

# Descubrimiento de un nuevo sulfuro en el volcán de Colima (México): La colimaíta, $K_3VS_4$

*Ostrooumov Mikhail<sup>1</sup>, Taran Yuri<sup>2</sup>, Reyes Gasga José<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Departamento de Geología y Mineralogía, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH; <sup>2</sup> Instituto de Geofísica, UNAM; <sup>3</sup> Instituto de Física, UNAM

## RESUMEN

La colimaíta,  $K_3VS_4$ , es un nuevo mineral recientemente descubierto en las fumarolas del cráter del volcán de Colima, México. La colimaíta es el análogo natural del  $K_3VS_4$  sintético y se encontró entre los sublimados de gases volcánicos en paragénesis con cristobalita, arcanita, tenardita y oro nativo. Es un mineral de color verde amarillento, con lustre no metálico, que forma cristales aciculares de hasta 50  $\mu\text{m}$  de largo y 20  $\mu\text{m}$  de ancho los cuales están agrupados en los agregados semejantes a los "erizos". A partir de análisis por microsonda electrónica se obtuvo la composición  $S=43.29\%$ ,  $K=39.36\%$ ,  $V=17.41\%$ ,  $Na=0.43\%$ , con una suma de 100.49% en peso, como la media de seis mediciones previamente probadas como libres de valores discordantes. La fórmula cristaloquímica, calculada con base en ocho átomos, es la siguiente:  $(K_{2.95}Na_{0.06})\Sigma_{3.01}V_{1.03}S_{3.97}$ , y la fórmula idealizada es  $K_3VS_4$ . Datos de Difracción Electrónica de Área Selecta (DEAS) y de difracción de rayos X (Cu  $K\alpha$ ) indicaron que la colimaíta pertenece al sistema ortorrómbico (grupo espacial  $Pnma$ ) con los siguientes parámetros de la celda elemental:  $a=9.139$  (5) Å,  $b=10.625$  (7) Å,  $c=9.135$  (3) Å,  $V=887.03$  (9) Å<sup>3</sup> y  $Z=4$ . Las cinco líneas más intensas de difracción de rayos X [ $d$  (Å),  $(l)$ ,  $(hkl)$ ] son 2.806 (100)(230), 3.463 (73)(220), 2.785 (70)(113), 2.928 (67)(013) y 2.677 (63)(132). Los patrones de Difracción de Área Selecta son similares a los de la fase sintética  $K_3VS_4$ . La densidad calculada ( $Z=4$ ) es 2.235  $\text{g/cm}^3$ . Las bandas princi-

pales en el espectro Raman se localizan en la región de bajas frecuencias a menos de  $500\text{ cm}^{-1}$  y las bandas más características se encuentran entre  $150$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ :  $192$ ,  $203$ ,  $245$ ,  $264$ ,  $277$  y  $297\text{ cm}^{-1}$ . La colimaíta,  $\text{K}_3\text{VS}_4$ , es una nueva especie mineral, descrita aquí por primera vez, que se encuentra asociada a diversos minerales ya conocidos en las fumarolas del volcán de Colima. La colimaíta y su nombre han sido aprobados por la "Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification" (CNMNC) de la "International Mineralogical Association" (IMA) con el voto No. # 2007-045.

**Palabras clave:** colimaíta, sulfuro, nuevo mineral, volcán Colima, México.

## ABSTRACT

**Discovery of a new sulfide in the Colima volcano (Mexico): Colimaite,  $\text{K}_3\text{VS}_4$ .** Colimaite,  $\text{K}_3\text{VS}_4$ , has been discovered in the active fumaroles of the Colima volcano crater, Mexico. The mineral is named colimaite after the locality, which, at the same time, is the current active volcanic crater and the name of the State of Colima (Mexico). Colimaite is the naturally occurring analog of synthetic  $\text{K}_3\text{VS}_4$ . The mineral formed as a sublimate from the volcanic gases and is associated with cristobalite, arcanite, thenardite, barite and native gold. Colimaite occurs in "hedgehog"-like particles, which contain the needle crystals, up to  $50\text{ }\mu\text{m}$  length and  $20\text{ }\mu\text{m}$  width. Electron microprobe analyses gave S=43.29 %, K=39.36 %, V=17.41 %, Na=0.43 %, with the sum of 100.49 (wt.%), as the mean of six measurements, previously tested as discordant outlier-free statistical samples. The empirical formula, calculated on the basis of eight atoms, is  $(\text{K}_{2.95}\text{Na}_{0.06})\Sigma_{3.01}\text{V}_{1.03}\text{S}_{3.97}$ . The idealized formula is  $\text{K}_3\text{VS}_4$ . The Selected Area Electron Diffraction (SAED) and X-ray powder diffraction data (Cu  $\text{K}\alpha$  radiation) indicated that the structure of the micro-sized particles correspond to the orthorhombic  $\text{K}_3\text{VS}_4$  crystalline phase: space group Pnma, with  $a=9.139(5)$ ,  $b=10.625(7)$ ,  $c=9.135(3)\text{ \AA}$ ,  $V=887.03(9)\text{ \AA}^3$ , and  $Z=4$ . The five strongest calculated diffraction lines from this natural compound are [d in  $\text{Å}$ , (l) (hkl)]:  $2.806(100)(230)$ ,  $3.463(73)(220)$ ,  $2.785(70)(113)$ ,  $2.928(67)(013)$ , and  $2.677(63)(132)$ . SAED patterns are quite similar to those of the synthetic  $\text{K}_3\text{VS}_4$ . The calculated density ( $Z=4$ ) is  $2.235\text{ g/cm}^3$ . The main observed Raman bands lie in the region below  $500\text{ cm}^{-1}$  and the most characteristic bands occur between  $150$  and  $300\text{ cm}^{-1}$ :  $192$ ,  $203$ ,  $245$ ,  $264$ ,  $277$  and  $297\text{ cm}^{-1}$ . Colimaite,  $\text{K}_3\text{VS}_4$ , is the first newly recognized mineral species collected from an active fumarole in this volcanic crater. The mineral and the mineral name have been approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) of the International Mineralogical Association (IMA # 2007-045).

