

LA SLAVÍKITA DE LA GEBERA, SANTA CRUZ DE MARCHENA (ALMERÍA): UN ENIGMA RESUELTO

Borja Sainz de Baranda Graf

ANTECEDENTES

Hace aproximadamente un par de años mi buen amigo José Ignacio Ramos me envió para su análisis una serie de sulfatos procedentes de un antiguo minado (hoy desgraciadamente desaparecido) situado en el término municipal de Santa Cruz de Marchena, muy próximo al límite con el de Alboloduy. El yacimiento parecía interesante, con una paragénesis de sulfatos tardía (posiblemente de origen post-minero), pero entre los que destacaban dos especies de especial relevancia: un supuesto zincobotriógeno, y una supuesta slavíkita, ambos en forma de excelentes cristales que, de confirmarse su identidad, supondrían posiblemente los mejores ejemplares para cada especie en ese momento, a nivel mundial.

El zincobotriógeno es el equivalente zincífero del conocido y frecuente botriógeno, un sulfato hidratado de hierro y magnesio muy común como producto de la alteración ácida de piritas. Sin embargo, su equivalente zincífero es bastante más escaso, citado en un puñado de localidades donde se presenta casi a nivel testimonial.

Por su parte la slavíkita tampoco se queda atrás en cuanto a frecuencia y rareza se refiere, especialmente por su compleja identificación debido, en parte, a su habitual aspecto terroso difícil de diferenciar de otros sulfatos más comunes, y, por otra parte, a que desde su descubrimiento e identificación en el año 1926 por Jirkovský y Ulrich hasta la actualidad, ha sufrido no menos de 4 modificaciones en su fórmula química y

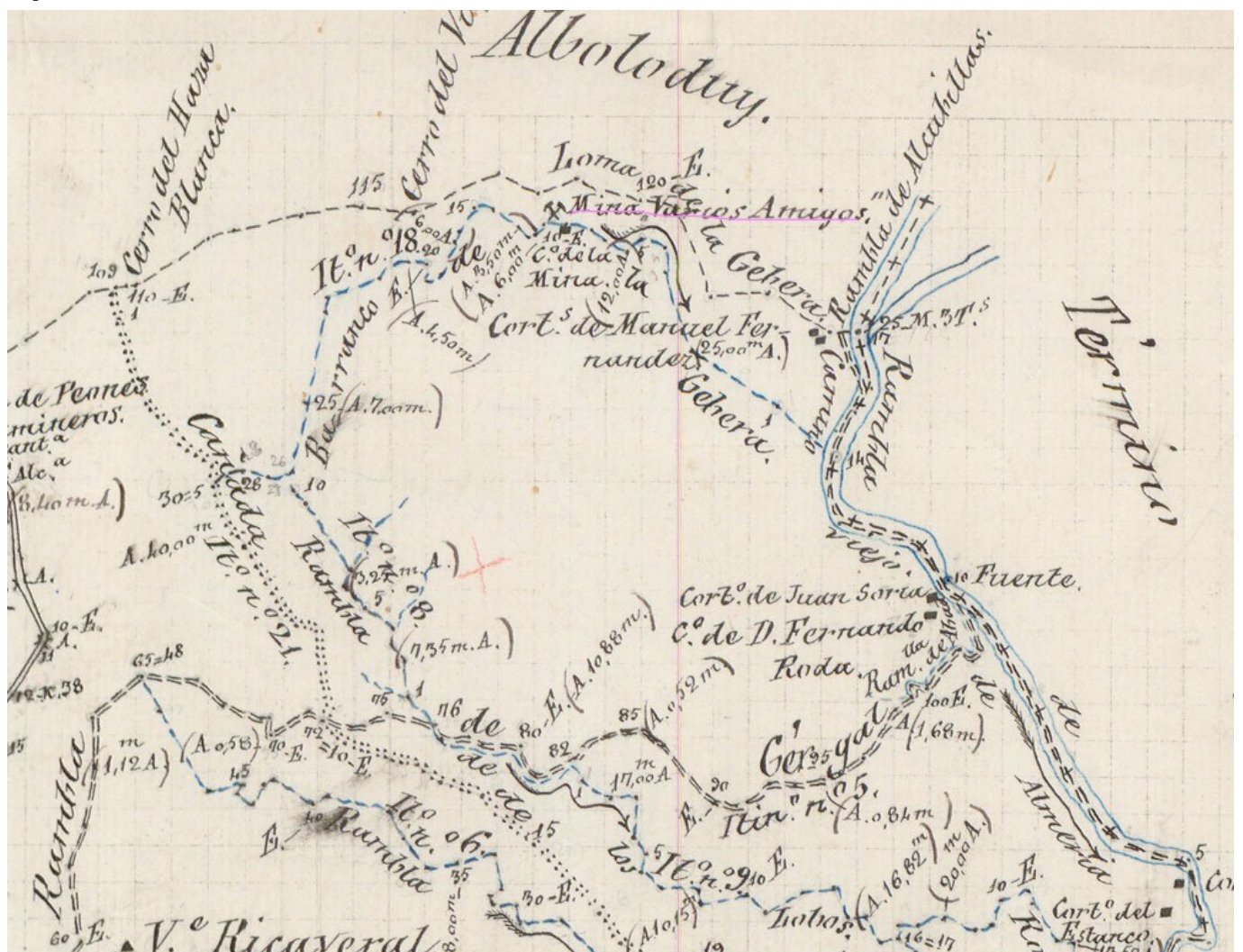


Figura 1. Bosquejo planimétrico del término municipal de Santa Cruz, a escala 1:25.000, del año 1897, donde aparece representada la mina "Varios Amigos", en el Barranco de La Gebera.

