

La colección Marqués de la Rivera del Tajuña/Elduayen de la Escuela de Minas de Madrid: los “apatitos de plomo”

Enero 2021

A mediados del siglo XX, el Marqués de Elduayen donó casi 3000 ejemplares minerales de la colección elaborada por su abuelo, Juan Ximénez de Sandoval, Marqués de la Rivera del Tajuña, a la Escuela Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. La colección se encuentra depositada en el actual Museo Histórico- Minero y, hace algún tiempo, tuvimos la oportunidad de estudiarla en cierto detalle, con el objetivo de contribuir a su correcta catalogación y evaluación para el Museo. La colección tiene un indudable interés histórico, al recoger ejemplares de localidades clásicas europeas, y refleja muy bien el estilo de colección de aquellos gabinetes de curiosidades y ciencias naturales de la época: colección sistemática, de interés global no centrado en la estética y de tamaño moderado, ideal para muebles de gabinete.

La colección en sí, desde el punto de vista moderno, tiene pocos ejemplares realmente significativos, aparte del hecho de que pertenecen a localidades de interés histórico o científico. Algunos de los ejemplares más llamativos son los globalmente etiquetados como piromorfita, que recopilamos y analizamos en nuestro estudio. Vamos a ver algunos de estos ejemplares históricos.



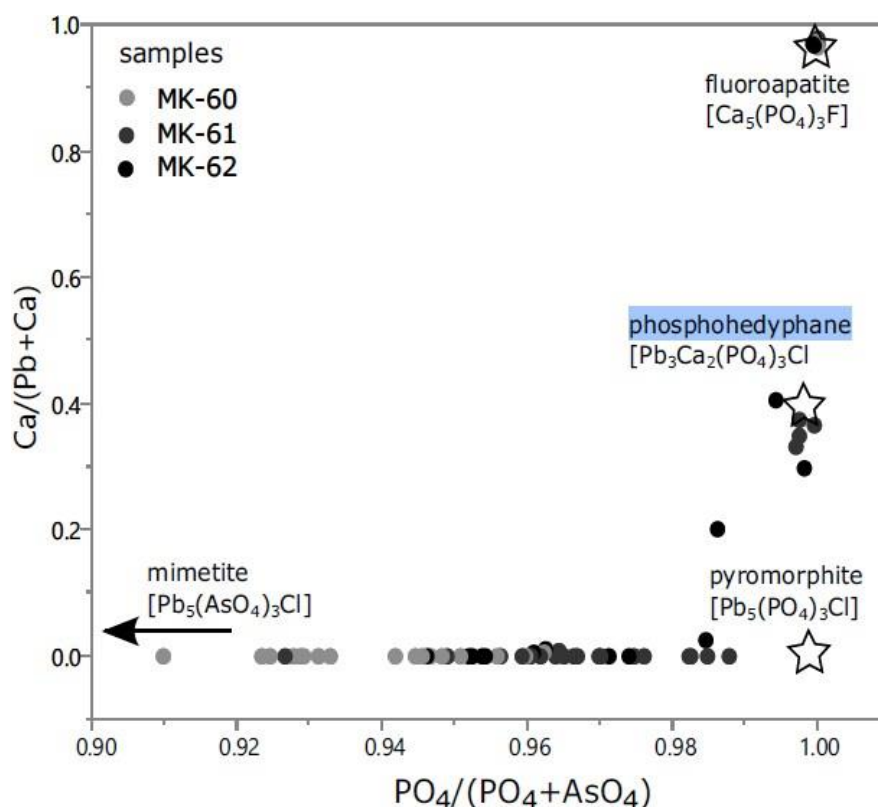
Sala principal del Museo Histórico Minero de la Escuela de Ingenieros de Minas de Madrid. Pocos sitios puede haber más bellos para albergar una colección científica. Se puede visitar por el público y merece la pena.