**Keywords:** Colimaite, sulfide, new mineral, Colima volcano, Mexico.

## I. Introducción

La escasez histórica de descubrimientos minerales en México no tiene justificación, tomando en cuenta la diversidad geológica y la tradición minera de este país. Por otro lado, cada yacimiento mexicano es, cuando se hacen estudios mineralógicos detallados, una fuente inagotable de información. Así, por ejemplo, ha sucedido en los años 80 del siglo pasado cuando en el yacimiento Moctezuma (Sonora, México) en las zonas de intemperismo de yacimientos de Te fueron descubiertos 23 especies minerales (Ostrooumov, 2006).

De acuerdo con las investigaciones mineralógicas recientes, los ambientes geológicos con mayor probabilidad de encontrar nuevas especies minerales se definen a continuación (entre paréntesis se indica la localización geográfica que corresponde a la cantidad máxima de los descubrimientos):

1. Complejos alcalinos con alto contenido de K y Na, así como también de elementos raros (Nb, Zr, Tierras Raras, Sr, Ba, Be, Li, Th) y componentes volátiles (F, Cl, CO<sub>2</sub>). (Rocas alcalinas de Jibin-Lovozero, Rusia: 160 especies).
2. Skarns en el ambiente geológico con alto grado de oxidación. (Longban, Suecia: 97 especies).
3. Zonas de intemperismo de los yacimientos de minerales metálicos (S, As, U, Te). (Tsumeb, Namibia: 57 especies).
4. Volcanes con los procesos fumarólicos intensos. (Volcán Tolbachik, Rusia: 23 especies).
5. Pegmatitas graníticas con alta concentración de Li y P. (Bavaria, Alemania: 15 especies).

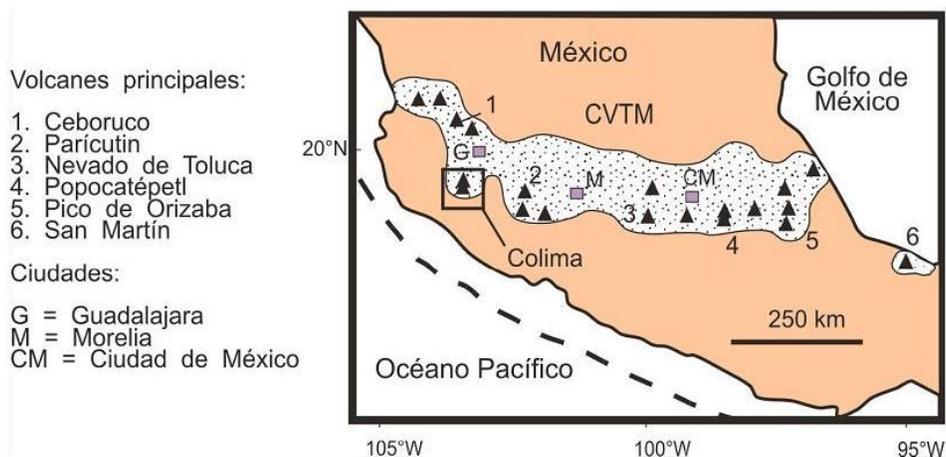


Figura 1. Localización del volcán de Colima en la parte occidental del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano.

Se conoce que en México existen prácticamente todos estos ambientes geológicos, con excepción de las pegmatitas de litio y fósforo. Tomando en cuenta que el ambiente geológico volcánico con el intenso desarrollo fumarólico es característico para la zona central de México, se ha empezado la búsqueda de nuevos minerales holotipos con el estudio detallado de los minerales sublimados que se forman en las fumarolas de los volcanes mexicanos. La mayoría de estos volcanes se encuentran en la provincia geológica que se llama "Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM)" (Figura 1).

Entre ellos el Volcán de Colima ha llamado nuestra atención puesto que es el volcán más activo del continente americano (Figura 2). El Volcán de Colima o Fuego de Colima ( $19^{\circ}30'45''$ ;  $103^{\circ}37'$ ) tiene una elevación sobre el nivel del mar de 3,860 m. Está ubicado a unos 100 km al sur de Guadalajara y a 30 km al norte de Colima. Forma parte de una cadena volcánica con orientación N-S, constituida por los volcanes Cántaro, Nevado de Colima y Volcán de Colima. Durante los últimos 430 años, ha presentado alrededor de 50 erupciones que lo colocan como el más activo de Norteamérica (Macías et al., 2007).



Figura 2. Volcán de Colima.

Las primeras investigaciones mineralógicas de los sublimados del volcán Colima han mostrado una amplia diversidad de las especies minerales y la formación de unas especies raras y exóticas, en particular Au (Oro nativo), sulfuros y sulfatos de vanadio y telurio (Taran et al., 2000; Ostrooumov, 2001). Además, los resultados obtenidos han permitido concluir que algunas fases minerales que fueron encontradas en sublimados hasta la fecha no habían sido descritas en la ciencia mineralógica (Ostrooumov y Taran, 2001).

