

Caracterización de minerales históricos españoles: “calafatita” (alunita) y “almeriita” (natroalunita)

Characterization of historical Spanish minerals: “calafatite” (alunite) and “almeriite” (natroalunite)

Emilio Galán^{1,2}, Adolfo Miras¹ y Olivia Lozano²

1. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola.

Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

C/ Profesor García González, nº 1. 41012 Sevilla.

egalan@us.es, amiras@us.es y olozano2@us.es

2. Museo de Geología de la Universidad de Sevilla. CITIUS.

Avda. Reina Mercedes 4, Sevilla 41012

Recibido: 29-octubre-2015. Aceptado: 1-marzo-2016. Publicado en formato electrónico: 30-marzo-2016.

PALABRAS CLAVE: Calafatita, Almeriita, Alunita, Natroalunita

KEYWORDS: Calafatite, Almeriite, Alunite, Natroalunite

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objeto el estudio detallado de dos ejemplares del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla con gran interés histórico: “calafatita” y “almeriita”, ambos donados e identificados por D. Salvador Calderón y Arana y citados como especies nuevas en su obra *Los Minerales de España* (CALDERÓN, 1910). Posteriormente se descubrió que la calafatita era una alunita y había sido citada casi cien años antes. La almeriita, realmente nueva especie descubierta en España, tuvo que ser reemplazada por natroalunita, al no aparecer su composición química real en la primera descripción que de ella se hizo.

Los ejemplares del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla son los originales utilizados por Calderón a principios del siglo XX por lo que se ha considerado de interés su identificación por técnicas modernas siguiendo una metodología rigurosa, necesaria para la identificación de todas las especies que componen las paragénesis existentes en estos ejemplares. Esta aportación puede servir a su vez de ejemplo metodológico para el estudio de este tipo de materiales de la serie de la alunita, que normalmente aparecen con paragénesis complejas.

ABSTRACT

This paper deals with study of two mineral specimens from the Geology Museum at the University of Seville (<http://direccionciti.us.es/museo/minicio.php>) with a great historical interest, called “calafatite” and “almeriite”. Both minerals were donated and identified by Prof. Salvador Calderón, and cited as new species in his book *Los Minerales de España* (1910). Later calafatite was recognized as alunite, cited in the literature ca. one hundred years before Calderón’s named it. On the other hand, almeriite, really new species discovered by the first time in Spain, was substituted by natroalunite, because Calderón was wrong with the chemical composition printed in his book and one year later this mineral was named as natroalunite.

Because of the two specimens kept at the Geology Museum were the origin of the new names, unfortunately the last non-recognized by the IMA as new mineral, we have considered that they merit a study in-deep with a robust methodology, applying the modern techniques of analysis, to identify the paragenesis present in these samples. The “calafatite” sample is composed of alunite (85%), jarosite (3%), quartz (7%) and amorphous material (~ 5%). The “almeriite” studied is composed of natroalunite (68%), halloysite (16%), gypsum (4%), jarosite (4%), quartz (4%) and some minor (traces) amorphous. On the study can be also used as a guide for the identification of the alunite series minerals and their paragenesis, which are sometimes complex.

1. Introducción

Las especies y variedades mineralógicas descubiertas en España no son muy numerosas, del orden de treinta y una (LA IGLESIA, 2004; VIÑALS *et al.*, 2008; RUIZ CRUZ & SANZ DE GALDEANO,

2009; LOZANO *et al.*, 2012; LA IGLESIA *et al.*, 2014). Inclusive muchas de ellas llevan nombres de localidades o regiones españolas, como es el caso del aragonito o la andalucita, o el de otros minerales menos conocidos o frecuentes como la güejarita, jarosita, jumillita, rodalquilarita o villamininita.

Algunos de los primeros ejemplares de estos minerales que fueron objeto de estudios y que llevaron a su identificación como especies nuevas, proceden de museos. Por citar uno de los casos más interesantes, los aragonitos que fueron estudiados por BOWLES (1782) y HERRGEN (1799) procedían del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. Estos fueron también los ejemplares que estudió WERNER (1788) y que nombró como aragonito, porque los ejemplares eran de Molina de Aragón (Guadalajara). Parece, no obstante, que los primeros aragonitos que llamaron la atención de un científico fueron de Jerez de la Frontera (TORRUBIA, 1754), aunque su descripción no fue divulgada suficientemente y es Bowles quien aparece como su descubridor.

En el caso que nos ocupa, las dos especies objeto de estudio, “calafatita y almeriíta”, proceden del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla, heredados del antiguo Gabinete de Historia Natural, creado por D. Antonio Machado Núñez (1815-1896), primer Catedrático de Mineralogía de esa Universidad. Los ejemplares estudiados fueron donados e identificados por D. Salvador Calderón y Arana (1851-1911), también Catedrático de la Universidad de Sevilla entre 1884 y 1895, y citadas como especies nuevas en su obra *Los Minerales de España* (CALDERÓN, 1910).

La calafatita, encontrada en Benahadux y Gádor (Almería), la nombró Calderón en honor a su descubridor Don Juan Calafat, Conservador del Museo de Historia Natural de Madrid. Se trata de un sulfato aluminico potásico de fórmula: $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 \text{SO}_4 \text{K}_2 \cdot 5 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pero un mineral con esta fórmula ya había sido descrito por BEUDANT en 1824, y se renombró como alunita.

La denominada almeriíta, descubierta en Adra (Almería), fue descrita por Calderón como un sulfato de composición similar a la calafatita, en el que el potasio es reemplazado por sodio. Sin embargo, minerales como la alunita pero ricos en sodio ya se habían citado anteriormente (CROSS, 1891; HURLBUT, 1894), aunque no se había considerado como una especie mineral nueva. En el libro de Calderón, por una errata de imprenta, apareció la denominada “almeriíta” con la composición química de la calafatita, incluida en la página anterior. Lamentable error que privó a este mineral de llamarse “almeriíta”, ya que al año siguiente, SCHALLER (1911), asigna a esta especie sódica el nombre de “natroalunita”, tras la reorganización sistemática del grupo de la alunita. Por tanto, éste es el nombre actualmente aceptado para la “almeriíta” de Calderón.

El presente trabajo tiene por objeto el estudio detallado de dos ejemplares del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla con gran interés histórico, dado que el primero, la “calafatita” fue considerado durante muchos años como especie nueva descubierta en España, y el segundo, la “almeriíta”, realmente nueva especie, descubierta y nombrada en España por primera vez, fue

reemplazada por la natroalunita, porque, como ya se ha indicado, al no aparecer con su composición química real en la primera descripción que de ella se hizo, y a falta de difusión internacional de la obra de Calderón, el Comité de Nomenclatura y Nuevos Minerales de la IMA (*International Mineralogical Association*) no pudo obviamente reconocerla como anterior a la natroalunita.

