummita,
 $PbAl_3[(OH)_6|PO_3OH|PO_4]$

Es la primera cita en Cataluña. Es un fosfato secundario poco fre-

Figura 89. Plumbogummita pseudomorfa de piromorfita. C.V.: 5 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Albert Vaquero.

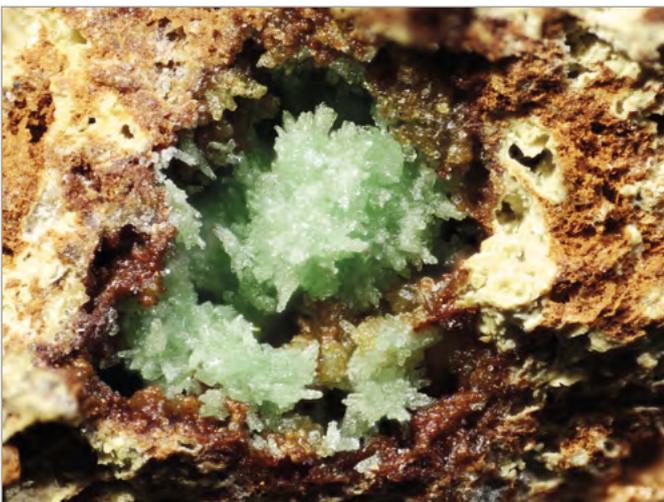
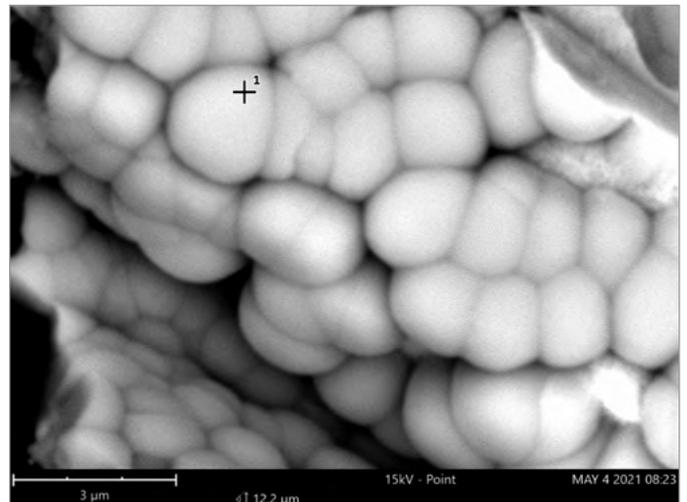


Figura 90. Imagen SEM de un agregado botrioidal de plumbogummita. Foto y muestra: Joan Rosell.



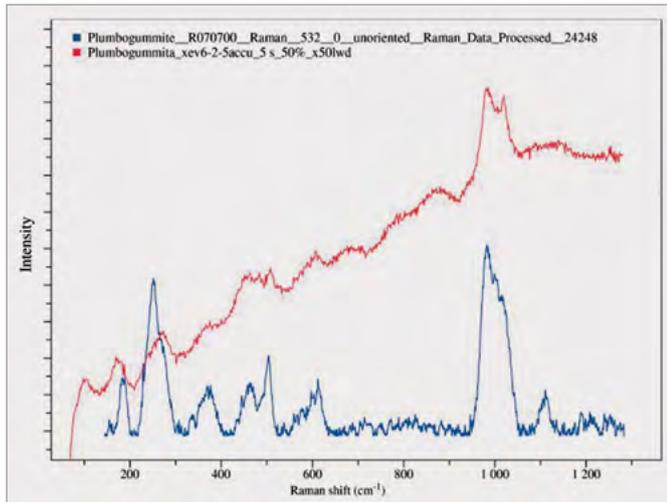


Figura 91. Comparativa del espectro Raman de una muestra de plumbogummita de la mina “San Miguel” (rojo) con el de una de Yangshuo, Guangxi, China (azul). Fuentes: Pedro Minguez y proyecto RRUFF.



Figura 92. Agregados globulares de halloysita (o de hidrohallyosita). C.V.: 5,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

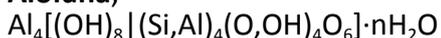
cuenta que se forma en las zonas de oxidación de los yacimientos de Pb y que en muchos casos es producto de la meteorización de otros fosfatos. En el caso de la mina “San Miguel”, fundamentalmente por alteración de la piromorfita.

