



**Escola de Camins**  
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

**Estudio de la mineralogía, texturas  
y química mineral de las  
mineralizaciones peribatolíticas de  
W-Sn-(Nb) en Escacena del Campo,  
Huelva (España).**

Treball realitzat per:

**Antonio Castilla Ceña**

Dirigit per:

**Daniel Fernández García**

Grau en:

**Enginyeria Geològica**

Barcelona, 12 de juny de 2021

Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

**TREBALL FINAL DE GRAU**



## **RESUMEN**

El objetivo del presente trabajo de final de grado, es el estudio de la mineralogía, texturas y química mineral de las mineralizaciones peribatolíticas, tipo greisen, de W-Sn-(Nb) localizadas en Escacena del Campo, Huelva. Las muestras estudiadas, fueron recolectadas durante los trabajos de campo realizados en el depósito mineral, de reciente descubrimiento, tras varios años de trabajo en el sector.

Tanto el wolframio como el estaño y el niobio, son elementos que se encuentran dentro de la lista de materias primas críticas, establecido por la Unión Europea, en el documento “Resiliencia de las materias primas fundamentales: trazando el camino hacia un mayor grado de seguridad y sostenibilidad”, en septiembre de 2020, en la que se publica la lista de materias primas fundamentales para la UE en 2020, así como los desafíos que plantea un suministro seguro y sostenible de las mismas y las acciones dirigidas a incrementar la resiliencia y la autonomía estratégica abierta de la UE.

Geológicamente hablando, la zona de interés, se encuentra dentro de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), localizada dentro del dominio Surportugués del macizo Ibérico. En la FPI se encuentra una de las mayores concentraciones de mineralizaciones de sulfuros masivos del mundo, sin embargo, las mineralizaciones hidrotermales tardivariscas, nunca han merecido mucha atención por parte de la industria minera en este sector, siendo este estudio, unos de los pocos que detallan la mineralogía, con interés económico, asociado a esta tipología de depósitos minerales en el área seleccionada.

La mineralización, consiste en filones de cuarzo con wolframita, casiterita y en los que es posible observar una muscovitización típica de la alteración hidrotermal tipo greisen.

Tras un estudio detallado de la mineralogía y la química mineral, se ha podido descubrir que la wolframita, posee anomalías en Nb (del orden de 300 ppm) que aportan un gran valor añadido a la ya interesante mineralización de wolframio y estaño. Por lo tanto, uno de los objetivos principales del trabajo, es establecer en qué forma se encuentra el niobio, así como establecer la química mineral de la wolframita en busca de otros elementos de interés.

## **ABSTRACT**

The objective of this TFE is the study of the mineralogy, textures and mineral chemistry of the peribatolytic W-Sn- (Nb) mineralizations located in Escacena del Campo, Huelva.

The samples studied were collected during field work carried out in the recently discovered mineral deposit, after several years of work in the sector.

Tungsten, Tin and Niobium are elements that are included in the list of critical raw materials, established by the European Union, in the document “Resilience of fundamental raw materials: tracing the path to a higher safety and sustainability”, in September 2020, where the list of key raw materials for the EU in 2020 is published, as well as the challenges posed by a safe and sustainable supply of them and the actions aimed to increase the resilience and strategic autonomy of the EU.

The area of interest is located in the Iberian Pyrite Belt (FPI), in South-Portuguese domain of the Iberian massif. In the FPI, there is one of the highest concentrations of massive sulfide mineralizations in the world, however, tardivariscan hydrothermal mineralizations have never been interesting for the mining industry in this sector, this study is one of the few that detail the mineralogy, with economic interest, associated with this type of mineral deposits in the selected area.

The mineralization consists of quartz veins with Wolframite, Cassiterite and it is possible to observe a typical muscovitization of the greisen-type hydrothermal alteration.