Generalidades de los apatitos de plomo

Los arseniatos, fosfatos y vanadatos de plomo forman un conjunto de minerales estrechamente relacionados cuya estructura es esencialmente la del Apatito, cuya fórmula general es $Pb_m B_n [XO_4]_p Z_q \cdot xH_2O$, donde B es un metal divalente (normalmente calcio, zinc, cobre o hierro), X es P, As o V y Z es un anión monovalente, normalmente OH^- o Cl^- . Cuando este anión es el cloruro, tenemos los minerales Piromorfita (fosfato), Mimetita (arseniato) y Vanadinita (vanadato), con el plomo como único metal presente. En presencia de calcio, tenemos la Hedifana (arseniato) y la Fosfohedifana (fosfato), no conociéndose un análogo de vanadio.

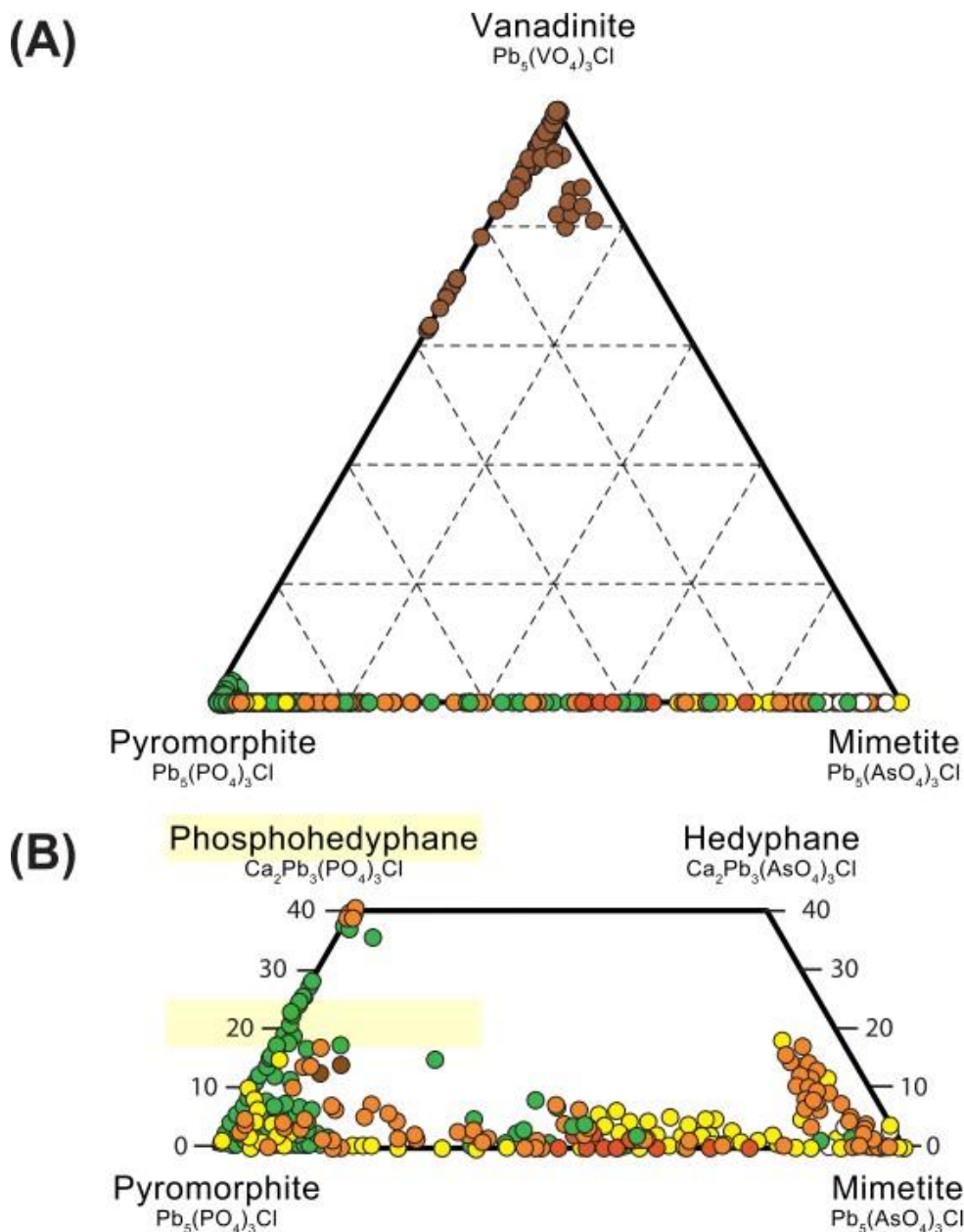
La similitud estructural de estos minerales y el parecido químico entre fósforo, arsénico y vanadio implica que existan varias series isomorfas, además de darse