estructura, a saber:

$(\text{Na,K})_2\text{Fe}^{3+}_{10}(\text{SO}_4)_{13}(\text{OH})_6 \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ (Jirovský y Ulrich, 1926)

$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Rost, 1941)

$\text{MgFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Gordon, 1941)

$\text{NaMg}^2\text{Fe}^{3+}_5(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_6 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (Süsse, 1975)

$(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ (Parafiniuk et al., 2010)

Como se aprecia, el baile de cationes ha sido considerable, aunque actualmente se acepta que la slavíkita carece de sodio en su composición, mientras que el magnesio es un componente fundamental de su estructura cristalina.

A esta situación se añade que, como veremos más adelante, el espectro Raman de la slavíkita de la base de datos de RRUFF creemos que es erróneo, lo que incrementa el desconcierto y dificultad en la correcta identificación del mineral.

LOCALIZACIÓN

Los sulfatos recuperados por José Ignacio proceden de una antigua galería minera situada en el *Cortijo de Escribano*, cerca del Cerro de La Gebera (en la jerga local, “gebe” es el término utilizado para describir la piedra de alumbre), dentro del término municipal de Santa Cruz de Marchena, pero muy cerca del límite con el de Alboloduy (figura 1). La galería se encuentra

en la concesión minera *Varios Amigos*, concedida en 1892 para la extracción de sulfato de hierro, y que posteriormente pasaría por las denominaciones de *Virgen del Carmen* y *Conchita*.

Los sulfatos que tapizan la galería se formarían por la acción de las aguas freáticas sobre los micaesquitos paleozoicos ricos en piritita. Todas las muestras analizadas fueron extraídas hace más de 15 años, ya que actualmente la galería se encuentra derrumbada y el acceso es imposible.

Entre los minerales identificados positivamente se encuentran el yeso, el alunógeno, la pickeringita, la magnesiocopiapita y la natrojarosita (formando serie con la hidroniojarosita). Los análisis Raman muestran también la presencia de posible tschermigita, y en las sesiones de microscopía electrónica de barrido se ha detectado un sulfato(¿-oxalato?) de aluminio, cerio y lantano (con $\text{Ce} > \text{La}$), que podría corresponder con el mineral zugshunstita-(Ce) o con una nueva especie mineral (Sainz de Baranda et al., 2024).

Junto con estos minerales aparecen los citados anteriormente, botriógeno y slavíkita. La posible confusión con el zincobotriógeno procede de un análisis previo al citado estudio del año 2024, realizado mediante difracción de rayos X (DRX, método de polvo), en el que se manifestaban los picos del zincobotriógeno que, a la postre, son prácticamente idénticos a los del botriógeno. Sin embargo, varios análisis químicos (SEM-EDS) posteriores