Este trabajo presenta datos recientes que están relacionados con el descubrimiento del sulfuro de potasio y vanadio en el cráter del volcán de Colima, México (Ostrooumov et al., 2009; Ostrooumov, 2011). El nombre de esta nueva especie mineral - colimaita - hace referencia a su procedencia geográfica (Estado de Colima, México), así como también al volcán más activo de México y de América (Volcán de Colima). La colimaita es una nueva

especie mineral, descrita aquí por primera vez, y que se encuentra asociada a diversos minerales ya conocidos en las fumarolas de este cráter volcánico.

La colimaita y su nombre han sido aprobados por los miembros de la "Comission on New Minerals, Nomenclature and Classification" (CNMMN) de la "International Mineralogical Association" (IMA, 2008) por el voto No. 2007-045. Por otro lado, el descubrimiento de este nuevo mineral, es el primero que se realiza en México desde 1990, cuando se descubrió la cervelleita en la famosa mina La Moctezuma (Sonora) en que se ha descubierto mayor número de minerales mexicanos.

El descubrimiento de las nuevas especies minerales, por un lado, muestra el nivel de las investigaciones mineralógicas en el país concreto. Por otro lado, los hallazgos de las nuevas especies minerales permiten obtener la información importante tanto teórica como práctica para el estudio detallado de la corteza terrestre. En particular, en el caso del estudio de las fumarolas volcánicas, por medio del estudio de la mineralogía de los condensados y sublimados de los gases volcánicos de alta temperatura, como es el caso de las fumarolas de 800°C del volcán Colima, se puede establecer un modelo para el transporte de metales a través de estos gases volcánicos. Esta información a su vez podrá ayudar en la elaboración de los métodos de prospección y evaluación de los yacimientos minerales que por sus particularidades genéticas y mineralógicas son semejantes a los mismos en los ambientes volcánicos.

Finalmente, sería conveniente proporcionar las siguientes reflexiones. Hasta finales de 2010 sólo aparecen en la bibliografía alrededor de 70 especies minerales descubiertos en México, cifra escasa a todas luces, si se compara con otros países de la América del Norte (Estados Unidos de América: 706 especies, Canadá: 180 especies). Los hechos actuales en la mineralogía mexicana son los siguientes: durante 17 años, en el territorio mexicano no fueron encontradas nuevas especies minerales. Otro hecho significativo: en el siglo XX entre los descubridores de las nuevas especies minerales en México no se encuentra ningún mineralogista mexicano. Finalmente, en el país no existe una colección y catálogo de especímenes tipo de minerales mexicanos.

Realizar un estudio estadístico de los minerales descubiertos y descritos a nivel latinoamericano resulta problemático porque no se encuentran datos concordantes en la bibliografía. De acuerdo con los datos de Nickel y Nichols (2008), en la América Latina fueron descubiertas alrededor de 287 especies minerales (en otros continentes y países: Europa – 1227, Rusia – 632, EUA-Canadá-Groenlandia – 878, Asia – 250, Australia-Antártida-Oceanía – 127).

Los países latinoamericanos donde se han descubierto mayor número de especies minerales son siguientes: Chile – 71, Brasil – 40, Bolivia – 32, Argentina – 31, Perú – 21, El Salvador – 8.

Tomando en cuenta la diversidad geológica y la tradición minera de la América Latina y México se puede predecir el gran potencial de este territorio para el descubrimiento de las nuevas especies minerales.

Por eso, la tarea fundamental para los mineralogistas latinoamericanos y en particular mexicanos, es alcanzar en el futuro cercano un nivel más acorde con el desarrollo de la Mineralogía Avanzada en otros países.

## II. Breve caracterización del volcán y muestreo

El volcán de Colima (1930'45 " N, 10337'W, 3855 m sobre nivel del mar) es un volcán cuaternario andesítico que ha sido intermitentemente activo durante la historia eruptiva moderna (1930-1994). Este volcán está situado en la porción occidental del CVTM y su geología así como también los productos eruptivos han sido descritos detalladamente por Luhr y Carmichael (1990). El cráter del volcán de Colima se puede dividir en varias zonas, caracterizadas por diversas temperaturas de la descarga del gas (Connors et al., 1993). La zona fumarólica (Z3) con las temperaturas más altas (700-800°C) está situada en la parte norte del cráter (Figura 3) y se caracteriza por los hoyos de color rojo que se encuentran en esta área entre los bloques de la lava cubiertos por las incrustaciones de color verde amarillo y azul verde. Las incrustaciones sulfúricas de color amarillo y blanco-amarillo, forman a menudo las estalactitas pequeñas en grietas y nichos que están situadas en la zona fumarólica Z2 de las temperaturas intermedias (~400°C).