frecuentemente las soluciones sólidas. Así, tenemos la serie Mimetita-Piromorfita, en la que tiene lugar la sustitución isomorfa del arseniato y el fosfato, así como la serie Mimetita-Vanadinita, en la que hay una sustitución limitada entre arseniato y vanadato (aproximadamente hasta 1:1 Pb:V). Esto es debido a la gran diferencia de tamaño entre el anión vanadato y los aniones fosfato y arseniato. Sin embargo, sí que se pueden observar soluciones sólidas y zonados combinando las tres especies. La sustitución del plomo por calcio no es isomorfa, dando lugar a dos especies diferenciadas, la Hedifana y la Fosfohedifana, en las que la proporción atómica Pb:Ca es 3:2. La Fosfohedifana no ha sido reconocida hasta 2005, siendo denominada antes como una variedad rica en calcio de la Piromorfita. La revisión gradual de las colecciones está mostrando que muchos ejemplares de Piromorfita son realmente Fosfohedifana.



La piromorfita y mimetita forman una serie completa, así como, posiblemente la fosfohedifana y la piromorfita. Sin embargo, no se ha identificado una serie fosfohedifana-apatito. Figura de Keim y Markl, 2017.

La Piromorfita, que recibió este nombre por su comportamiento en el ensayo al soplete sobre carbón, forma cristales de simetría hexagonal, pertenecientes al grupo puntual 6/m. Los hábitos pueden ser muy variados, desde cristales prismáticos con terminaciones pinacoidales o bipiramidales, hasta formaciones reniformes, botroidales, esférulas formadas por crecimientos radiales de cristales, acicular y como recubrimientos y costras terrosas. El color varía desde blanco o incoloro, verde, amarillo, rojizo y hasta el marrón oscuro, si bien son los cristales verdes los más apreciados desde el punto de vista de la mineralogía de ejemplar. La Fosfohedifana, perteneciente al mismo grupo puntual, no es distinguible de visu de la Piromorfita, si bien son más frecuentes los cristales de color blanco.