After a detailed study of mineralogy and mineral chemistry, it has been discovered that Wolframite has anomalies in Nb (of the order of 300 ppm) that provide great added value to the already interesting mineralization of Tungsten and Tin. Therefore, one of the main objectives of the work is to establish in what form Niobium is found, as well as to establish the mineral chemistry of Wolframite in order to discover other interesting elements.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	2
ABSTRACT .....	3
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....	9
1.1. EL WOLFRAMIO: UN ELEMENTO CRÍTICO .....	9
1.1.1. Características y usos del wolframio.....	9
1.1.2. Precio, reservas, producción y demanda mundiales de wolframio .....	11
1.1.3. El wolframio como elemento crítico en Europa .....	13
1.1.4. Yacimientos de W-Sn en Europa.....	14
1.2. CONTEXTO GEOGRÁFICO .....	16
1.3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	17
1.3.1. GEOLOGÍA DE LA ZONA SURPORTUGUESA.....	17
1.3.1.1. Magmatismo de la Zona Surportuguesa .....	19
1.3.2. LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA.....	21
1.4. DEPÓSITOS ASOCIADOS A ROCAS INTRUSIVAS.....	23
1.4.1. INTRODUCCIÓN .....	23
1) Depósitos ortomagmáticos .....	23
2) Depósitos magmático-hidrotermales.....	23
1.4.2. YACIMIENTOS DE W-Sn ASOCIADOS A FILONES Y GREISEN.....	26
1.4.2.1. Modelo genético de los depósitos de W-Sn asociados a filones .....	26
1.4.2.2. Tipos de fluidos asociados al transporte y la deposición de W .....	31
1.4.2.3. Mina de Panasqueria .....	32
CAPÍTULO 2: GEOLOGÍA LOCAL DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	37
2.1. INTRODUCCIÓN.....	37
2.2. GEOLOGÍA DEL SECTOR.....	37
2.2.1. Litologías aflorantes.....	37
2.2.2. Deformación y metamorfismo.....	38
2.2.3. Mineralizaciones y antecedentes mineros .....	38
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS Y METODOLOGÍA .....	43
3.1. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	43
3.2. MUESTRAS ESTUDIADAS.....	43
3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS .....	48
3.3.1. Microscopía de luz transmitida y reflejada .....	48
3.3.2. Microanálisis mediante microsonda electrónica (Electron MicroProbe Analysis: EMPA).....	48
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS .....	50
4.1. MINERALOGÍA Y TEXTURAS .....	50
4.2. QUÍMICA MINERAL .....	60
4.2.1. Elementos mayores y traza de la wolframita.....	64
CAPÍTULO 5: INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS .....	70
5.1. INTERPRETACIÓN DE LAS TEXTURAS DE LOS FILONES DE CUARZO CON WOLFRAMITA .....	70
5.2. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN EN LA WOLFRAMITA .....	70
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	75

<b>6.1. CONCLUSIONES</b> .....	<b>75</b>
<b>6.2. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>78</b>