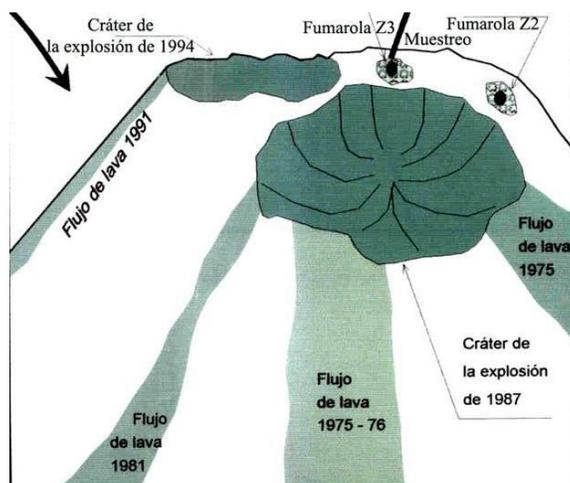


Figura 3. Localización de las zonas fumarólicas Z2 y Z3 en el volcán de Colima.

Las fumarolas del volcán de Colima han sido una fuente rica de diversas asociaciones minerales que han sido descritas por primera vez por Taran et al. (2000, 2001). Estos agregados minerales se han formado en diversos campos fumarólicos en varias zonas del cráter las cuales fueron caracterizadas por las temperaturas entre 800°C y 400°C. La característica importante de los sublimados minerales de Colima era, hasta el presente estudio, la presencia de los sulfatos de Na y K enriquecidos en V, Zn, Pb y Cu, y una carencia completa de los sulfuros y minerales que contienen el Mo y el Cd.

El muestreo mineralógico fue realizado por medio de los tubos de sílice que fueron insertados en aberturas de escape para recolectar las precipitaciones de gases en sus partes internas (Figura 4). Dos tubos de 1 metro de longitud fueron colocados en la zona fumarólica Z3 de alta temperatura. El primer tubo, **Colima 1**, con un diámetro de 20 milímetros, fue dejado por dos semanas. El segundo tubo, **Colima 2**, con un diámetro de 35 milímetros, permaneció en el lugar durante 80 días. La distribución de la temperatura dentro de los tubos fue medida por un termopar en la terminación del experimento; el gradiente de la temperatura en el tubo estrecho era 780°-350°C, y en el tubo ancho, 828-380°C. La temperatura de los gases en el sitio del muestreo estaba en el rango de 400°-800°C.



**Figura 4.** Muestreo en la zona fumarólica Z3 (T=700°-800°C) de los sublimados por medio de los tubos de sílice.

### III. Procedimiento experimental

El presente trabajo consiste, en primer lugar, en el estudio y determinación de la composición mineralógica de los sublimados de alta temperatura del volcán Colima. Este estudio permite determinar a su vez la presencia de las nuevas especies minerales. En el laboratorio, los tubos de sílice fueron cortados en 10 secciones que correspondían a 10 zonas de las temperaturas (1-2:380°-420°C; 3:450°C; 4:550°C; 5-6:600°C; 7:680°C; 8:740°C; 9-10:828°C) de cada tubo, y los sublimados minerales fueron estudiados y analizados por diversos métodos analíticos.

Dos diversos microscopios fueron utilizados para observar las muestras: el microscopio electrónico de barrido (LV-MEB) JEOL 5600LV, y el microscopio electrónico de la transmisión (MET) JEOL 100CX. El LV-MEB está acoplado con el equipo de la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) que permite el análisis químico de las muestras estudiadas. Los patrones seleccionados de la Difracción Electrónica de Área Selecta (DEAS) fueron obtenidos en doble soporte rotatorio y luego fueron registrados en las películas fotográficas estándares. Las imágenes de los patrones DEAS fueron numeradas y calibradas para la indexación de direcciones. La composición química de colimaita fue determinada

con la ayuda de una microsonda electrónica (JEOL JXA-8900R) de longitud de onda de rayos X (WDX) que funcionaba en 20 kV y 1-2 nA, con el diámetro de haz  $\sim 2 \mu\text{m}$ .

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) fueron realizados con la ayuda de dos difractómetros: difractómetro avanzado AXS-D8 Brúker y Brúker D8 Discover con el sistema general de detección V4.1.27 (GADDS), ambos con radiación monocromática de Cu Ka,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . Todos los equipos analíticos mencionados anteriormente se ubican en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Para este estudio fue utilizado el espectrómetro Raman modelo Brúker RFS 100 con el láser Nd/YAG con una potencia de 360 mW y una longitud de onda de 1064 nm, ubicado en el Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales, Universidad de Nantes (Francia). Los espectros fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones de registro: intervalo espectral,  $50\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ; acumulación, 1000 espectros; y resolución espectral de 2 a  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ . Algunas muestras fueron analizadas con un espectrómetro Raman T64000 Jobin Yvon equipado con un láser de argón con longitud de onda en la región visible ( $\lambda=514.5 \text{ nm}$ ) en la configuración microscópica (microscopio Olympus; la superficie estudiada varía de 5 a  $10 \mu\text{m}^2$ ). Los espectros fueron comparados y presentados usando el software GRAMS.

## IV. Resultados y discusión

### 1. Morfología y características físicas

La colimaita fue encontrada en el intervalo de  $450^{\circ}\text{-}600^{\circ}\text{C}$  (zonas 3-5) en ambos tubos de sílice que fueron utilizados para el muestreo (**Colima 1** y **Colima 2**) del volcán de Colima (Ostrooumov y Taran, 2001). Es un mineral de color verde amarillento, con lustre no metálico, que forma cristales aciculares de hasta  $50 \mu\text{m}$  de largo y  $20 \mu\text{m}$  de ancho. Los cristales a su vez forman agregados de una morfología específica (aquí llamados "erizos") con el tamaño alrededor de  $10\text{-}100 \mu\text{m}$  (Figura 5). El mineral descubierto se encuentra entre las fases minerales que cristalizaron de los gases volcánicos, conjuntamente con otros minerales como óxidos, sulfatos y carbonatos (cristobalita, la arcanita, la tenardita, la barita) y el oro nativo.