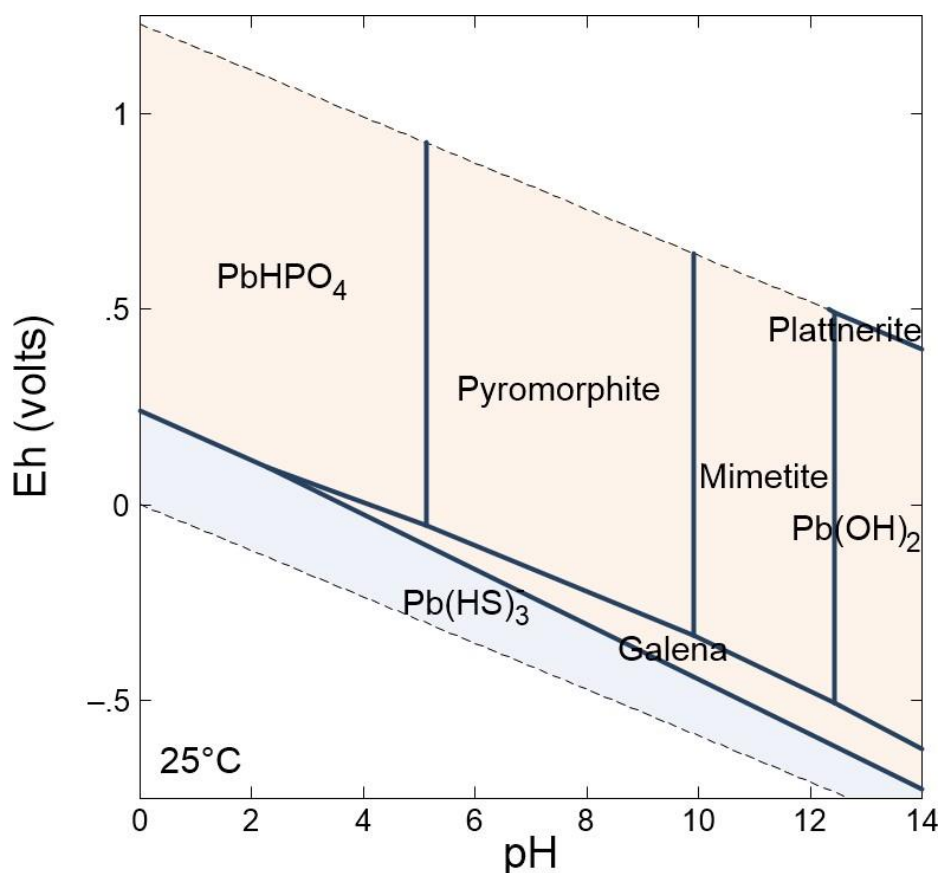


La mimetita y piromorfita forman una serie completa (A). La vanadinita también puede formar series completas piromorfita o mimetita, pero, debido a la variación en el radio del metal, los contenidos en fósforo o arsénico en vanadinita suelen estar más limitados. (B): la fosfohedifana y la hedifana forman soluciones sólidas estables

con piromorfita y mimetita respectivamente. Sin embargo, no se ha observado que fosfohedifana forme una serie con hedifana o con fluor/cloroapatito. Figura de Markl et al., 2014

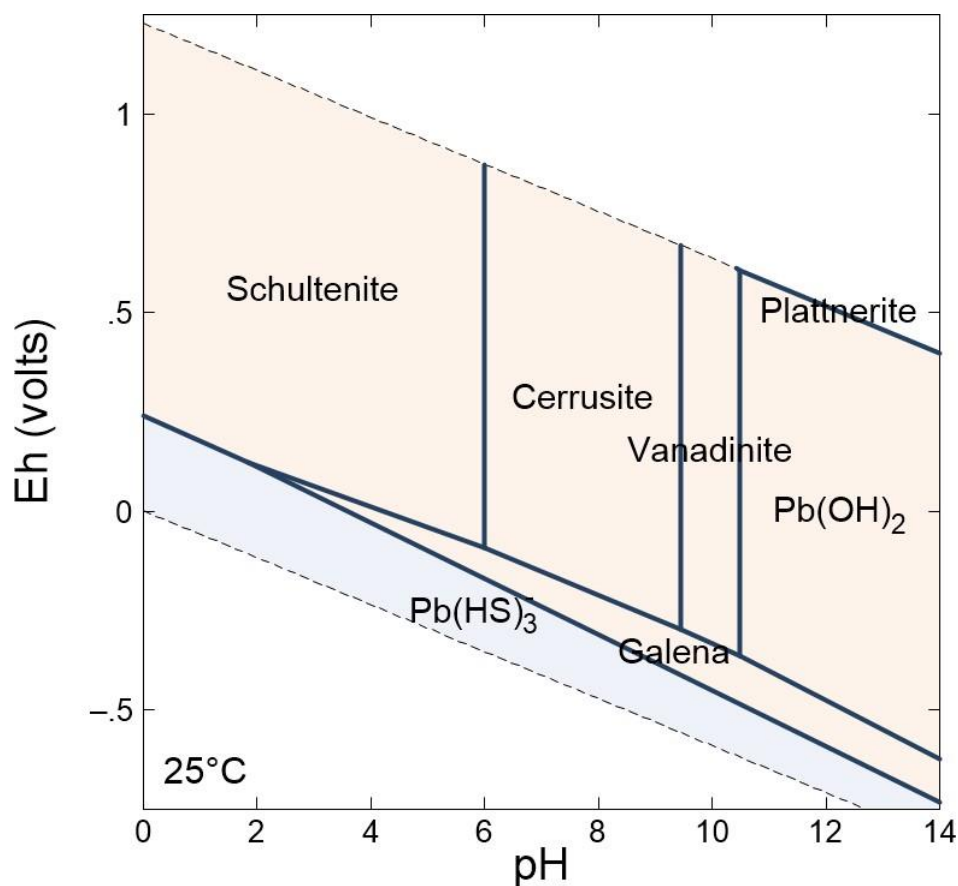
La Mimetita, denominada así por su similitud de visu con la Piromorfita, forma cristales de simetría hexagonal pertenecientes al grupo puntual P63/m. Con hábitos similares a la Piromorfita, usualmente es indistinguible o distinguible con dificultad de ésta última. Antiguamente existía la costumbre de denominar Mimetita a los cristales amarillos y Piromorfita a los verdes, lo cual carece de fundamento.