Es relativamente frecuente en el yacimiento. Se encuentra pseudomorfizando los cristales de piromorfita, como recubrimientos constituidos por microcristales o agregados microesferulíticos, a menudo mezclada con osarizawaíta (Fig. 88 y 89). En las imágenes SEM se puede apreciar en detalle el aspecto de este recubrimiento sobre la piromorfita (Fig. 90). El color puede ser verde claro, amarillo pálido a blanquecino. Como en el caso de la osarizawaíta, las muestras son especialmente atractivas por el fuerte contraste de color con el marrón-negro de la goethita.

Su identificación se ha podido confirmar mediante espectrografía Raman (Fig. 91).

Silicatos

Alofana,



Es relativamente común en la mina, como costras botrioidales de color blanco, en ocasiones con tonalidad azulada. Aparece en di-

ferentes puntos y no está asociada a ninguna otra especie en particular. De apariencia muy similar a la halloysita/hidrohallyosita, se puede distinguir principalmente porque presenta un brillo más vítreo y una mayor transparencia.

Hallyosita, $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Relativamente abundante, se ha podido localizar en diferentes puntos del yacimiento. Aparece como agregados informes, también globulares, botrioidales a estalactíticos, blanquecinos y mates o con brillo céreo, sobre óxidos/hidróxidos de hierro y a menudo asociada a dundasita (Fig. 92).

Hay que señalar que su identificación se ha hecho en función de la similitud del espectro Raman obtenido con el publicado en Klopogge (2017), algo más pareciendo que los de las otras especies polimorfas (kaolinita, dickita y nacrita), pero habría que hacer DRX para poderlo confirmar. Tampoco podemos determinar si se trata de hallyosita o de hidrohallyosita, $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 | \text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSIONES

La mina “San Miguel” es una antigua y pequeña explotación situada en la montaña de Hortellfet, en

el municipio de Ribes de Freser, Girona. Presenta una paragénesis mineral singular respecto al resto de minas de la zona. El objetivo principal de este trabajo ha sido hacer un estudio mineralógico del yacimiento, mediante analíticas Raman, SEM-EDS y DRX. Este estudio ha ido acompañado de una pequeña síntesis histórica de la mina, en la que se ha podido concluir que la explotación no tuvo un gran recorrido y que probablemente fue un yacimiento más sometido a la especulación minera, como otros en el valle de Ribes a finales del siglo XIX y principios del XX.

El núcleo del trabajo ha consistido en un estudio exhaustivo de las especies minerales encontradas, identificando una notable cantidad de ellas, algunas de las cuales han sido primera cita en Cataluña (cinabrio, atacamita, pseudoboleíta, cualstibita, heterolita, corkita, osarizawaíta y plumbogummita). Para finalizar, decir que el estudio mineralógico ha sido complejo debido a la escasez de la mayoría de las especies identificadas, y que esto, junto con la larga lista de ellas, abre la puerta a que se puedan realizar en el futuro nuevos estudios con los que completar los resultados presentados en este artículo.

Agradecimientos

A los miembros del servicio de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y al Dr. Tariq Jawhari, del servicio de espectroscopia Raman, de los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), por su apoyo en los análisis realizados, los cuales han sido posibles gracias al convenio que el Grup Mineralògic Català tiene con la Universitat de Barcelona, con la coordinación de la Dra. Núria Llorca.

Al Dr. Joan Carles Melgarejo, de la facultad de Geología de la UB, por su apoyo en el estudio mineralógico del yacimiento.

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

A Soledad Álvarez, del servicio de difracción de rayos X de GEO3BCN-CSIC, por permitirnos realizar los primeros estudios mineralógicos.

A Xavier Ortiz, compañero del GMC, por la cesión de muestras de la mina para estudio y fotografía.

A Xavier Rodríguez, compañero del GMC, por su ayuda en la investigación de documentación sobre la mina.

A Eugeni Bareche, compañero del GMC, por la información sobre cuando se abrió la galería que hemos investigado.

A José Luis Garrido, compañero del GMC, por aportar información geográfica y por la revisión general del artículo.