La caracterización de estos ejemplares se ha realizado mediante una metodología rigurosa con la aplicación de técnicas modernas, similar a la que LA IGLESIA *et al.* (2014) siguió para la identificación de la zaratita. Esta aportación puede servir a su vez de ejemplo metodológico para el estudio de este tipo de materiales de la serie de la alunita, que normalmente aparecen con paragénesis complejas.

2. Alunita y Natroalunita

HENDRICKS (1937) fue el primero que determinó la estructura cristalina de los minerales del grupo de la alunita. Las características cristaloquímicas del grupo han sido revisadas y discutidas a lo largo de los años (BOTINELLY, 1976; KASHKAY, 1976; LENGAUER *et al.*, 1994; KOLITSCH & PRING, 2001; SATO *et al.*, 2009; STOFFREGEN & ALPERS, 1992; STOFFREGEN *et al.*, 2000), porque el grupo de la alunita es un complejo sistema que contiene más de cuarenta especies distintas reconocidas. Inclusive la nomenclatura ha sido también discutida por SCOTT (1987, 2000), NOVÁK *et al.* (1994), JAMBOR (1995, 1999, 2000) y JAMBOR *et al.* (1996), en un intento de consensuar la más apropiada para las distintas especies que componen el grupo. En el trabajo de BAYLISS (2000) se pueden encontrar los nombres de los minerales del grupo de la alunita que ya están desacreditados, obsoletos o que nunca se llegaron a aprobar. Sin embargo posteriormente se han realizado numerosas correcciones y algunas adiciones (BAYLISS *et al.*, 2010).

En el ámbito español, el estudio de minerales del grupo de la alunita no se comienza hasta principios de los años sesenta del siglo pasado, cuando GIRELA (1961) y MARTÍN VIVALDI & LINARES (1962), ponen de manifiesto la existencia de este mineral en los yacimientos de bentonitas de Almería, que eran el objeto de sus trabajos.

Posteriormente, HOYOS & ALÍAS (1962, 1965) realizaron un amplio estudio sobre la mineralogía y la génesis de los yacimientos de alunita del Cerro de San Cristóbal en Mazarrón (Murcia) y de minerales de la zona almeriense de Benahadux. En este último comprobaron que la llamada “calafatita”, era realmente alunita. En estos mismos años, HOYOS (1963) estudió la “almeriíta” encontrada en Adra, y concluyó que era idéntica a la natroalunita. Posteriormente, MARTÍN VIVALDI & LINARES (1968) indican la presencia de alunita en diversos puntos de la Sierra de Gata (Cerro del

Aire, Norte del Pecho de los Cristos, Rambla del Cuervo y Cortijo Colorado).

En los años setenta hay un cierto interés por este mineral como posible fuente de aluminio, gracias a nuevas técnicas de extracción de este elemento a partir de sulfatos, lo que abre nuevas posibilidades industriales para este mineral. CABALLERO *et al.* (1974) revisan los indicios de alunita y bauxita en España, y en ese mismo sentido GALÁN & LÓPEZ AGUAYO (1977) revisan los indicios conocidos y las condiciones de formación. Ese mismo año se descubre además un yacimiento en Riaza (Segovia) sobre pizarras silúricas alteradas (MENÉNDEZ *et al.*, 1977) que es evaluado para su posible explotación.

En relación con los indicios de alunita de Almería, Cartagena y Mazarrón se supone que este mineral es consecuencia de procesos de alteración postvolcánicos, los mismos que produjeron la bentonitización de las rocas volcánicas en condiciones alcalinas y la formación esporádica de caolín y alunita-jarosita en condiciones ácidas a partir de feldespatos tipo sanidina (CABALLERO *et al.*, 1974). Sin embargo GALÁN & LÓPEZ AGUAYO (1977) apuntan que existen en Almería tres tipos de alunitas: a) depósitos asociados a menas de piritita (depósitos supergénicos), b) depósitos formados por la alteración hidrotermal de rocas volcánicas, y c) mineralizaciones en formaciones siderolíticas del Cretácico inferior.

3. Materiales y métodos

Las muestras estudiadas Sto-31 y Sto-32, proceden de las localidades de Adra y Benahadux (Almería), según el inventario del Museo de Geología (GALÁN *et al.*, 2002). De acuerdo con la revisión de GALÁN & LÓPEZ AGUAYO (1977) se trata de materiales aluniticos formados por la alteración hidrotermal de rocas volcánicas ricas en feldespatos.

La muestra Sto-31 está catalogada según el antiguo inventario, que data de principios del Siglo XX, como “almeriita”, procedente de la localidad de Adra (Almería), mientras que, según el mismo inventario, la muestra Sto-32 corresponde a una “calafatita” recogida por el Sr. Calafat en las cercanías de Benahadux (Almería). La muestra Sto-31 es una masa compacta de aspecto pulverulento de color rosado, que se presenta con pátinas de color rojizo y anaranjado en determinadas zonas. La Sto-32 es también una masa similar a la anterior, pero algo más compacta y de tonos ligeramente amarillentos. (Fig. 1)

La caracterización mineralógica y química de las muestras se llevó a cabo por difracción de rayos-X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía