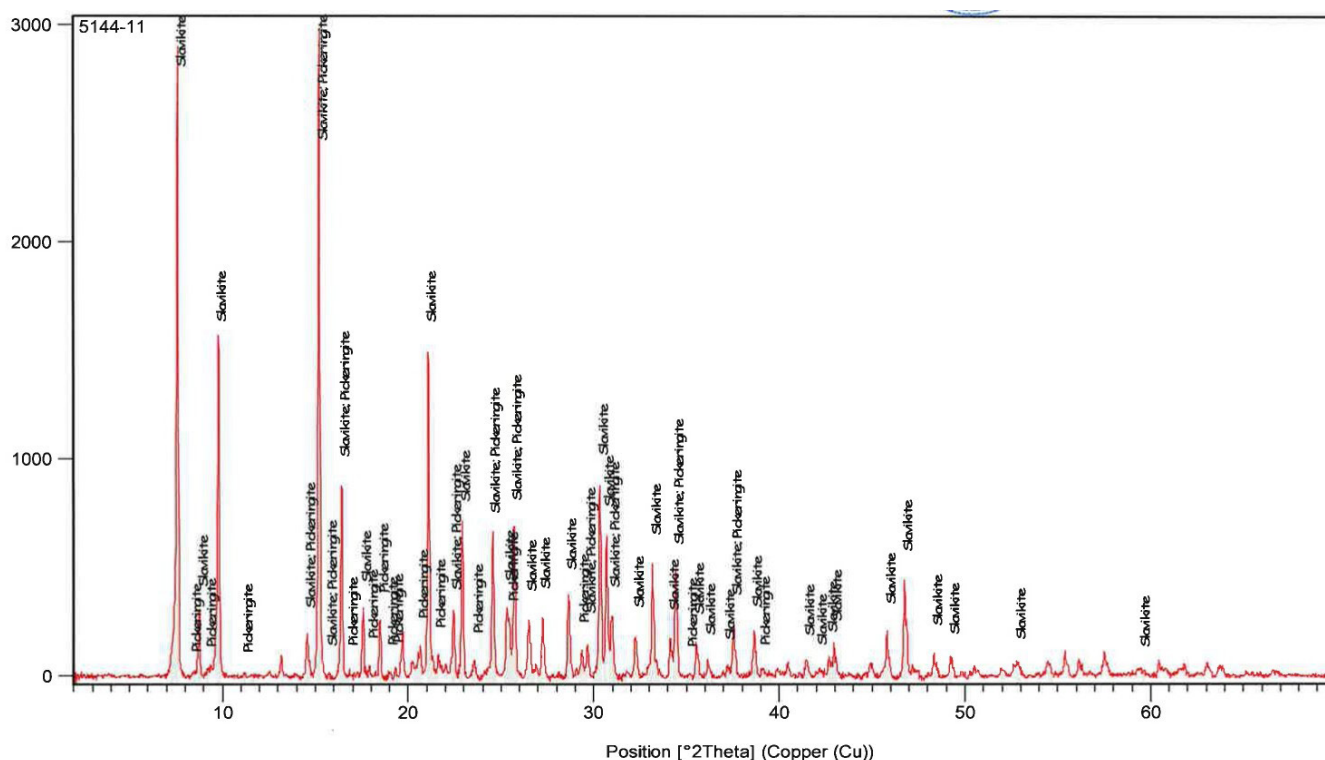
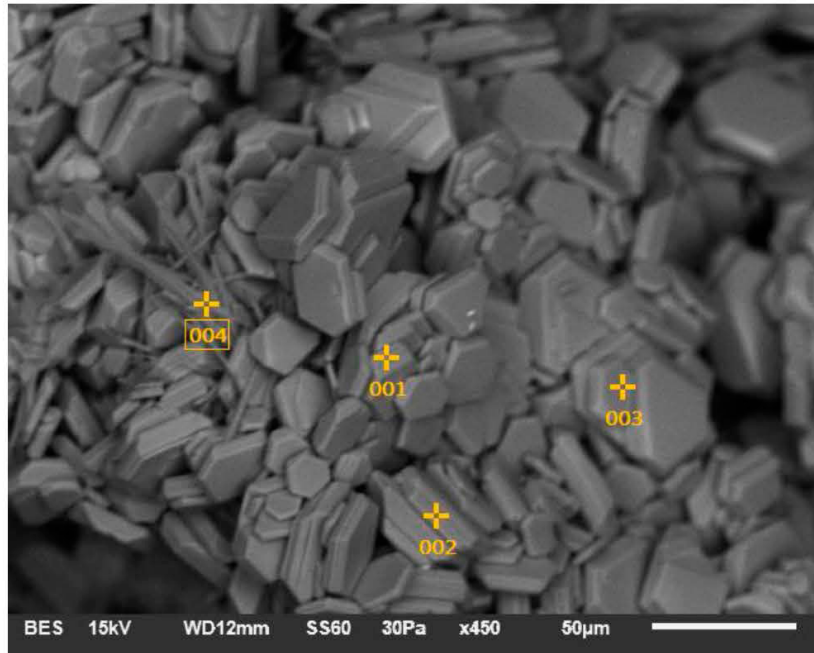


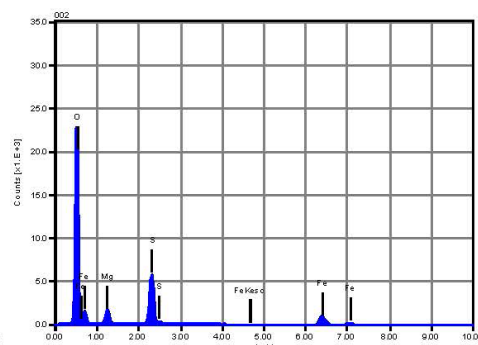
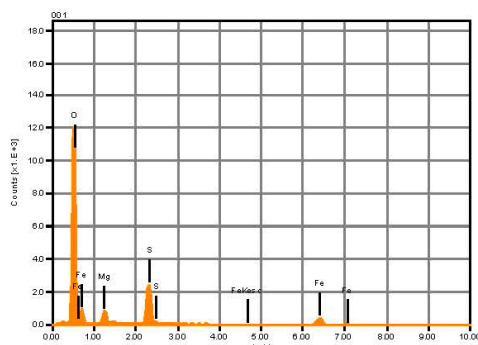
Figura 2. Espectro inicial de difracción de rayos X de la slavíkita realizado en los laboratorios del IGME.

Berta

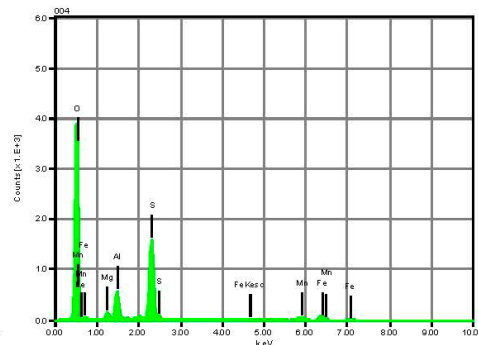
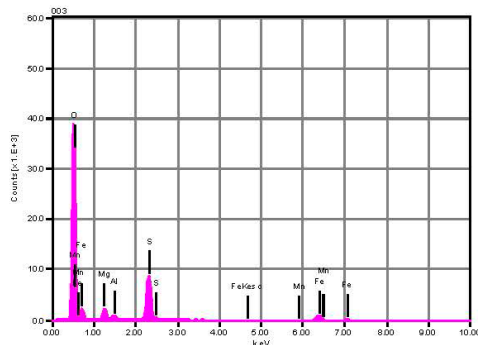
004