Referencias bibliográficas

- AYORA, C., CARDELLACH, E. (1981). «Mineralogía y zonación de los yacimientos filonianos del Valle de Ribes (Pirineos Orientales)». *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, vol. 2, pp. 227-243.
- GOLDFARB, R. J., BAKER, T., DUBÉ, B., GROVES, D. I., HART, C. J. R. Y, GOSSELIN, P. (2005). «Distribution, Character and Genesis of Gold Deposits in Metamorphic Terran». En J. W. Hedenquist, J. F. H. Thompson, R. J. Goldfarb y J. P. Richards [Eds.]: *Economic Geology. One Hundreth Anniversary Volume*, pp. 407-450.
- KLOPROGGE, J. T. (2017). «Chapter 6 - Raman Spectroscopy of Clay Minerals». *Developments in Clay Science*, vol. 8, pp. 150-199.
- MARTÍ, J., SOLARI, L., CASAS, J. M., CHICHORRO, M. (2019). «New late Middle to early Late Ordovician U-Pb zircon ages of extension-related felsic volcanic rocks in the Eastern Pyrenees (NE Iberia): tectonic implications». *Geological Magazine*, vol. 156, pp. 1783-1792.
- MUÑOZ, J. A. (1985). *Estructura alpina i herciniana a la vora Sud de la Zona Axial del Pirineu Oriental*. Tesis doctoral. Barcelona: Universitat de Barcelona; 284 pp.
- RUIZ, D. [tut.: J. C. Melgarejo y E. Tauler] (2022). *Mineralitzacions d'antimoni a la vall del Rigart*. Trabajo final de grado (inédito). Barcelona: Universitat de Barcelona; 76 pp.
- THOS y CODINA, S. (1904). *Exploración y explotación de los criaderos metalíferos del valle de Ribas por la sociedad Minas y Minerales Gironés y Henrich*. Barcelona: Impr. Henrich y Compañía; 148 pp.
- VILADEVALL, M., CAMACHO, G., MARTURIA, J., PONCE, J. M. (1991). «Los placeras auríferos de la llanura aluvial del río Segre y delta del río Ebro (NE de la península Ibérica)». *Gisements alluviaux d'or*, junio 1991, pp. 187-215.
- ZWART, H. J., DE SITTER, L. Uno. (1979). *The Geology of the Central Pyrenees*. Leiden (Países Bajos): Rijksuniversiteit te Leiden, Geologisch en Mineralogisch Instituut; 74 pp.

Webs consultadas

- Web del Arxiu General de la Província de Girona [consulta agosto 2022]. En <<https://www.ddgi.cat/arxiugeneral/bop-historic>>.
- Web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya [consulta agosto 2022]. En <<https://www.icgc.cat>>.
- Web del proyecto MinerAtlas del Grup Mineralògic Català [consulta julio 2022]. En <<https://mineratlas.com>>.
- Web del proyecto RRUFF [consulta julio 2022]. En <https://rruff.info/about/about_general>
- Web de la base de datos Mindat [consulta agosto 2022]. En <<https://mindat.org>>.
- Web del *Handbook of Mineralogy*, Miner. Soc. of America [consulta agosto 2022]. En <<http://www.handbookofmineralogy.org>>.

FECHA RECEPCIÓN: 06-09-2022. FECHA ACEPTACIÓN: 23-09-2022. FECHA INICIO EDICIÓN: 28-09-2022.

Especies determinadas en este estudio en la mina "San Miguel" de Ribes de Freser

Elementos	
Azufre	S
Cobre	Cu
Sulfuros	
Bournonita	CuPbSbS ₃
Calcocita	Cu ₂ S
Cinabrio*	HgS
Covellita	CuS
Esfalerita	ZnS
Greenockita	CdS
Pirita	FeS ₂
Tetraedrita (subgrupo)	Cu ₁₀ B ₂ Sb ₄ S ₁₃ B=Fe, Zn, Hg...
Halogenuros	
Atacamita*	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
Pseudoboleíta**	Pb ₃₁ Cu ₂₄ (OH) ₄₈ Cl ₆₂
Óxidos e hidróxidos	
Calcofanita	ZnMn ⁴⁺ ₃ O ₇ ·3H ₂ O
Coronadita	PbMn ³⁺ ₂ Mn ⁴⁺ ₆ O ₁₆
Cualstibita***	Cu ₂ AlSb ⁵⁺ (OH) ₁₂
Cuarzo	SiO ₂
Cuprita	Cu ₂ O
Delafossita	Cu ⁺ Fe ³⁺ O ₂
Goethita	Fe ³⁺ O(OH)
Heterolita*	ZnMn ³⁺ ₂ O ₄
Lepidocrocita	Fe ³⁺ O(OH)
Oxiplumboromeíta	Pb ₂ Sb ⁵⁺ ₂ O ₇
Carbonatos	
Aragonito	Ca[CO ₃]
Azurita	Cu ₃ [(OH) ₂ (CO ₃) ₂]
Calcita	Ca[CO ₃]
Cerusita	Pb[CO ₃]