La colimaita es opaca a la luz transmitida; en luz reflejada en el aire el mineral tiene un color de oro oscuro y es no-pleocróico. Raya: de color verde amarillo. Lustre: resinoso hasta grasoso. Dureza (H) no se podía medir. Tenacidad: frágil. Clivaje: no fue observado. Fractura: fragmentada. La densidad no se podía medir debido a muy pequeño tamaño de los cristales. Densidad (calculada)= $2.235 \text{ g/cm}^3$ . Las características ópticas y la reflexión tampoco podían ser determinados debido al tamaño de los individuos cristalinos extremadamente pequeño.



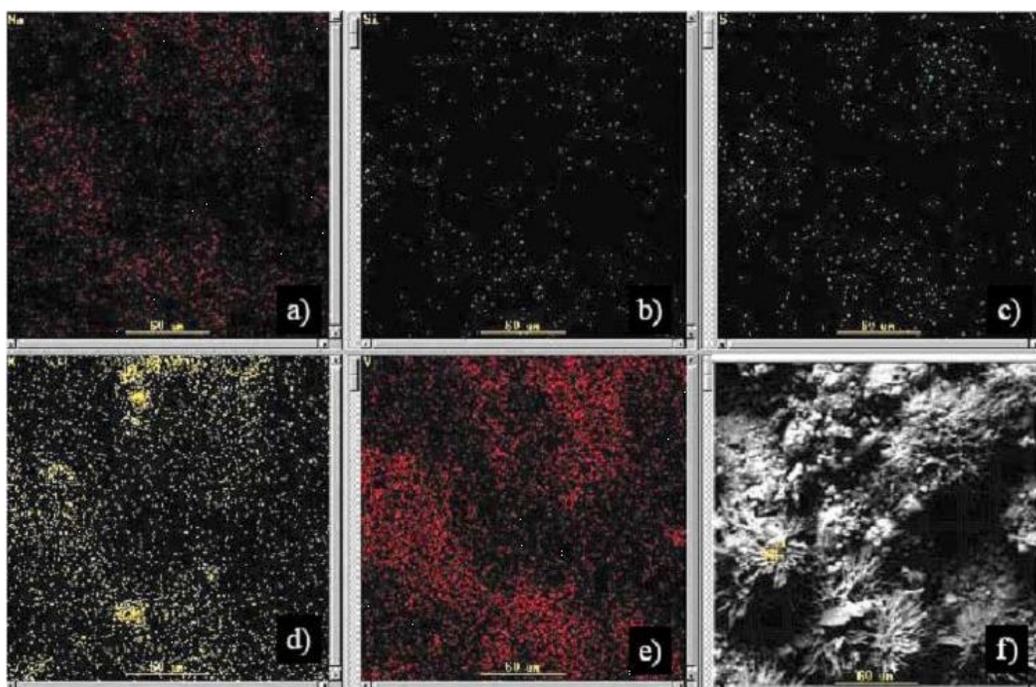
*Figura 5.* Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Agregados de colimaite con tamaño de 50 micrones.

## 2. Composición química

Los análisis químicos preliminares que fueron obtenidos por medio de la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) han mostrado que entre los elementos con  $Z > 8$ , sólo se han identificado los siguientes: K, V, S, el Na y el sílice. Varios espectros de EDX fueron obtenidos y el mapeo químico fue realizado no solamente en los cristales analizados sino también en sus alrededores (Figura 6 f). Estos mapeos también indican la presencia de V, K, Na, y S en los cristales aciculares y en los agregados de "erizos" (Figura 6 a, c-e). Sería importante anotar que la presencia de sílice corresponde al material de la matriz del tubo de muestreo.

TABLA 1 Composición química de colimaite				
Componente	Rango	Promedio (% en peso)	Desviación	Estándar
V	17.10-17.93	17.41	0.317	Vanadio
K	38.57-39.85	39.36	0.463	Sanidina
S	42.77-43.58	43.29	0.289	Pyrita
Na	0.33-0.52	0.43	0.076	Jadeita
Total		100.49		

A partir del análisis por microsonda electrónica se obtuvo la composición S=43.29 %, K=39.36 %, V=17.41 %, Na=0.43 %, con una suma de 100.49 % en peso, como la media de seis mediciones previamente probadas como libres de valores discordantes (Tabla 1). Estos resultados presentan la información relevante sobre la composición química de los cristales analizados, aunque se detectan algunas variaciones en el porcentaje de los elementos determinados. El promedio y la desviación estándar para los seis análisis de microsonda electrónica de la colimaita muestran buena calidad de los datos obtenidos. La fórmula cristaloquímica, calculada con base en ocho átomos, es la siguiente:  $(K_{2.95}Na_{0.06})\Sigma_{3.01}V_{1.03}S_{3.97}$ , y la fórmula idealizada es  $K_3VS_4$ .



**Figura 6.** EDS mapeo del área de los agregados de “erizos”: a: Na, b: Si, c: S, d:K, e:V, y f: MEB imagen del área de observación y análisis. La presencia de Si se explica por la matriz sobre la cual se han depositado los cristales de la colimaita.