Volt : 15.00 kV
 Mag. : x 450
 Date : 2024/03/19
 Pixel : 640 x 480



Acquisition Condition
 Instrument : 6010LA
 Volt : 15.00 kV
 Current : ---
 Process Time : T4
 Live time : 22.63 sec.
 Real Time : 23.85 sec.
 DeadTime : 6.00 %
 Count Rate : 3378.00 CPS



	Fe	O	Mg	Al	S	Mn
001	13.15	66.54	7.87		12.45	
002	14.91	63.30	7.72		14.07	
003	12.02	66.31	6.54	1.69	13.14	0.31
004	6.88	60.78	2.98	7.63	18.08	3.65
Average	11.74	64.23	6.27	4.66	14.43	1.98
Deviation	3.45	2.73	2.28	4.20	2.52	2.36

JEOL EDS System

JEOL

Figura 3. Resultados de los primeros análisis SEM-EDS de la slavíkita (números 1 a 3) realizados en los laboratorios del IGME. El análisis número 4 corresponde con un cristal acicular de pickeringita.

revelarían tan sólo un 3% en peso de Zn sustituyendo al Mg, por lo que se trataría simplemente de un botriógeno zincífero (se requiere al menos un 7,2% de Zn para que pueda ser considerado como zincobotriógeno). Es conveniente recordar la importancia del empleo de una combinación de técnicas analíticas (que definan la estructura y el quimismo de la muestra) para la correcta identificación de una especie mineral, especialmente si forma parte de una serie con términos intermedios o transicionales, como parece que es el caso.

No obstante, con estos precedentes, no es descartable en absoluto que puedan existir auténticos ejemplares de zincobotriógeno en La Gebera.

EL CASO DE LA SLAVÍKITA

En el caso de la slavíkita se disponía asimismo de un antiguo espectro de DRX que coincidía con este mineral, en el que también aparecían las líneas de la pickeringita por posible contaminación de la muestra (figura 2). Sin embargo, los primeros análisis SEM-EDS efectuados arrojaron una cantidad de magnesio excesivamente alta, en torno al 7-8%, frente al 2,8% teórico para la slavíkita (figura 3).

El siguiente paso fue realizar un análisis mediante espectrometría Raman sobre la muestra, que debería despejar nuestras dudas. Muy al contrario, el espectro Raman obtenido sobre los cristales aparentemen-

te puros de slavíkita no coincidían con el espectro de la base de datos de RRUFF (figura 4).

A pesar de que se repitieron varias veces los análisis seleccionando cristales aislados para evitar posible contaminación, el resultado era siempre el mismo.

Así pues, decidimos hacer una nueva sesión de análisis mediante DRX y SEM-EDS en otro laboratorio ("Mineral Analytik"). El resultado de la difracción de rayos X fue bastante contundente (figura 5), coincidiendo plenamente con la slavíkita. Asimismo, el análisis SEM-EDS se acercaba más a la composición teórica, aunque todavía con un ligero exceso de Mg (figura 6-1 y 6-2).

Concluimos que los análisis iniciales SEM-EDS debían estar algo contaminados (tal vez con pickeringita), o bien que los resultados se encontraban afectados por el gran contenido en agua de la muestra, distorsionando las proporciones catiónicas (recordemos que el análisis EDS es semicuantitativo).

Finalmente quedaba por resolver el enigma del espectro Raman. Volviendo a la página web de RRUFF, comprobamos que la muestra de "slavíkita" analizada presentaba un aspecto masivo, terroso, posiblemente formado por varios sulfatos, cuya descripción era "eflorescencias masivas amarillo mostaza". Se indicaba asimismo que "la identificación del mineral aún no ha sido confirmada". La localidad de dicha muestra era "Mandat, Bohemia, República Checa". Consultando