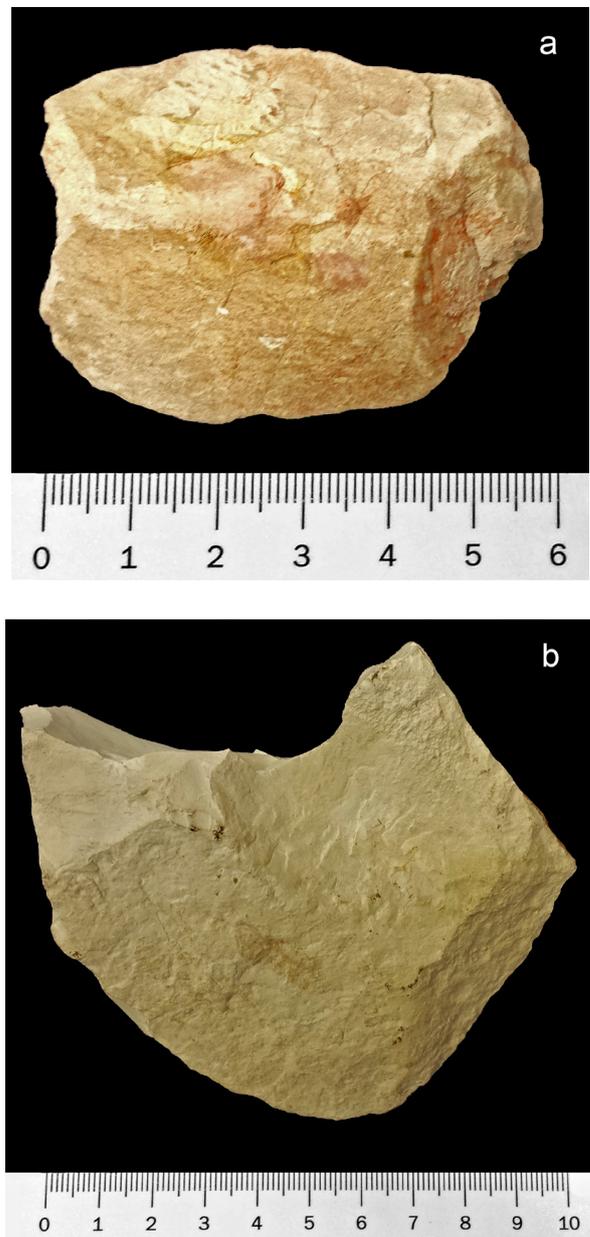


Figura 1. Aspecto de las muestras estudiadas. a) Sto-31 “almeriita” y b) Sto-32 “calafatita”.

— The samples studied. a) Sto-31 “almeriite” and b) Sto-32 “calafatite”.

electrónica de barrido con análisis químico por energías dispersivas de rayos-X (SEM+EDS):

• El análisis por DRX se realizó en un difractómetro de polvo $\theta:\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) con anticátodo de Cu. Las condiciones de medida fueron: 2θ de $10-120^\circ$; paso = 0.015° ; $t = 0.5s$; condiciones del tubo: 40KV y 30mA; rendija de divergencia fija de 0.1° ; giro de 30 rpm y filtro de Ni. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el software DifracPlus EVA 3.1 y para el análisis cuantitativo por DRX se usó el método Rietveld (Programa TOPAZ v. 4.2).

• El análisis térmico diferencial y termogravimétrico simultáneo se realizó en un equipo NETZSCH (mod. STA 409 PC) con un flujo de N_2 de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Aproximadamente, 0.3 g de muestra se calentó en crisol de Al_2O_3 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1000°C , manteniéndose a esta temperatura durante dos horas. Se utilizó alúmina como referencia.

• La composición química global de las muestras se determinó en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X marca Panalytical (mod. AXIOS), con tubo de Rh. Se prepararon pastillas con 12 g de muestra y 3 g de cera previamente homogeneizadas, prensadas a 150 KN durante un minuto. También se utilizó un horno Nabertherm mod. L15/11P320 a 1025°C durante 3 h ($10^\circ/\text{min}$) para la determinación de la pérdida por calcinación.

• En el análisis por espectrometría de IR con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un espectrómetro Nicolet (mod. 510P) en el rango de frecuencias entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ como pastilla prensada de KBr, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} .

• Las observaciones por microscopía electrónica se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido Jeol 6460LV con resolución de hasta 3 nm a 30 KV , equipado con microanálisis (EDS) y detector de Si(Li). Oxford Instruments INCA X-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Todos los equipos utilizados pertenecen al Centro de Investigación, Transferencia e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), excepto el espectrómetro de Infrarrojos que pertenece al servicio de Espectroscopía del ICMS (CSIC-US, Sevilla).

4. Resultados y Discusión

La composición mineralógica de las muestras es bastante diferente y con asociaciones complejas. De acuerdo con el estudio por DRX la denominada “almeriíta” está compuesta mayoritariamente por natroalunita con halloysita, yeso, jarosita y cuarzo como minoritarios. Se trata por tanto de una natroalunita como ya había sido descrita y nombrada por SCHALLER (1911). La muestra de “calafatita” contiene mayoritariamente alunita, con jarosita y cuarzo como componentes menores. Por tanto ambas muestras deben de ser renombradas como *natroalunita* y *alunita*, respectivamente y eliminar los otros nombres ya obsoletos no admitidos actualmente por la IMA.

4.1. Composición química y mineralógica

El análisis por DRX usando el método Rietveld ha permitido un ajuste cuantitativo de las principales fases presentes en las muestras (Tabla I). Según este análisis, en Sto-31 “almeriíta” los constituyentes son: Natroalunita (68%), halloysita (16%), yeso (4%), jarosita

Tabla I. Composición mineralógica deducida por DRX y por Análisis Racional.

— Mineralogical composition deduced by RXD and Rational Analysis.

Fases	DRX		Análisis Racional	
	Sto-31	Sto-32	Sto-31	Sto-32
Alunita		85%		81-88%
Natroalunita	68%		68%	
Jarosita	4%	3%	4%	3%
Halloysita	16%		23%	
Cuarzo	4%	7%	1%	7%
Yeso	4%		4%	
Amorfos	Trazas	5%	Trazas	<5%

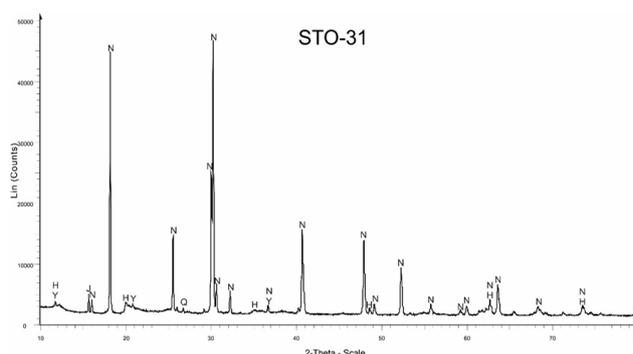


Figura 2. Diagrama DRX de la muestra Sto-31. N: natroalunita; H: halloysita; J: jarosita; Y: yeso; Q: cuarzo.

— XRD pattern of sample Sto-31. N: natroalunita; H: halloysite; J: jarosite; Y: gypsum; Q: quartz.

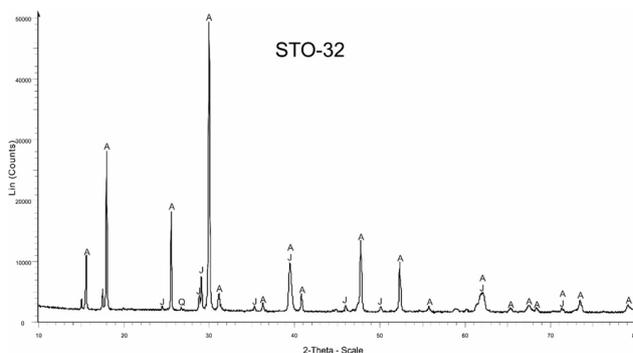


Figura 3. Diagrama DRX de la muestra Sto-32. A: alunita; J: jarosita; Q: cuarzo.

— XRD pattern of sample Sto-32. A: alunite; J: jarosite; Q: quartz.