### 3. Difracción de rayos X y datos de DEAS

Los datos de la difracción de rayos X de la colimaita comparados con la fase sintética  $K_3VS_4$  se presentan en la tabla 2. Los patrones experimentales de DRX han sido indexados usando la base de datos internacional de JCPDF, buscados por la posición de los picos de la difracción de rayos X. Todos los picos de este difractograma fueron indexados fácilmente como  $K_3VS_4$ .

**TABLA 2**  
 Datos de difracción de rayos X para Colimaita, comparados con la fase sintética  $K_3VS_4$ .

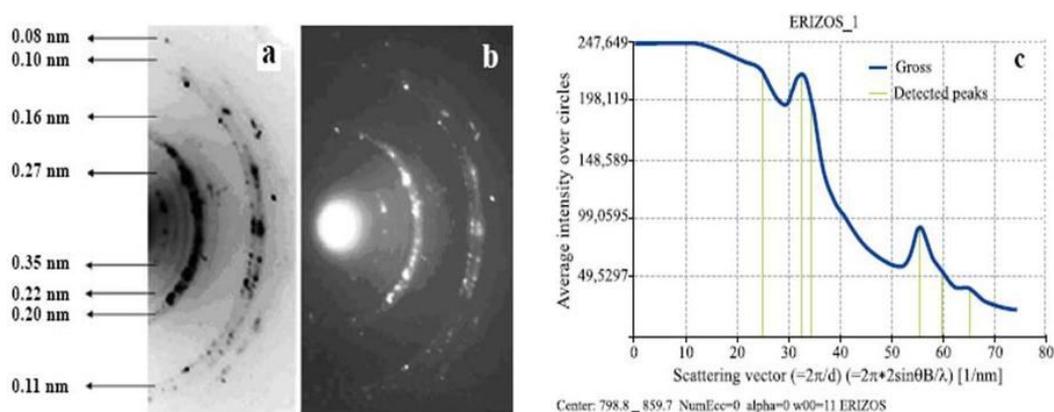
COLIMAITA				$K_3VS_4$ SINTÉTICO	
I	d <sub>meas.</sub>	d <sub>calc.</sub>	hkl	I	d <sub>calc</sub>
73	3.464	3.463	2 2 0	77	3.464
53	3.237	3.239	2 2 1	57	3.238
57	3.229	3.228	2 0 2	67	3.229
67	2.926	2.928	0 1 3	71	2.926
47	2.890	2.895	1 0 3	52	2.889
100	2.799	2.806	2 3 0	100	2.799
70	2.787	2.785	3 1 1	75	2.786
33	2.760	2.758	2 2 2	24	2.759
63	2.676	2.677	1 3 2	80	2.676
30	2.657	2.658	0 4 0	40	2.656
27	2.536	2.535	2 0 3	29	2.537
25	2.465	2.463	3 1 2	30	2.464
22	2.457	2.452	1 4 1	23	2.450
43	2.287	2.285	4 0 0	48	2.286
30	2.283	2.281	0 0 4	34	2.282
23	2.215	2.214	4 0 1	27	2.216
20	1.910	1.907	2 2 4	30	1.906
17	1.799	1.801	3 1 4	23	1.800
30	1.770	1.772	4 3 2	39	1.771
20	1.766	1.767	5 1 1	29	1.765
17	1.743	1.741	0 5 3	24	1.742
10	1.712	1.714	3 5 1	20	1.711
15	1.697	1.699	2 0 5	25	1.698
19	1.598	1.600	1 3 5	25	1.599
18	1.529	1.528	2 3 5	20	1.530

Condiciones de operación: Brüker D8 Discover difractómetro (30 kV, 25 mA, Cu-Ka radiación) con General Área Detector del Sistema de Difracción V4.1.27 (GADDS); d<sub>meas.</sub> And d<sub>calc.</sub> - d-espacios en Å observados y calculados; I – intensidad observada; hkl- índices de Miller.

Las cinco líneas más intensas de difracción de rayos X [d (Å), (I), (hkl)] son 2.806 (100)(230), 3.463 (73)(220), 2.785 (70)(113), 2.928 (67)(013) y 2.677 (63)(132). El software PARAM PDWin (Empresa Burevestnik, St.Petersburg, Rusia) fue utilizado para la determinación de las dimensiones de la celda elemental. El análisis del patrón del polvo por la difracción de rayos X (Tabla 2) ha mostrado que la colimaita es un análogo natural de un compuesto sintético  $K_3VS_4$  (Duerichen y Bensch, 1996). El patrón del polvo de la difracción de rayos X de  $K_3VS_4$  fue indexado en la simetría ortorrómbica, grupo Pnma (62) del espacio, y los parámetros refinados de la celda elemental fueron calculados a partir de 37 reflexiones, representando los valores de las distancias interplanares (**d**) entre 3.5 y 1.1 Å para los cuales la indexación fue posible en base de una analogía con el compuesto sintético. Los datos comparables de la difracción de rayos X para el compuesto sintético fueron tomados en el archivo correspondiente de la difracción: 86-0712 (calculado). Los parámetros de la celda

elemental determinados con el método propuesto son los siguientes:  $a=9.139(5) \text{ \AA}$ ,  $b=10.625(7) \text{ \AA}$ ,  $c=9.135(3) \text{ \AA}$ ,  $V=887.03(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ . El cociente de  $a:b:c$  calculado de los parámetros de la celda unidad era:  $0.8601:1:0.8598$ . Por lo tanto, la estructura cristalina de los cristales estudiados de la colimaita se relaciona con el compuesto sintético  $K_3VS_4$ .