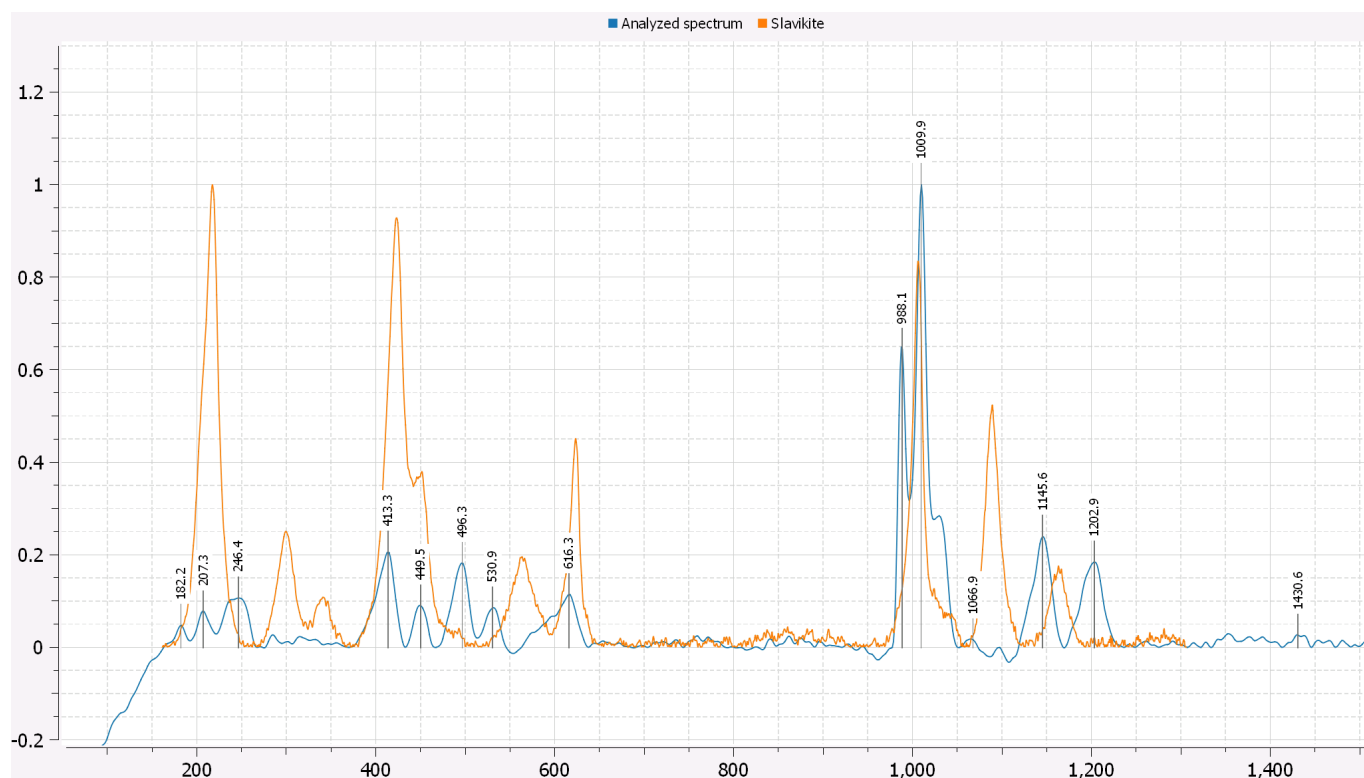


Figura 4. Espectro Raman en la zona de bajas frecuencias de la slavíkita de La Gebera (en color azul) comparado con el espectro Raman de la slavíkita de la base de datos de RRUFF (en naranja).

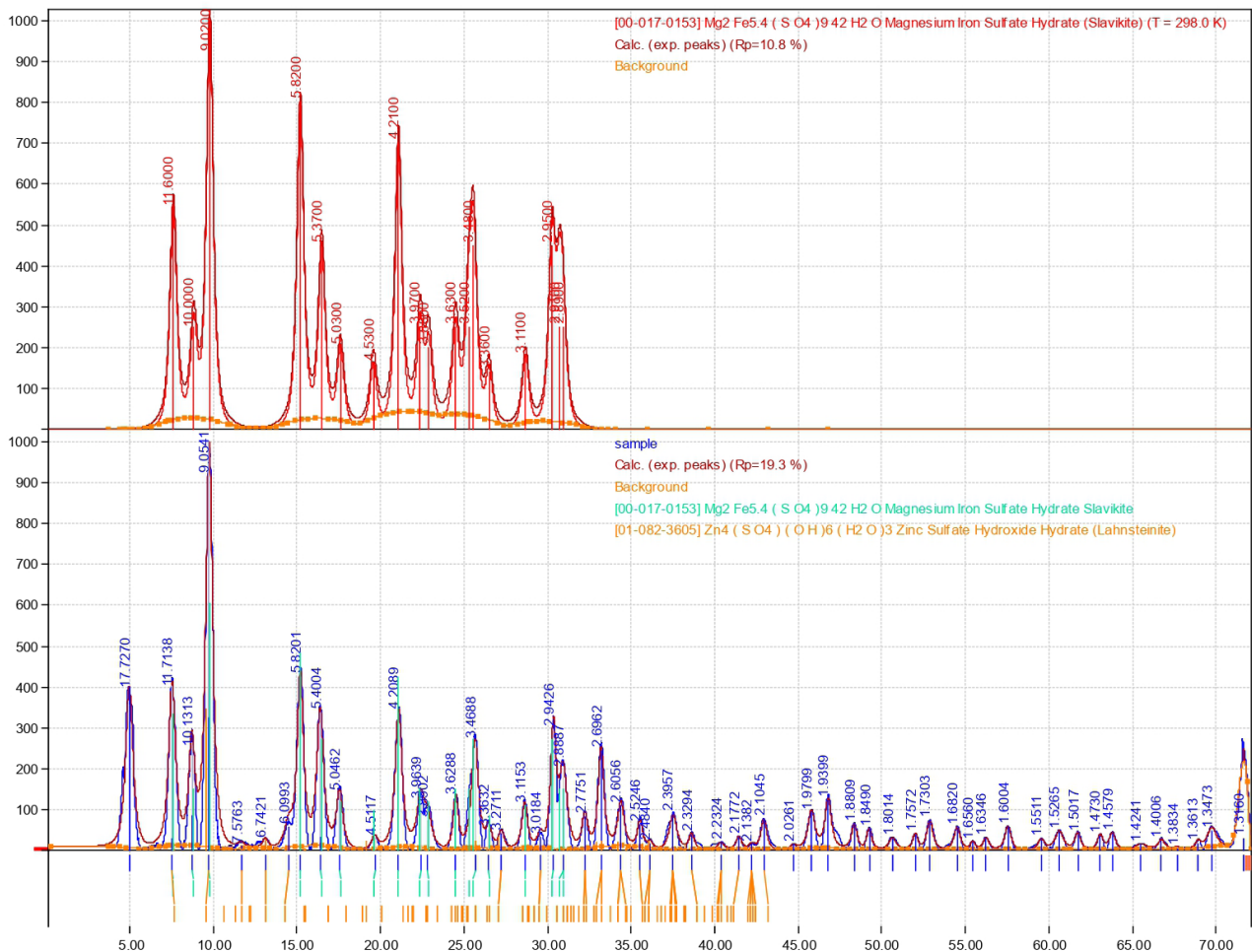


Figura 5. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de slavíkita realizado en los laboratorios de Mineral Analytik.