Tabla II. Análisis químico por FRX de las muestras estudiadas. Datos en (%w).

— XRF chemical analysis of samples studied. Data in (%w).

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.C.	SUMA
Sto-31	11,59	32,66	2,08	0,01	0,43	1,38	5,32	0,23	0,01	0,57	27,23	19,00	100,50
Sto-32	7,14	31,50	1,43	0,00	0,08	0,05	0,79	8,76	0,00	0,05	35,07	15,00	99,87

Tabla III. Composición química teórica de las fases presentes en las muestras estudiadas.

— Theoretical chemical composition for the phases found in the samples studied.

Fases	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O
Alunita ²		36,92				11,37	38,66	13,05
Natroalunita ¹		38,42			7,78		40,22	13,58
Jarosita ^{1,2}			47,83			9,40	31,97	10,80
Halloysita ¹	46,55	39,50						13,96
Cuarzo ^{1,2}	100							
Yeso ¹				32,57			46,50	20,93

¹ Fases presentes en Sto-31² Fases presentes en Sto-32

(4%), cuarzo (4%) y amorfos (trazas) (Fig. 2), mientras que Sto-32 “calafatita” contiene alunita (85%), jarosita (3%), cuarzo (7%) y amorfos (5%) (Fig. 3). El análisis químico de elementos mayoritarios (Tabla II) es bastante congruente con la composición mineralógica deducida por DRX. Si se tiene en cuenta las composiciones teóricas de las fases detectadas por DRX (Tabla III), se puede establecer un reparto o balance químico entre los componentes (Análisis Racional, Tabla I). Para ello, se deben de hacer las siguientes consideraciones:

Como en Sto-32 la única fase que contiene alúmina es alunita, siendo jarosita la única fase con hierro, la alunita constituye el 85% de la muestra y la jarosita está próxima al 3%. Del dato de sílice se deduce un 7% de cuarzo. No obstante es posible que parte de la alúmina y quizás de la sílice puedan ser fases amorfas, por lo que los valores deducidos por este método pueden estar sobreestimados. Si se considera que el porcentaje de jarosita no tiene mucho error relativo y que el contenido en K₂O+Na₂O (9,55%) corresponde a alunita mayoritariamente, esta última fase se ajusta al 81%. Por otra parte, si se ajusta el SO₃ (35,07%) con el mismo criterio, el contenido en alunita sería del 88%. Por consiguiente, el porcentaje de alunita oscila entre el 81 y el 88%, con presencia de amorfos en menos del 5%. Esta composición deducida por análisis racional concuerda con la deducida por DRX. (Tabla I)

En Sto-31 el balance químico es algo más complejo. La natroalunita es la única fase con Na₂O y por tanto según el balance químico de este elemento, su porcentaje será del 68%. El yeso como única fase que contiene CaO se correspondería con un 4%. Igualmente por el porcentaje de hierro se puede deducir un 4% de jarosita. La cantidad

de SO₃ que debe corresponder a los minerales y porcentajes ya deducidos que contienen azufre, natroalunita, jarosita y yeso, sería del 30%, pero sólo se ha encontrado por análisis químico un 27,23% de SO₃. Teniendo en cuenta los datos anteriores, la suma de los porcentajes de natroalunita, jarosita y yeso es de 76%, por lo que las fases restantes (halloysita + cuarzo) no deben superar el 24%. Si se realiza el balance químico de la sílice (11,59%) para halloysita como única fase con SiO₂, se tiene un 24,90%, por lo que lógicamente y ante la presencia en el diagrama de DRX de cuarzo, la halloysita debe estar en un menor porcentaje, probablemente entorno al 23%, de manera que el cuarzo estaría próximo al 1%.

Respecto a la alúmina, si se tiene en cuenta el porcentaje que debe corresponder a natroalunita y se detrae de la alúmina total, queda disponible un 10,45% de Al₂O₃ que adjudicado a halloysita supondría un 26,45%. Como sólo hay un máximo del 23%, el exceso de alúmina en la muestra podría ser explicado por la presencia de Al(OH)₃ amorfo (<2%). En efecto, como se describirá más adelante, se ha detectado mediante SEM+EDS la presencia de Al que podría pertenecer a una fase amorfa. (Fig. 4 c.2)

Comparando los resultados del análisis racional con los deducidos por DRX, se puede concluir que mientras que para la muestra Sto-32 de alunita existe una gran similitud, para la muestra de natroalunita no hay una buena correspondencia. El problema de la falta de acuerdo entre ambas aproximaciones reside en que el método Rietveld no es siempre adecuado para cuantificar minerales de la arcilla, especialmente cuando pueden presentar un cierto grado de desorden estructural, como sucede en este caso para la halloysita (GALÁN & APARICIO, 2015 para más detalle). Es

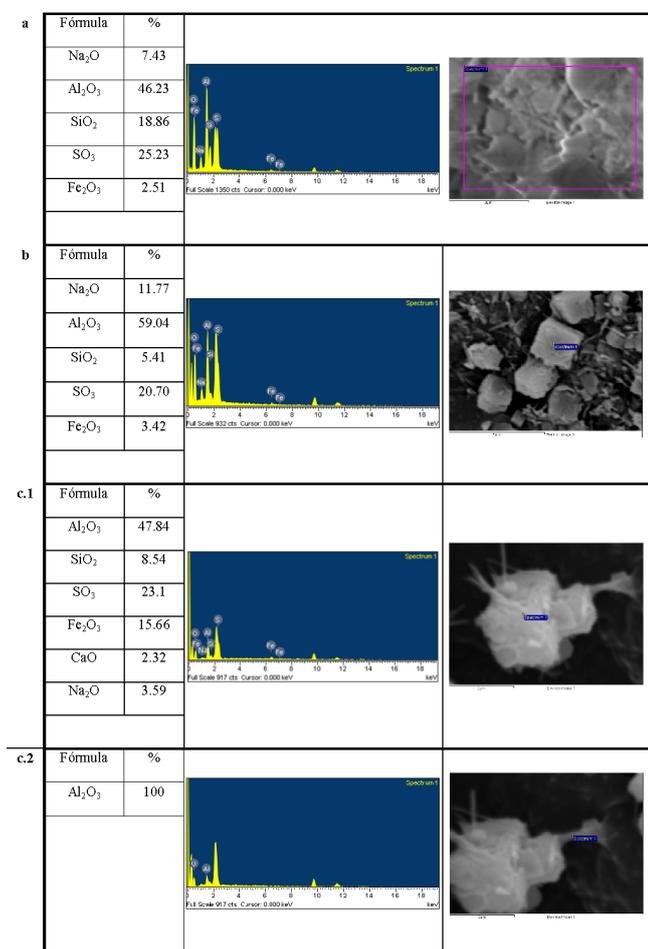


Figura 4. Imágenes de la muestra Sto-31 mediante SEM y análisis químico por EDS. a) Aspecto general de la muestra con presencia de natroalunite, halloysita, jarosita y cuarzo y análisis químico global; b) cristales de morfología pseudocúbica de natroalunite; c.1) cristales pseudocúbicos de natroalunite con cristales tubulares de halloysita y jarosita; c.2) aspecto de cristales de natroalunite y halloysita junto a una fase que sólo contiene aluminio (¿hidróxido de Al amorfo?).