El análisis MET y los patrones de datos (DEAS) han confirmado la última conclusión. La Figura 7 a y b muestran la imagen brillante del campo y los patrones de DEAS para los cristales aciculares de la colimaita. Algunos de estos patrones han sido indexados como  $SiO_2$  - cristobalita, y como  $K_3VS_4$  (ortorrómbico).



**Figura 7.** Patrones DEAS de la zona policristalina de la muestra estudiada: (a) muestra al contraste inverso de (b) para mayor claridad. Este patrón de difracción puede ser indexado como  $K_3VS_4$  y  $SiO_2$ . c: Intensidades DAES obtenidas con la ayuda de un paquete de software PARAM.

Las imágenes de los patrones DEAS fueron digitalizadas y calibradas para la indexación. La figura 7c muestra patrones DEAS para una región policristalina de la muestra estudiada. La intensidad radial fue obtenida del patrón de DEAS usando el software especializado. Las distancias medidas del centro de los patrones DEAS corresponden a las distancias interplanares de la región policristalina. Las distancias interplanares experimentales medidas de los anillos en los patrones DEAS corresponden a los picos correspondientes (figura 7c). Estos picos están relacionados con las distancias interplanares de la fase cristalina  $K_3VS_4$ .

#### 4. Espectroscopía Raman

Esta técnica proporciona la información que es difícil de obtener con la ayuda de otras técnicas analíticas ampliamente usadas tales como microsonda electrónica y microsonda iónica. Estas últimas técnicas pueden identificar la cantidad de los componentes elementales, su distribución y mapeo, pero realmente no identifican el tipo de enlace químico entre los

átomos presentes como compuestos específicos en una micromuestra. El espectro Raman de la colimaita se presenta por primera vez y las asignaciones provisionales se han propuesto para las bandas principales de Raman, con base en la comparación con otros espectros Raman de los sulfuros que son semejantes por su cristaloquímica. Las frecuencias de las bandas Raman que fueron observadas en todas las muestras estudiadas aparecen en la tabla 3, así como también las bandas características de los espectros Raman de otros sulfuros de vanadio incluidos para su comparación (Downs, 2006).

**TABLA 3**  
Espectro Raman de Colimaita ( $K_3VS_4$ ) en comparación con Patronita ( $VS_4$ ) y Sulvanita ( $Cu_3VS_4$ ).

Compuesto	Raman frecuencias ( $cm^{-1}$ )								
	100-200	200-300	300-400	400-600	600-900	900-1200	1600-1700	2500-2900	3000-3300
Colimaita $K_3VS_4$	168 180 <u>192</u> <sup>1</sup>	<u>203</u> 227 <u>245</u> <u>264</u> <u>277</u> 297	318 338 347 367 387	<u>401</u> 454 482 517	689 848 879	968 990	-	-	-
Patronita $VS_4$	<u>190</u>	<u>275</u> <u>290</u>	<u>350</u>	<u>410</u> <u>475</u> 525	<u>690</u> 840 870	940 990	-	-	-
Sulvanita $Cu_3VS_4$		280 <u>300</u>	330 375	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>Frecuencias de las bandas intensas están subrayadas.

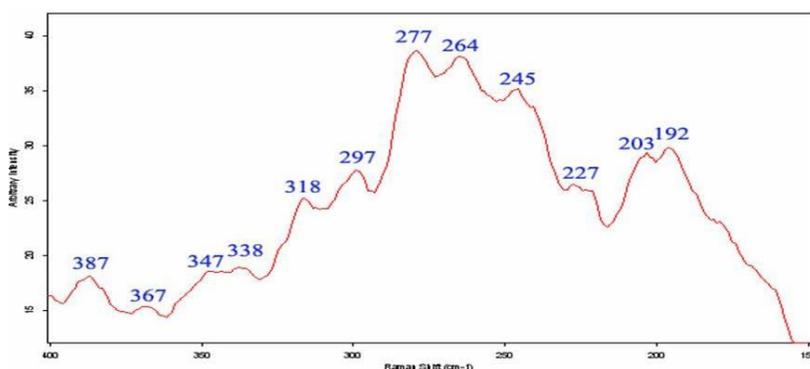


Figura 8. Espectro Raman de la colimaita.

En el espectro Raman de la colimaita (Figura 8) se puede ver claramente la presencia de las bandas más intensas en dos regiones de las frecuencias que están centradas alrededor de 277 y 192  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Tomando en cuenta las frecuencias ya observadas por Downs (2006) en los espectros Raman de algunos sulfuros del vanadio, se puede suponer que las bandas principales de estos dos grupos de frecuencias (277-245 y 203-192  $\text{cm}^{-1}$ ) están relacionadas con dos modos espectroscópicos: las vibraciones de valencia V-S (A1) y las vibraciones de deformación (B1), respectivamente. Como regla, las vibraciones de valencia aparecen en la región de mayor frecuencia y son más intensas. Por el contrario, las vibraciones de deformación ocurren en la región de menor frecuencia y son más débiles (Nakamoto, 1978). La asignación más confiables en este caso habría podido llegar de los espectros Raman de otros minerales o compuestos que se caracterizan por una cristalografía análoga.