Dundasita	PbAl ₂ [(OH) ₄ (CO ₃) ₂]·H ₂ O
Glaucoferita	(Cu,Ni) ₂ [(OH) ₂ CO ₃]
Malaquita	Cu ₂ [(OH) ₂ CO ₃]
Rosasita	(Cu,Zn) ₂ [(OH) ₂ CO ₃]
Siderita	Fe ²⁺ [CO ₃]
Smithsonita	Zn[CO ₃]
Sulfatos	
Aluminita	Al ₂ [(OH) ₄ SO ₄]
Anglesita	Pb[SO ₄]
Antlerita	Cu ₃ [(OH) ₄ SO ₄]
Barita	Ba[SO ₄]
Brochantita	Cu ₄ [(OH) ₆ SO ₄]
Calcantita	Cu[SO ₄]·5H ₂ O
Cianotriquita	Cu ₄ Al ₂ [(OH) ₁₂ SO ₄]·2H ₂ O
Felsöbanyaíta	Al ₄ [(OH) ₁₀ SO ₄]·4H ₂ O
Jarosita-Natrojarosita	AFe ³⁺ ₃ [(OH) ₆ (SO ₄) ₂] A=K, Na
Linarita	PbCu[(OH) ₂ SO ₄]
Osarizawaíta*	PbCuAl ₂ [(OH) ₆ (SO ₄) ₂]
Yeso	Ca[SO ₄]·2H ₂ O
Fosfatos y arseniatos	
Calcofilita	Cu ₁₀ Al ₂ [(OH) ₂₄ (SO ₄) ₃ (AsO ₄) ₄]·36H ₂ O
Corkita-Kintoreíta*	PbFe ³⁺ ₃ [(OH) ₆ X PO ₄] X=SO ₄ , PO ₃ OH
Eritrita-Annabergita	A ₃ [(AsO ₄) ₂]·8H ₂ O A=Co ²⁺ , Ni ²⁺
Mimetita	Pb ₅ [Cl (AsO ₄) ₃]
Piomorfita	Pb ₅ [Cl (PO ₄) ₃]
Plumbogummita*	PbAl ₃ [(OH) ₆ PO ₃ OH PO ₄]
Silicatos	
Alofana	Al ₄ [(OH) ₈ (Si,Al) ₄ (O,OH) ₄ O ₆]·nH ₂ O
Halloysita	Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]
Hidrohallowysita	Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]·2H ₂ O

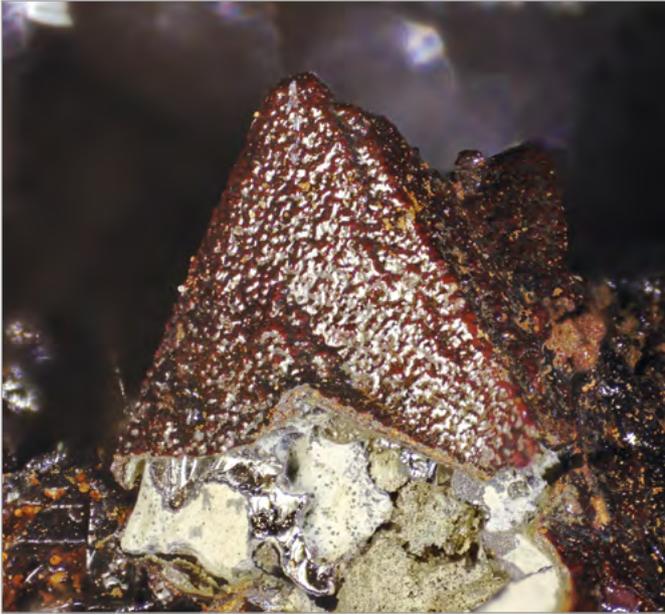
* Primera cita en Cataluña. ** Primera cita en España. *** Primera cita en España (publicada).

Cristales tabulares a prismáticos de brochantita junto a un agregado de cristales de atacamita. C.V. 4,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Corkita microcristalina recubriendo cristales prismáticos de piomorfita. C.V. 4 mm. Foto y colección: Joan Rosell.





Goethita recubriendo un antiguo cristal de probable tetraedrita. C.V. 2 mm. Foto y colección: Joan Rosell.



Cristal de cuarzo sobre siderita. C.V. 2,5 mm. Foto y colección: Joan Rosell.

Esférula totalmente recubierta por cristales de heterolita. C.V. 4 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Xavier Ortiz.