Estos minerales son típicos de la fase supergénica en yacimientos de plomo. Se forman por oxidación de minerales primarios, principalmente galena, por efecto de aguas superficiales. En la formación de la piromorfita podría estar implicada también la actividad microbiológica. En cualquier caso, la solubilidad de los fosfatos de plomo es extremadamente baja, por lo que la presencia de bajas concentraciones de fosfato o arseniato siempre van a formar preferentemente los “apatitos de plomo”. Para ilustrarlo, he calculado el diagrama de Pourbaix de las especies de plomo, que podéis ver aquí:



La oxidación de la galena libera plomo, que forma minerales secundarios. A concentraciones de 100 a 1000 veces más bajas de arseniato y fosfato que la de plomo

movilizado, los “apatitos de plomo”, piromorfita y mimetita, van a ser los minerales preferentes. Es interesante que, en presencia de fosfato, necesitamos concentraciones de 10 a 100 veces más altas de arsénico que de fósforo para formar mimetita, con dependencia del pH. Es decir, la piromorfita y las fases intermedias piromorfita-mimetita van a ser formas preferentes, formándose la mimetita cuando el arsénico está en gran exceso. En este cálculo no hay vanadio, pero si añadimos vanadato nos damos cuenta que para formar vanadinita, necesitamos que el sistema sea muy pobre en fosfato. Esto explica (entre otras cosas, es un cálculo muy simple) por qué la asociación piromorfita con vanadinita es mucho más rara que piromorfita-mimetita.



Si volvéis al primer gráfico, quizá os preguntéis: “¿y ese PbHPO₄ que aparece en la región de bajo pH y alta oxidación?”. En efecto, los cálculos predicen la formación del compuesto PbHPO₄. Este no está descrito como mineral, pero existe: nosotros lo hemos descubierto como un producto de alteración de la galena en las minas de Hiendelaencina y, paralelamente, se encontró también en la famosa mina Clara. Para formarse, según los cálculos, necesita un ambiente oxidante, un pH moderadamente ácido y ser muy pobre en arsénico y cloro. La mina de Hiendelaencina es un sitio que puede cumplir estas características, por lo

que no es sorprendente que se forme allí si la galena sufre el ataque de agua algo ácida (por ejemplo, por alteración de la escasa pirita que hay) y contiene fosfato (arrastrado por la escorrentía a través del suelo).



Fosfato de plomo. Hiendelaencina (España). Un fosfato de plomo que hemos previsto termodinámicamente, pero aún no descrito, debido a su rareza. Aunque lo hemos identificado, no tenemos suficiente material para su descripción formal (y posiblemente nunca lo tengamos). En las minas de Hiendelaencina también hemos encontrado piromorfita, siendo ésta tanto o más rara que el elusivo PbHPO_4 .

Tras esta introducción sencilla a la mineralogía de los fosfatos de plomo, vamos a ver algunos de los ejemplares etiquetados como piromorfita en la colección Marqués de la Rivera del Tajuña/Elduayen:

Una gran fosfohedifana

Uno de los ejemplares más significativos de la colección era una muestra etiquetada como piromorfita, procedente de la mina de Kautenbach, en Trarbach (Rhineland-Palatinado, Alemania). De este yacimiento son característicos tanto la fosfohedifana como las pseudomorfosis de galena tras piromorfita-fosfohedifana (denominadas plumbeina en etiquetas de ejemplares antiguos).