## Conclusiones

Este trabajo presenta el primer descubrimiento de  $\text{K}_3\text{VS}_4$ , nombrado la colimaita, sublimado de alta temperatura (450°-600°C) del vapor volcánico en los experimentos del tubo de sílice. La colimaita es el nuevo y diferente mineral del vanadio que se ha descubierto en fumarolas volcánicas. Los sulfuros de potasio y vanadio no se han identificado anteriormente en los experimentos del tubo de sílice en otros ambientes volcánicos. Se conoce que la mineralización del vanadio es común en ambientes fumarólicos y se ha observado anteriormente en diversos lugares del mundo (Vergasova y Filatov, 1993). Sin embargo, la colimaita es el único sulfuro de potasio y vanadio que fue encontrado en fumarolas hasta ahora. Éste es el primer descubrimiento del sulfuro de vanadio y potasio en experimentos del tubo de sílice en los ambientes volcánicos.

Los sublimados de colimaita del vapor de alta temperatura del volcán de Colima forman los agregados cristalinos que son semejantes a los "erizos" con los cristales aciculares (longitud de hasta 50  $\mu\text{m}$  y anchura de 20  $\mu\text{m}$ ) en la asociación con la cristobalita, la arcanita, la tenardita, la baritina y el oro nativo. Su fórmula cristalográfica fue calculada por los resultados del microanálisis con la ayuda de la microsonda electrónica, es la siguiente:  $(\text{K}_{2.95}\text{Na}_{0.06})_{\Sigma 3.01}\text{V}_{1.03}\text{S}_{3.97}$ . Esta especie mineral se caracteriza por presentar un sistema ortorrómbico (grupo espacial Pnma) con los siguientes parámetros de la celda elemental:  $a=9.139$  (5),  $b=10.625$  (7),  $c=9.135$  (3) Å,  $V=887.03$  (9) Å<sup>3</sup>, y  $Z=4$ . Las cinco líneas más intensas de la difracción de rayos X (radiación Cu  $K\alpha$ ) [ $d$  (Å),  $l$ ,  $hkl$ ] son 2.806 (100)(230), 3.463 (73)(220), 2.785 (70) (113), 2.928 (67)(013), y 2.677 (63)(132). En suma, todas las técnicas analíticas utilizadas en este estudio confirman que el mineral descubierto - la colimaita - es un nuevo sulfuro de vanadio, potasio y sodio, que hasta la fecha no había sido descrito en la ciencia mineralógica. La colimaita y su nombre han sido aprobados por los miembros de la "Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification" (CNMNC) de la

"International Mineralogical Association" (IMA) por el voto No. # 2007-045 (Ostrooumov et al., 2009).

## Referencias.

- Connor, C.B., Clement, B.M., Song, X., Lane, S.B., West Thomas, J., 1993, Continuous monitoring of high-temperatures fumaroles on an active lava dome, volcan Colima, Mexico. Evidence of mass flow variation in response to atmospheric forcing: *Journal of Geophysical Research*, 98, 19713-19722.
- Downs, R.T., 2006, The RRUFF project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and Infrared spectroscopy of minerals: 19<sup>th</sup> General Meeting of the International Mineralogical Association, O03-13 (<http://rruff.info/index.php>).
- Duerichen, P., Bensch, W., 1996, Synthesis and crystal structures of  $K_3VS_4$  and  $K_2CuVS_4$ : first examples of ternary and quaternary vanadium sulfides prepared via the molten flux method: *European Journal Solid State, Inorganic Chemistry*, 33(4), 309-320.
- Luhr, J.F., Carmichael, I.S.E., 1990, Geology of volcán Colima: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Bol. 107.
- Macías J., Saucedo R., Gavilanes J., Varley N., Velasco S., Bursik M., Gutiérrez V., Cortés A., 2007, Flujos piroclásticos asociados a la actividad explosiva del Volcán de Colima y perspectivas futuras: *GEOS*, 25, 3, 340-351.
- Nakamoto, K., 1978, Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Willey & Sons, NewYork.
- Nickel E.H y Nichols M.C., 2008, Mineral Database: <http://www.materialsdata.com>
- Ostrooumov, M., 2001, Mineralogía Avanzada en México: conceptos, resultados, investigaciones futuras: *Boletín de la Sociedad Mexicana de Mineralogía*, 14, 7-16.
- Ostrooumov, M., Taran, Y.A., 2001, Paragénesis de las formaciones minerales recientes: minerales sublimados en el volcán Colima, México: *Boletín de la Sociedad Mexicana de Mineralogía*, 14, 38-39.
- Ostrooumov, M., 2006, Minerales holotipos mexicanos: Sociedad Mexicana de Mineralogía, <http://www.smdm.com.mx/holotipos.htm>
- Ostrooumov, M., Taran Y. A., Arellano-Jiménez M., Ponce, A., Reyes-Gasga, J., 2009, Colimaite,  $K_3VS_4$  – a new potassium-vanadium sulfide mineral Colima volcano, State of Colima (México): *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 3, 600-608.
- Ostrooumov, M., 2011, La colimaite nuevo mineral en el volcán de Colima: *Ciencia*, 62, 2, 40-43.
- Taran, Y.A., Bernard, A., Gavilanes, J.C., Lounezheva, E., Cortés, A., Armienta, M.A., 2001, Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano,

México. Implications for the magmatic gas-atmosphere interaction: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 245-264.

Taran, Y.A., Bernard, A., Gavilanes, J.C., Africano, F., 2000, Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, México: *Applied Geochemistry*, 15, 337-346.

Vergasova, S., Filatov, S., 1993, Mineral fumarolic sublimate: a new genetic mineral group: *Proceedings of USSR Mineralogical Society*, 132, 68-76.