— SEM images of Sto-31 and EDS chemical analysis. a) General aspect and whole chemical analysis of the sample with natroalunite, halloysite, jarosite and quartz; b) pseudocubic crystals of natroalunite; c.1) pseudocubic crystals of natroalunite and tubular crystals of halloysite, and jarosite; c.2) natroalunite and halloysite crystals with an Al-phase (amorphous Al-hydroxide?).

por consiguiente de mayor confianza el análisis cuantitativo deducido del análisis químico que el obtenido por DRX.

La determinación del parámetro c_0 de la alunite en Sto-32 mediante refinamiento Rietveld, permite deducir el porcentaje molar de Na (0.14%) que presenta este mineral (STOFFREGEN & ALPERS, 1992), de acuerdo con la expresión: $X_{Na} = (17,331c_0)/0,635$. La fórmula de esta fase sería: $K_{0,9}Na_{0,1}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Tabla IV. Elementos traza presentes en las muestras estudiadas ($\mu\text{g/g}$).

— Trace elements in the samples studied ($\mu\text{g/g}$).

Traza	Sto-31	Sto32
As	31,1	61,4
Ba	161,5	110,6
Co	7,8	9,4
Cr	30,1	53,7
Cu	152,0	N,D,
Ga	13,2	13,4
Hf	6,0	6,3
La	24,8	20,6
Mo	3,2	4,7
Nb	27,4	12,5
Nd	42,8	20,6
Ni	21,8	6,3
Pb	85,5	206,7
Rb	24,0	57,2
Sc	10,5	11,8
Sm	5,4	4,3
Sr	663,2	708,2
Th	22,1	16,5
Tl	1,1	1,0
V	24,5	51,6
U	6,1	4,4
W	1,7	3,2
Y	18,5	16,9
Yb	1,8	2,0
Zn	107,3	68,4
Zr	49,6	37,0

N.D. no detectado. N.D. not detected

Entre los valores obtenidos en el análisis de elementos traza (Tabla IV) se puede destacar la presencia de Ba, Sr y Pb que pueden estar sustituyendo a K y Na en las estructuras de alunite y natroalunite por el parecido tamaño iónico (GEORGIEVA & VELINOVA, 2012; MANCHADO *et al.*, 2008), también estos elementos están correlacionados a otros asociados con procesos de alteración hidrotermal, mientras que Cr, Nb y Ti se concentran en los procesos meteóricos (DILL *et al.*, 1997). Por otra parte, el Zr es un elemento muy inmóvil bajo condiciones próximas a las atmosféricas por lo que es buen indicador de procesos de meteorización. La alunite parece fijar elementos traza como Ba, Sr y Pb (MANCHADO, 2012), lo mismo ocurre en la natroalunite y por ello los significativos valores en las muestras estudiadas.

4.2. Observaciones y análisis mediante microscopía electrónica (SEM)

Se han efectuado diversos análisis en las muestras estudiadas mediante SEM-EDS (Figs.

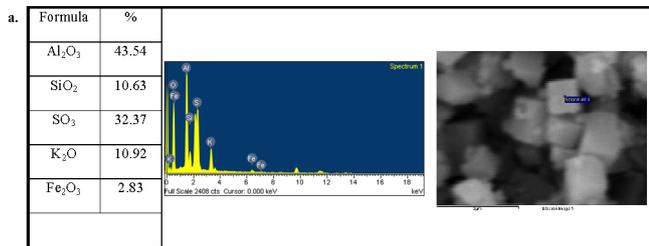


Figura 5. Imagen de la muestra Sto-32 mediante SEM y análisis químico por EDS, mostrando cristales pseudocúbicos de alunite.

— SEM images and EDS chemical analysis of sample Sto-32 showing pseudocubic crystals of alunite.

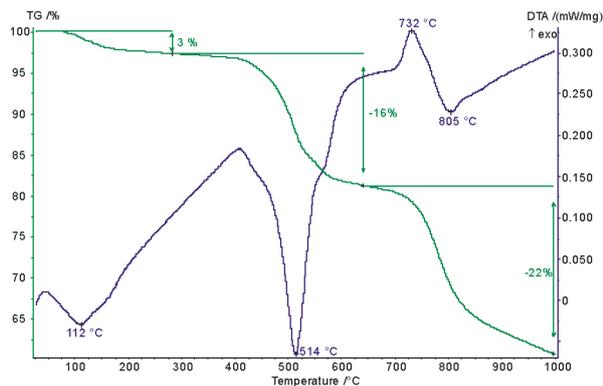


Figura 6. DTA-TG de la muestra Sto-31.
— DTA-TG of sample Sto-31.

4 y 5). Los resultados obtenidos son congruentes con los datos químicos por FRX.

4.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

La curva DTA de la muestra Sto-31 (Fig. 6) manifiesta tres efectos endotérmicos y un pequeño efecto exotérmico. Los endotérmicos aparecen a 112°C, 514°C y 805°C que pueden relacionarse con deshidratación, deshidroxilación y desulfurización de la natroalunite respectivamente (MOHAMMADI & SALARIRAD, 2013). El exotérmico a 732°C, antes del último endotérmico, está relacionado con la cristalización de (γ Al₂O₃). Las pérdidas en peso correspondientes a los endotérmicos fueron 3%, 16% y 22% respectivamente, relacionándose esta última con la pérdida de peso del SO₂, que equivaldría a un 27,58 % de pérdida de SO₃, lo que es totalmente congruente con los datos del análisis químico (Tabla II). El primer efecto endotérmico corresponde a la pérdida de H₂O de la humedad de la muestra y a la presencia de yeso. La deshidroxilación se produce entre 463 y 562°C (Fig. 8). En el endotérmico a 514°C aparecen dos hombros, el de menor temperatura debido a la

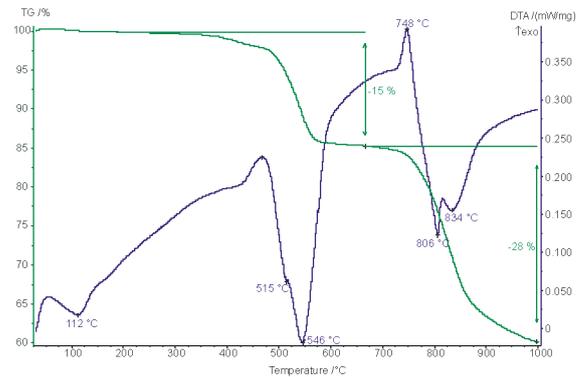


Figura 7. DTA-TG de la muestra Sto-32.
— DTA-TG of sample Sto-32.