con la base de datos de mindat.org comprobamos que en dicha localidad no estaba citada la slavíkita.

La conclusión parecía obvia: el espectro de la base de datos de RRUFF no debía corresponder con la slavíkita.

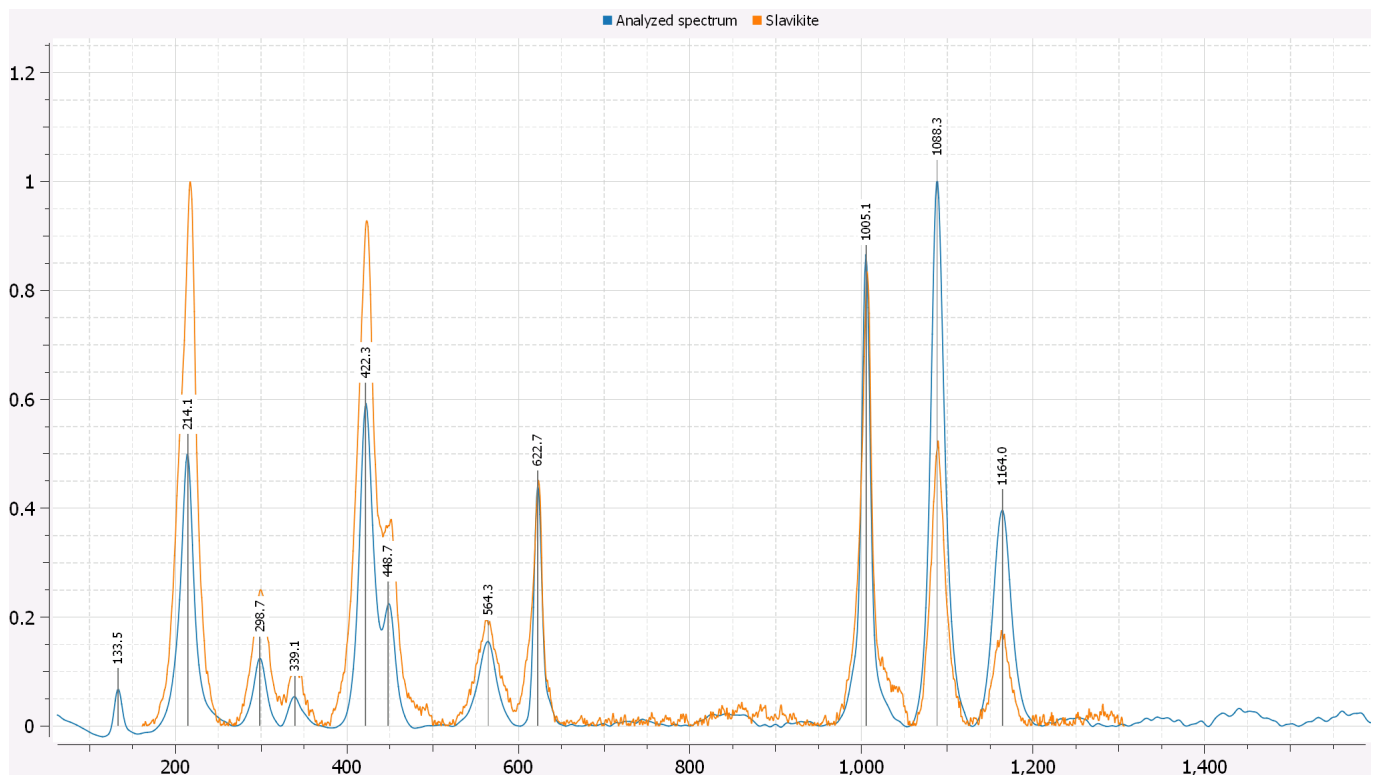
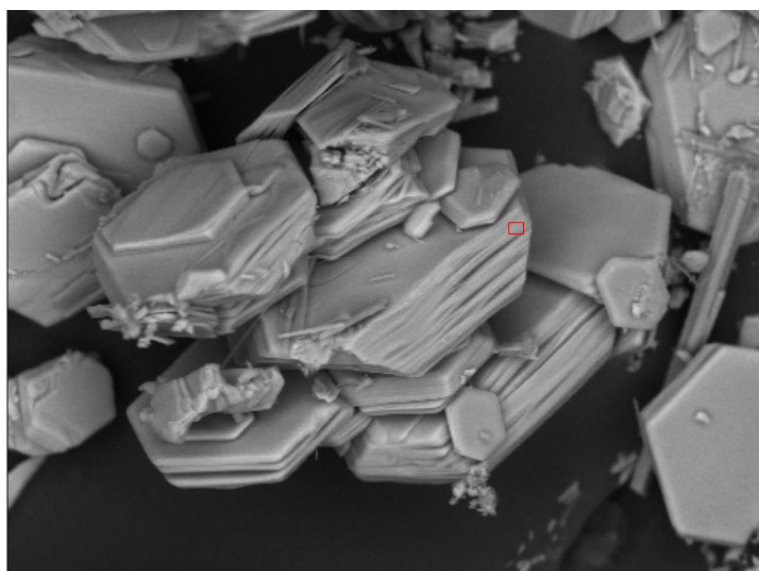