Cristales centimétricos de fosfohedifana de Kautenbach. El ejemplar muestra un cierto grado de sulfuración, característico en el yacimiento. También se observan pequeños cristales de piromorfita, salpicando la fosfohedifana. Ejemplar 2342 Col. Marqués de la Rivera del Tajuña / Elduayen/Museo Histórico Minero

La fosfohedifana puede identificarse tanto analizando su ratio Ca/Pb como mediante el desplazamiento Raman del fosfato, una de cuyas bandas se correlaciona con el ratio Ca/Pb (datos por publicar).

Una localidad clásica

Esta muestra procede del famoso yacimiento de Freiberg, Erzgebirge, (Sajonia, Alemania). Formada por extraordinarios cristales prismáticos verdes. En análisis indica que es una piromorfita arsenical



Piromorfita arsenical. Ejemplar 2334 Col. Marqués de la Rivera del Tajuña / Elduayen/Museo Histórico Minero

El arsénico de Cornwall

Otra localidad clásica: Cornwall (UK). Aunque estaba etiquetada como piromorfita, y como era de esperar dada la procedencia, se trata de una estupenda mimetita con cristales de hasta 0.5 cm.



Ejemplar 2335. Mimetita de Cornwall (UK). Col. Marqués de la Rivera del Tajuña/
Elduayen/Museo Histórico Minero

El fosfato que vino del frío

Un ejemplar procedente de Berezovskii, Ekaterinburg, Sverdlovsk Oblast (Region de los Urales, Rusia) resultó una de las dos únicas piromorfitas formales en la colección: fosfato tal cual, sin arseniato ni calcio.



Piromorfita de Berezovskii, Rusia. Ejemplar 2338. Col. Marqués de la Rivera del Tajuña / Elduayen/Museo Histórico Minero

Mimetita de la localidad tipo

Un bonito cristal procedente del distrito minero de Johanngeorgenstadt, Erzgebirge (Sajonia, Alemania). Esta localidad clásica en la minería de plata, plomo y uranio, es la localidad tipo de la Mimetita. La muestra consiste en un cristal centimétrico, prismático hexagonal biterminado, mostrando caras bipiramidales, de color amarillo. Aunque estaba etiquetado como piromorfita, es mimetita, tal

como era de esperar por la localidad.



Mimetita. Ejemplar 2333. Col. Marqués de la Rivera del Tajuña / Elduayen/Museo Histórico Minero

Otra localidad clásica alemana

Dos muestras, etiquetadas como Piromorfita, proceden de Hofgrund, en el distrito de Pb-Zn de Schauinsland (Baden-Württemberg, Alemania). Formadas por cristales prismáticos de color verde y esférulas constituidas por agrupaciones radiales de cristales muy finos. El análisis muestra que se trata de piromorfita muy pobre en arsénico.





■ Piromorfita. Especimen 2337. Col. Marqués de la Rivera del Tajuña / Elduayen/Museo Histórico Minero

Referencias

Antao, S. M.; Dhaliwal, I. Lead Apatites: Structural Variations among $Pb_5(BO_4)_3Cl$ with $B = P$ (Pyromorphite), As (Mimetite) and v (Vanadinite). *J. Synchrotron Radiat.* 2018, 25(1), 214–221.

Frost, R. L.; Palmer, S. J. A Raman Spectroscopic Study of the Phosphate Mineral Pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$. *Polyhedron* 2007, 26 (15), 4533–4541. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.004>.

Keim, M. F.; Markl, G. Formation of Galena Pseudomorphs after Pyromorphite. *Neues Jahrb. für Mineral. Abhandlungen* 2017, 194 (3), 209–226. <https://doi.org/10.1127/njma/2017/0058>.

Markl, G.; Marks, M. A. W.; Holzäpfel, J.; Wenzel, T. Major, Minor, and Trace Element Composition of Pyromorphite-Group Minerals as Recorder of Supergene

Weathering Processes from the Schwarzwald Mining District, SW Germany. *Am. Mineral.* 2014, 99 (5–6), 1133–1146. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4789>