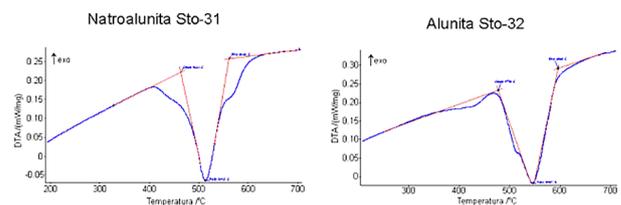


Figura 8. Deshidroxilación de las muestra Sto-31 y Sto-32.
— Dehydroxylation of samples Sto-31 and Sto-32.

deshidroxilación de la jarosita y el de mayor, por la deshidroxilación de la halloysita como se citan en DROUET & NAVROTSKY (2003) y JOUSSEIN, *et al.* (2005) respectivamente.

La curva DTA de la muestra Sto-32 (Fig. 7) es muy parecida a la anterior, salvo que el efecto endotérmico de deshidroxilación aparece a mayor temperatura (546°C). Esto se explicaría por la variación en la temperatura de deshidroxilación en función de la composición química de la alunite (FROST *et al.*, 2006), igual que el efecto exotérmico de la cristalización de γ Al₂O₃ a 748°C.

En el TG sólo se aprecian dos pérdidas en peso de los últimos endotérmicos de 15% y 28% respectivamente. El intervalo de las reacciones de deshidroxilación fue determinado a partir de la curva DTA (Fig. 8) entre 477 y 595°C.

4.4. Análisis por espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

En las bandas de absorción representadas en la zona con mayor número de onda, se localizan las vibraciones de tensión de los enlaces Al-OH-Al de la capa octaédrica de los filosilicatos (en este caso de la halloysita), y vibraciones de los grupos (OH) y de los enlaces S-O de los minerales del grupo de la alunite.

En el caso de la halloysita, son características las bandas situadas a 3695, 3623 y 3453 cm⁻¹

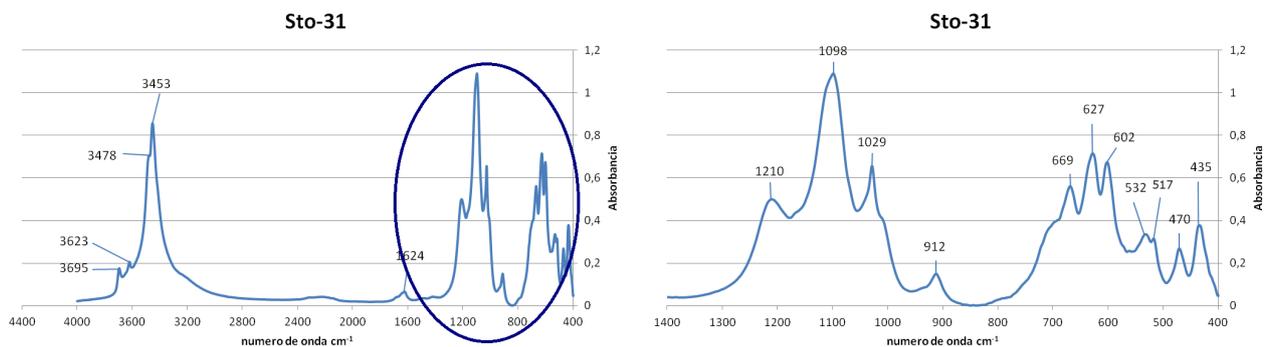


Figura 9. Análisis por FTIR de la muestra Sto-31.
— Analysis by FTIR of sample Sto-31.

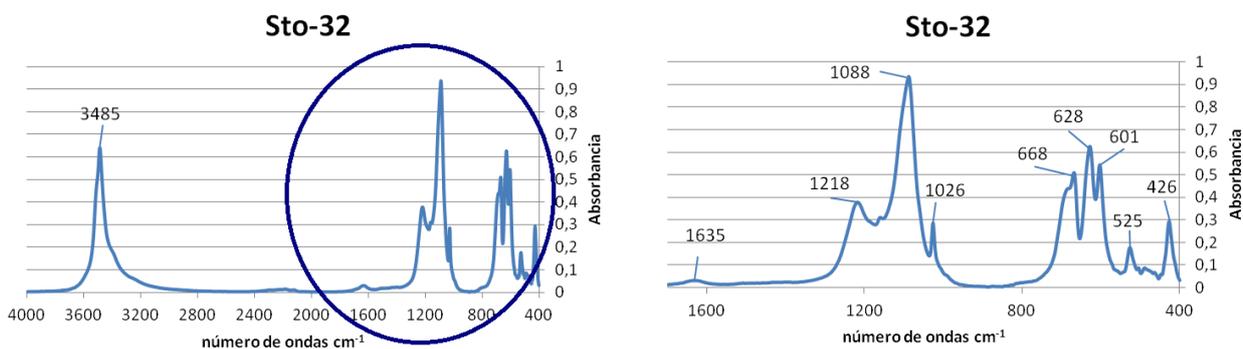


Figura 10.-Análisis por FTIR de la muestra Sto-32.
— Analysis by FTIR of sample Sto-32.

Tabla V. Posición de las bandas de vibración en cm^{-1} observadas en Sto-31 y Sto-32 y datos de varios autores. Na: natroalunita, K: alunita.

— IR bands observed in Sto-31 y Sto-32 and data from other authors. Na: natroalunite, K: alunite.

SERNA <i>et al.</i> , 1986		BISHOP & MURAD, 2005		MURPHY <i>et al.</i> , 2009		Sto-31	Sto-32
Na	K	Na	K	Na	K	Na	K
		1637	1637	1639	1642	1624	1635
1225	1225	1222	1225	1223	1231	1210	1218
1170	1165	1150	1160				
1100	1085	1100	1083	1096	1083	1098	1088
1030	1030	1025	1028	1029	1026	1029	1026
670	685	666	668	667	670	669	668
60	630	628	622	629	624	627	628
600	602	597	594	596	595	602	601
535	528	512	518	513	520	532	525
485	492	488	500	490			
440	430	435	422	438	426	435	426

(Fig. 9) correspondientes a los enlaces Al-OH, y a las de 1029, 912 y 470 cm^{-1} debidas a la tensión SiO y a la torsión de enlaces OH- y Si-O respectivamente (ROZYNEK *et al.*, 2013). Todas estas bandas aparecen exclusivamente en Sto-31. Las bandas características de tensión de los enlaces Si-O de halloysita a 1112 y 1088 cm^{-1} coinciden con las bandas de tensión de los enlaces S-O en la natroalunita. (Fig. 9)

El resto de bandas observadas se corresponden exclusivamente a natroalunita y alunite (Figs. 9 y 10 respectivamente), ya que los porcentajes de jarosita en ambas muestras son tan pequeños que no se identifican en los espectros de IR.