Figura 7. Comparativa del espectro Raman de la "slavíkita" de la base de datos de RRUFF (en color naranja) con el de una amonijarosita de la base de datos del autor (en azul).



Matrix: 512x400
 Data Type: SE1 (ADC)
 Magnification: 450x
 Image Size: 0.2560x0.2000mm
 kV: 20.0
 Tilt: 0

SE1 20μm

C:\EDAX32\GENESIS\GENMAPS.SPC

< Pt. 1 Reduced Raster >

kV:20.0 Tilt:0.00 Tkoff:34.91 Det:SUTW Reso:129.0 Amp.T:6.4

FS : 15347 LSec : 43.2 Prst:None 14-Nov-2023 23:29:38

Counts

14k

12k

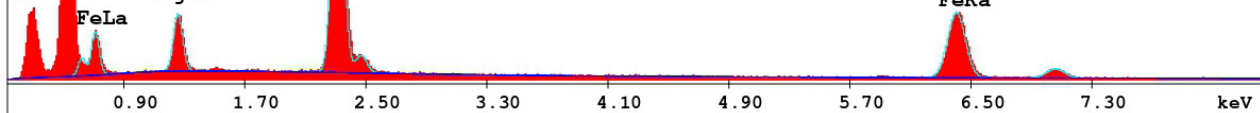
10k

8k

6k

4k

2k



EDAX PhiZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MgK	11.88	18.46	0.0490	1.0715	0.3838	1.0038
S K	43.69	51.48	0.3564	1.0474	0.7771	1.0023
FeK	44.43	30.06	0.4014	0.9229	0.9789	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
MgK	169.77	32.78	1.38	5.18
S K	988.86	33.59	0.50	29.44
FeK	367.84	12.95	0.82	28.41

Figura 6-1 y 6-2. Resultados de los análisis SEM-EDS de la muestra de slavíkita realizados en los laboratorios de Mineral Analytik. Obsérvese que en la tabla de los porcentajes en peso de los elementos detectados no se han incluido el oxígeno ni el hidrógeno.

Pero entonces, ¿a qué mineral correspondía? Observando detenidamente el espectro y los minerales citados en Mindat para dicha localidad, era claro que el espectro correspondía a un sulfato (las bandas en torno a 1000 cm^{-1} corresponden con los modos vibracionales ν_1 del grupo iónico sulfato). Esto limitaba la búsqueda a los 4 sulfatos citados en Mindat para esta localidad: epsomita, halotriquita, pickeringita y natrojarosita.

Tanto por el aspecto exterior de la muestra como por los espectros Raman, quedaban descartados los 3 primeros. Comparando el espectro de la “slavíkita” de RRUFF con el de la natrojarosita la correspondencia era grande, aunque no total. Parecía evidente que se trataba de un mineral del subgrupo de la jarosita. Comparando con todos los espectros de la base de datos de RRUFF y de nuestra propia base de datos, dimos con el mineral cuyo espectro presentaba una coincidencia absoluta: la amoniojarosita (figura 7).

Así pues, el enigma quedaba resuelto.

CONCLUSIONES

La combinación de varias técnicas analíticas, en este caso mediante DRX, SEM-EDS y espectrometría Raman, han sido esenciales para confirmar la presencia de slavíkita en La Gebera (Almería), y pone de manifiesto la importancia de no limitarse a una única técnica (siempre que ello sea posible) para determinar la correcta fase mineral desconocida.

Los ejemplares así confirmados de slavíkita procedentes de La Gebera podemos considerarlos como los que posiblemente sean los mejores para este mineral en el mundo. Consisten en cristales tabulares pseudo-hexagonales de gran perfección, con gran desarrollo del pedión $\{0001\}$, y tamaños que llegan a los 0,5 mm de lado (figuras 8 a 10), en agrupaciones que pueden superar varios centímetros cuadrados tapizando la matriz esquistosa.



Figura 8. Cristales tabulares de slavíkita de hasta 0,1 mm de diámetro. Foto y colección Borja Sainz de Baranda.



Figura 9. Cristales tabulares de slavíkita de hasta 0,1 mm de diámetro. Foto y colección Borja Sainz de Baranda.