Natroalunita y alunite presentan prácticamente las mismas bandas de vibración, con pequeñas diferencias respecto a los valores encontrados en la bibliografía (POWERS *et al.*, 1975; BAROM & PALMER, 1996; DROUET & NAVROTSKY, 2003; DROUET *et al.*, 2004; BISHOP & MURAD, 2005; MANCHADO, 2012). Por otra parte, las diferencias existentes entre los espectros de natroalunita y alunite en las bandas por encima de 1200 cm^{-1} están de acuerdo con MURPHY, 2009 (Tabla V). Las diferencias en las vibraciones δOH y νOH entre natroalunita y alunite que se destacan según BISHOP & MURAD (2005) no han podido ser detectadas en este caso.

En la zona central del espectro se pueden observar las bandas de torsión de los enlaces H-O-H a 1624 cm^{-1} (Sto-31) y 1635 cm^{-1} (Sto-32), indicativas de la presencia de agua absorbida en la estructura de los sulfatos. Los dobletes situados cerca de 1100-1220 cm^{-1} en las dos muestras corresponden a las vibraciones de tensión de enlaces S-O. Esto mismo ocurre con la banda a 1026 cm^{-1} en Sto-32.

En la región cercana a 630 y 670 cm^{-1} se observan bien las vibraciones de tensión de los enlaces S-O en los minerales del grupo de la alunite. La banda situada cerca de 430 cm^{-1} se interpreta como la vibración de torsión de enlaces S-O.

5. Conclusiones

Los minerales descritos como “almeriita” (Sto-31) y “calafatita” (Sto-32) en el libro *Los Minerales de España* (1910) de Salvador Calderón y Arana han sido caracterizados mediante técnicas modernas como natroalunita y alunite respectivamente. Estos minerales poseen un importante papel histórico en el descubrimiento de estas fases. Se han determinado y cuantificado de forma precisa las paragénesis de ambas muestras y también se ha puesto de manifiesto la complejidad de los materiales estudiados para su completa caracterización, lo que hace que con frecuencia sólo se identifiquen los componentes mayoritarios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dra. Patricia Aparicio (Universidad de Sevilla) su ayuda en la cuantificación por DRX, método Rietveld. La versión final de este trabajo ha mejorado sustancialmente gracias a los comentarios e indicaciones dadas por los revisores y el editor de la Revista.

BIBLIOGRAFÍA

- BAROM, D. & PALMER, C.D. 1996. Solubility of jarosite at 4–35° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 185-195.
- BAYLISS, P. 2000. *Glossary of Obsolete Mineral Names*. 235 págs. Mineralogical Record Inc. Tucson, Arizona, USA.
- BAYLISS, P., KOLITSCH, U., NICKEL, E.H. & PRING, A. 2010. Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine*, **74**: 919-927.
- BEUDANT, F. 1824. *Traité Élémentaire de Minéralogie*. Chez Verdière, Libraire, pp. 449-450. Paris.
- BISHOP, J.L. & MURAD, E. 2005. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite natroalunite solid solutions. *American Mineralogist*, **90**: 1100-1107.
- BOTINELLY, T. 1976. A review of the minerals of the alunite-jarosite, beudantite, and plumbogummite groups. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*, **4**: 213-216.
- BOWLES, A. 1782. *Introducción a la Historia Natural y a la Geografía de España*. 576 págs. Imprenta Real. Madrid.
- CABALLERO, A., MENÉNDEZ DEL VALLE, F. & MARTÍN, J.L. 1974. Yacimientos españoles de bauxitas y alunites. *Boletín Geológico y Minero*, **85**(1): 32-42.
- CALDERÓN, S. 1910. *Los Minerales de España*. Tomo II, 571 págs. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas, Madrid.
- CROSS, W. 1891. On alunite and diasporite from the Rosita Hills, Colorado. *American Journal of Science*, 3d ser., **41**: 466-475.
- DILL, H.G., BOSSE, H.R., HENNING, K.H., FRICKE, A. & AHRENDT, H. 1997. Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru. *Mineralium Deposita*, **32**: 149-163.
- DROUET, C. & NAVROTSKY, A. 2003. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(11): 2063-2076.
- DROUET, C., PASS, K.L., BARON, D., DRAUCKER, S. & NAVROTSKY, A. 2004. Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(10): 2197-2205.
- FROST, R., WAIN, D., WILLS, R.A., MUSUMECI, A. & MARTENS, W. 2006. A Thermogravimetric study of the alunites of sodium, potassium and ammonium. *Thermochimica Acta*, **443**: 56-61.
- GALÁN, E. & APARICIO, P. 2015. Methodology for the identification and characterization of magnesian clays. In: M. POZO & E. GALÁN, Eds. *Magnesian*

- clays. *Characterization, Origin and Applications*. págs. 63-121. AIPEA Educational Series. Bari, Italia.
- GALÁN, E. & LÓPEZ AGUAYO, F. 1977. Occurrences of alunite in Spain. *Proc. 8th. International Kaolin Symposium and Meeting on Alunite*, A-1: 1-4. Rome.
- GALÁN, E., MAYORAL, E. & GALÁN, P. 2002. *Inventario Actualizado del Museo de Geología. Universidad de Sevilla*. 578 págs. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Sevilla.
- GEORGIEVA, S. & VELINOVA, N. 2012. Alunite from the advanced argillic alterations in the Chelopech high-sulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria: Chemistry, morphology and genetic significance. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, **49**: 17-31.
- GIRELA, F. 1961. *Estudio del yacimiento de haloisita del Monte Maazza (Marruecos), con una contribución a la técnica de A. T. D. y análisis mineralógico cuantitativo de arcillas*. Tesis Doctoral Universidad de Granada (Inédita).
- HENDRICKS, S.B. 1937. The crystal structure of alunite and the jarosites. *American Mineralogist*, **22**: 773-784.
- HERRGEN, C. 1799. Aragonito. *Anales de Historia Natural*, **1**: 257-259.
- HOYOS, A. 1963. The identity of almeriite with natroalunite. *Mineralogical Magazine*, **33**: 353-357.
- HOYOS, A. & ALIAS, L. 1962. Mineralogía y génesis del yacimiento de alunite del Cerro de San Cristóbal, Mazarrón (Murcia). *Notas y comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España*, **80**: 109-120.
- 1965. Mineralogía y génesis del yacimiento de alunite del Cerro de San Cristóbal, Mazarrón (Murcia). *Notas y comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España*, **80**: 109-122.
- HURLBUT, E.B. 1894. On alunite, from Red Mountain, Ouray County, Colorado. *American Journal of Science*, ser. 3, **48**: 130-131.
- JAMBOR, J.L. 1995. Alunite-jarosite. *American Mineralogist*, **80**: 633-634.
- 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist*, **37**: 1323-1341.
- 2000. Nomenclature of the alunite supergroup: reply. *The Canadian Mineralogist*, **38**: 1298-1303.
- JAMBOR, J.L., OWENS, D.R., GRICE, J.D. & FEINGLOS, M.N. 1996. Gallobeudantite, $\text{PbGa}_3[(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)]_2(\text{OH})_6$, a new mineral species from Tsumeb, Namibia and associated new gallium analogues of the alunite-jarosite family. *The Canadian Mineralogist*, **34**: 1305-1315.
- JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., THENG, B., RIGHI, D. & DELVAUX, B. 2005. Halloysite clay minerals—a Review. *Clay Minerals*, **40**: 383-426.
- KASHKAY, CH.M. 1976. Crystallochemical and thermodynamic aspects of the relationships among minerals of the alunite group and their structural analogues. *Geokhimiya, Mineralogiya i Petrologiya*, **5**: 84-92.
- KOLITSCH, U. & PRING, A. 2001. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **96**: 67-78.
- LA IGLESIA, A. 2004. Desde andalucita a zincosita: un recorrido por los minerales descubiertos en España. *Estudios Geológicos*, **60**: 3-10.
- LA IGLESIA, A., GARCÍA-GUINEA, J. & GONZÁLEZ DEL TÁNAGO, J. 2014. La zaratita de Cabo Ortegal (A Coruña): historia de su descubrimiento y caracterización actual. *Estudios Geológicos*, **70**(1): 1-13.
- LENGAUER, C.L., GIESTER, G. & IRRAN, E. 1994. $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: synthesis, characterization, powder diffraction data, and structure refinement by the Rietveld technique and a compilation of alunite-type compounds. *Power Diffraction*, **9**: 265-271.
- MANCHADO, E. 2012. *Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora). Mineralogía, Génesis y Propiedades*. 526 págs. Tesis Doctoral. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, Salamanca. (Inédita).
- MANCHADO, E., SUÁREZ, M. & GARCÍA-ROMERO, E. 2008. Minerales del Grupo de la Alunite en el yacimiento de caolinita de Tamame de Sayago (Zamora). *Macla*, **9**: 151-152.
- MARTÍN VIVALDI, J.L. & LINARES, J. 1968. Las bentonitas de Cabo de Gata I. *Boletín Geológico y Minero*, **79**: 513-23.
- 1962. A random intergrowth of sepiolite and attapulgite. *Clays and Clay Minerals*, **9**: 592-602.
- MENÉNDEZ, F., LÓPEZ-AGUAYO, F. & LA IGLESIA, A. 1977. La Alunite de Riaza (Segovia, España). *Mineralogía y Génesis. Proc. 8th. International Kaolin Symposium and Meeting on Alunite*, A-5: 1-10.
- MOHAMMADI, M. & SALARIRAD, M.M. 2013. Dehydroxylation kinetics of alunite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**: 7333-7340.
- MURPHY, P.J. 2009. Raman and IR spectroscopic studies of alunite-supergroup compounds containing al, Cr^{3+} , Fe^{3+} and V^{3+} at the b site. *The Canadian Mineralogist*, **47**: 663-681.
- NOVÁK, F., JANSÁ, J. & PRACHAR, I. 1994. Classification and nomenclature of alunite-jarosite and related mineral groups. *Vestník Českého Geologického Ústavu*, **69**: 51-57.
- POWERS, D.A., ROSSMAN, G.R., SCHUGAR, H.J. & GRAY, H.B. 1975. Magnetic behavior and infrared spectra of jarosite, basic iron sulfate and their chromate analogs. *Journal of Solid State Chemistry*, **13**: 1-13.
- ROZYNEK, Z., ZACHER, T., JANEK, M., ČAPLOVIČOVÁ, M. & FOSSUM, J.O. 2013. Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science*, **1**(9): 77-78.
- RUIZ CRUZ, M.D. & SANZ DE GALDEANO, C. 2009. Suhailite, a new ammonium trioctahedral mica. *American Mineralogist*, **94**: 210-221.
- SATO, E., NAKAI, I., MIYAWAKI, R. & MATSUBARA, S. 2009. Crystal structures of alunite family minerals: beaverite, corkite, alunite, natroalunite, jarosite, svanbergite, and woodhouseite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **185**: 313-322.
- SCHALLER, W.T. 1911. The alunite-beudantite group. *American Journal of Science*, ser. S4, **32**: 359-364.
- SCOTT, K.M. 1987. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist*, **72**: 178-187.

- 2000. Nomenclature of the alunite supergroup: discussion. *The Canadian Mineralogist*, **38**: 1295-1297.
- SERNA, C.J., PARADA, C. & GARCÍA RAMOS, J.V. 1986. Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds. *Spectrochimica Acta*, **42**(6): 29-734.
- STOFFREGEN, R.E. & ALPERS, C.N. 1992. Observations on the unit-cell dimensions, H₂O contents, and δD values of natural and synthetic alunite. *American Mineralogist*, **77**: 1092-1098.
- STOFFREGEN, R.E., ALPERS, C.N. & JAMBOR, J.L. 2000. Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochemistry. In: C.N. ALPERS, J.L. JAMBOR & D.K. NORDSTROM, Eds. *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **40**: 453-479.
- TORRUBIA, J. 1754. *Aparato para la Historia Natural Española*, II. 204 págs. Imprenta de los herederos de D. Agustín Gordejuela. Madrid.
- VIÑALS, J., JAMBOR, J.L., RAUDSEPP, M., ROBERTS, C., GRICE, D., KOLINOS, M. & WISE, S. 2008. Barahonaite – (Al) and Barahonaite – (Fe), new Ca-Cu arsenate mineral species, from Murcia province, Southeastern Sapin, and Gold Hill, Utah. *The Canadian Mineralogist*, **46**: 205-217.
- WERNER, A.G. 1788. Geschichte, Charakteristik, und kurze chemische Untersuchung des Apatits. IV. Kurze Nachricht von den sogenannten arragonischen Apatiten. *Bergmannisches Journal*, **1**: 76-96.