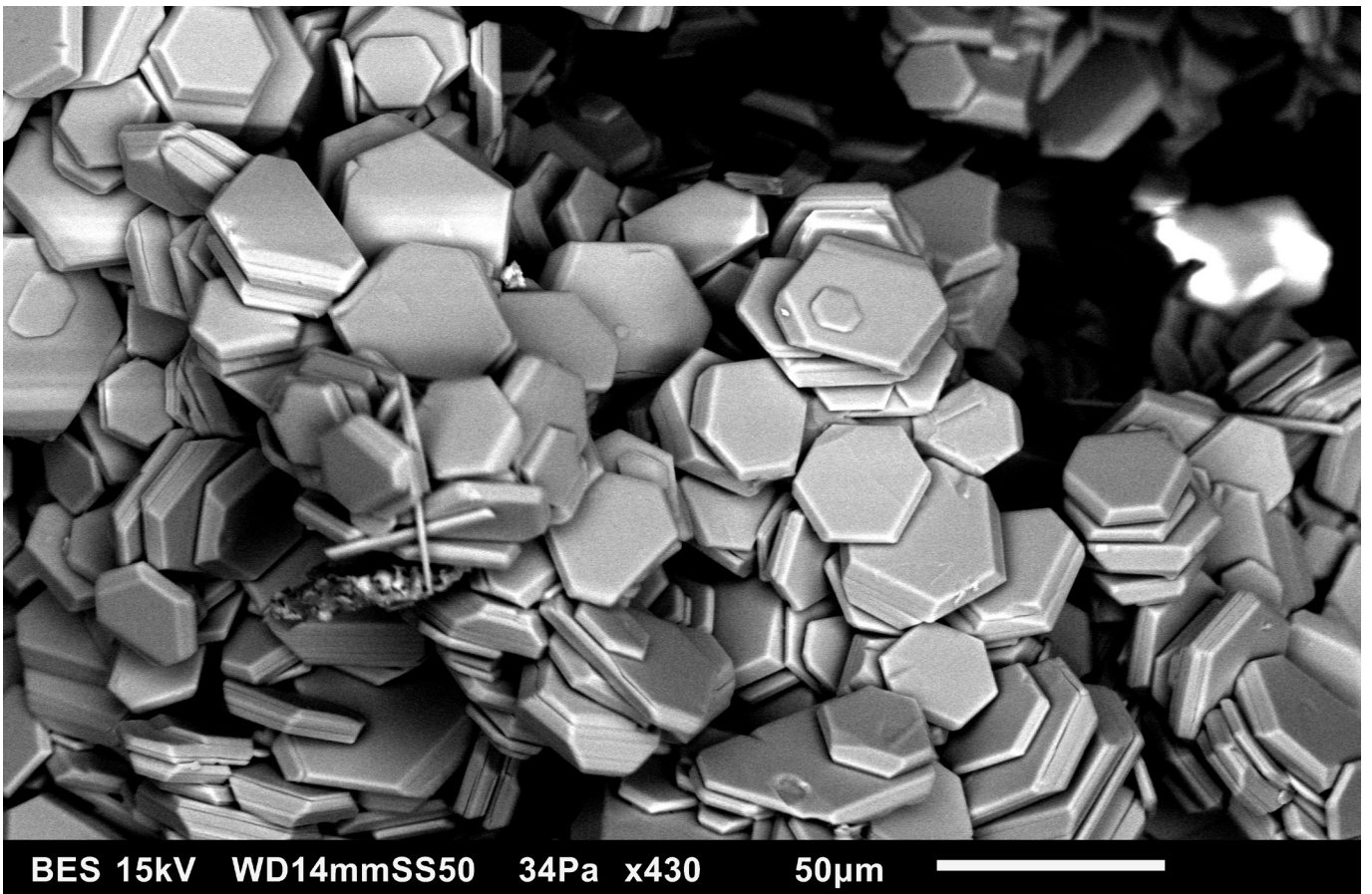


Figura 10. Foto SEM de cristales de slavíkita de perfecto contorno hexagonal. Colección José Ignacio Ramos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, vaya por delante mi agradecimiento a José Ignacio Ramos, que suministró las muestras de sulfatos recogidas por él mismo antes del derrumbe de la galería. Además, facilitó los datos de DRX y SEM-EDS realizados en “Mineral Analytik”, y el gráfico histórico de la figura 1.

También deseo agradecer a Ramón Jiménez los análisis iniciales mediante DRX y SEM-EDS realizados en las instalaciones del IGME (Madrid).

BIBLIOGRAFÍA Y WEBS CONSULTADAS

+ Gordon, S. (1941): Slavikite, butlerite and parabutlerite from Argentina. *Academy of Natural Science of Philadelphia, Notulae Naturae*: 89.

+ Jirkovský, R. and Ulrich, F. (1926): Slavikite, nouveau mineral. *Věstník Státní Geologického Ústavu Československé Republiky*, 2, 348–351.

+ Parafiniuk, J., Bobrzycki, L., Woźniak, K. (2010): Slavikite - Revision of chemical composition and crystal structure. *American Mineralogist*, 95, 11-18.

+ Rost, R. (1941): Die chemische Zusammensetzung des slavikits. *Mitteilungen der Tschechischen Akademie der Wissenschaften*, 1-6.

+ Sainz de Baranda Graf, B., Ramos Mantas, J.I., Pérez-Puig, C. y Jiménez Martínez, R. (2024): Aspectos históricos y mineralógicos de los sulfatos del Cerro de La Gebera, Santa Cruz de Marchena (Almería), y aproximación a su interés patrimonial. *De Re Metallica*, 43, pp. 15-26.

+ Süssé, P. (1975): Structure and crystal chemistry of slavikite, $\text{NaMg}_2\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_6 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 1975, 27-40.

+ <https://rruff.info>

+ <https://www.mindat.org>