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1.</b> GRÁFICOS DE LAS PRINCIPALES INDUSTRIAS QUE UTILIZAN WOLFRAMIO. FUENTE: INTERNACIONAL TUNGSTEN INDUSTRY ASSOCIATION (ITIA), 2015. ....	10
<b>FIGURA 2.</b> RESERVAS MUNDIALES DE WOLFRAMIO (USGS 2017-2018).....	11
<b>FIGURA 3.</b> GRÁFICO DE LA COMPARACIÓN ENTRE PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE WOLFRAMIO EN EL MUNDO (ITIA, 2015). ....	11
<b>FIGURA 4.</b> GRÁFICO DE LA DEMANDA MUNDIAL DE WOLFRAMIO POR AÑOS. SE PUEDE OBSERVAR UNA CLARA TENDENCIA AL ALZA EN LA DEMANDA DE W (ITIA: ROSKILL FORECAST).....	12
<b>FIGURA 5.</b> HISTÓRICO DEL PRECIO (\$/TM) DEL WOLFRAMIO (WWW.METALARY.COM).....	12
<b>FIGURA 6.</b> LISTADO DE MATERIAS PRIMAS FUNDAMENTALES PUBLICADA POR LA UE ENTRE LOS QUE SE ENCUENTRA EL WOLFRAMIO. ....	13
<b>FIGURA 7.</b> GRÁFICO DE LA IMPORTANCIA ECONÓMICA Y RIESGO DE SUMINISTRO DE LAS MATERIAS PRIMAS CRÍTICAS EN EL QUE APARECE EL WOLFRAMIO (COMISIÓN EUROPEA, 2017).....	14
<b>FIGURA 8.</b> LOCALIZACIÓN Y PARAGÉNESIS MINERAL DE ALGUNOS DE LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE W-Sn EN EUROPA .....	15
<b>FIGURA 9.</b> LOCALIZACIÓN DEL PERMISO DE INVESTIGACIÓN “Zaidín” (ZONA DE ESTUDIO) EN EL MAPA TOPOGRÁFICO NACIONAL A ESCALA 1:200.000. ELABORACIÓN PROPIA. ....	16
<b>FIGURA 10.</b> DIVISIÓN DEL MACIZO IBÉRICO, CASTRO (1987). ....	17
<b>FIGURA 11.</b> MAPA GEOLÓGICO DE LA ZONA SURPORTUGUESA INDICANDO LA LOCALIZACIÓN DE LAS PRINCIPALES MINERALIZACIONES DE SULFUROS MASIVOS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA. EN ROJO, SEÑALADA EL ÁREA DE INTERÉS. MODIFICADO DE SÁEZ ET AL. (1999). ....	18
<b>FIGURA 12.</b> IMAGEN DE LA CARTOGRAFÍA GEOLÓGICA 200K DEL IGME, EN EL QUE SE PUEDEN OBSERVAR LA RELACIÓN ESPACIAL DE LOS GRANITOS PERALUMÍNICOS PRÓXIMOS A LA ZONA DE ESTUDIO Y LA ZONA CON MINERALIZACIONES DE Sn-W AFLORANTES ( R. SÁEZ). REALIZACIÓN PROPIA. ....	20
<b>FIGURA 13.</b> ANOMALÍA MAGNÉTICA POSITIVA PRESENTE EN LA ZONA DE ESTUDIO. FUENTE: SIGEOF Y PROCESADO DE LOS DATOS PROPIO. ....	21
<b>FIGURA 14.</b> COLUMNA ESTRATIGRÁFICA REPRESENTATIVA DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA. GRUPO PQ: 1) PIZARRAS Y CUARZOARENITAS; 2) NIVELES DISCONTINUOS Y LENTEJONES DE CONGLOMERADOS; 3) CALIZAS CON CRINOIDES; CVS: 4) DIABASAS; 5) PIZARRAS GRISES Y NEGRAS; 6) ROCAS VOLCÁNICAS FÉLSICAS; 7) ROCAS VULCANOCLÁSTICAS FÉLSICAS; 8) SULFUROS MASIVOS; 9) JASPES Y CHERTS MANGANESÍFEROS; 10) ROCAS VOLCÁNICAS MÁFICAS; 11) VULCANITAS MÁFICAS CON FRECUENTES ESTRUCTURA TIPO PILLOW LAVA; 12) LAVAS Y BRECHAS MÁFICAS 13) CALIZA; 14) ARENISCAS VULCANODETRÍTICAS; 15) PIZARRAS MORADAS; 16) ARENISCAS Y BRECHAS VULCANODETRÍTICAS; GRUPO CULM: 17) PIZARRAS NEGRAS RICAS EN POSIDONIAS; 18) PIZARRAS Y LITARENITAS DE FACIES FLYSCH. (MODIFICADO DE SÁEZ ET AL. 1999). ....	22
<b>FIGURA 15.</b> PRINCIPALES TIPOLOGÍAS DE DEPÓSITOS ORTOMAGMÁTICOS.....	23
<b>FIGURA 16.</b> SECCIÓN ESQUEMÁTICA TÍPICA DE UN DEPÓSITO Sn-W CON ALTERACIÓN TIPO GREISEN (REED, 1986). ....	27
<b>FIGURA 17.</b> REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS FORMAS MÁS HABITUALES DE DEPÓSITO DE W-Sn. SE PUEDEN OBSERVAR, EN LOS MODELOS, ZONAS CON MINERALIZACIÓN INTRABATOLÍTICAS Y, TAMBIÉN, PERIBATOLÍTICAS (ELEONORA CAROCCI, 2020). ....	27
<b>FIGURA 18.</b> REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS PROCESOS MAGMÁTICO-HIDROTERMALES QUE LLEVAN A LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS TIPO GREISEN DE W-Sn (ROBB, 2005; CHELLE-MICHOU, 2017).....	28
<b>FIGURA 19.</b> EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA Y ACIDEZ DE LOS FLUIDOS ASOCIADOS A LAS PRINCIPALES FASES DE ALTERACIÓN HIDROTERMAL EN SISTEMAS GREISEN DE W-Sn (ZARAIKY ET AL., 1995). ....	28
<b>FIGURA 20.</b> STOCKSCHEIDER: TIPO DE TEXTURA DE SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL CON CRISTALES DE CUARZO Y FELDESPATO PERPENDICULARES AL CONTACTO, FORMADO POR LA MEZCLA DE DOS MAGMAS CON DISTINTAS VISCOSIDADES. AUTOR DESCONOCIDO. ....	29
<b>FIGURA 21.</b> SECCIONES Y PLANTAS TÍPICAS DE DEPÓSITOS TIPO GREISEN MOSTRANDO ZONACIONES EN ALTERACIONES HIDROTERMALES Y DISTRIBUCIÓN DE LOS METALES (COX AND BAGBY, 1986). ....	29

<b>FIGURA 22.</b> FOTOGRAFÍAS DE FILONES DEL YACIMIENTO DE SN-W SAN FINX (A CORUÑA), EN LAS QUE SE PUEDE OBSERVAR EL ASPECTO TÍPICO DE LAS MINERALIZACIONES DE SN-W EN FILONES DE CUARZO. FUENTE: PROPIA .....	30
<b>FIGURA 23.</b> COMPARATIVA DE TONELAJE Y LEY DE ALGUNOS DE LOS YACIMIENTOS MÁS IMPORTANTES DEL MUNDO (MODIFICADO DE SINCLAIR, 1996). .....	31
<b>FIGURA 24.</b> CORTE GEOLÓGICO QUE MUESTRA LA RELACIÓN ESPACIAL ENTRE LOS FILONES MINERALIZADOS Y LA CÚPULA CON ALTERACIÓN TIPO GREISEN. (MODIFICADO POR LAUNAY, 2018). .....	33
<b>FIGURA 25.</b> SECUENCIA PARAGENÉTICA (POLYA ET AL., 2000). .....	34
<b>FIGURA 26.</b> ASPECTO TÍPICO DE LAS VENAS MINERALIZADAS DE PANASQUEIRA QUE, ADEMÁS, PUEDEN SERVIR COMO MODELO PROTOTÍPICO DE VENAS MINERALIZADAS EN SISTEMAS GREISEN DE W-SN. FUENTE: ALMONTY INDUSTRIES ( <a href="https://almonty.com">HTTPS://ALMONTY.COM</a> ). .....	34
<b>FIGURA 27.</b> VENA EN LA QUE SE PUEDE APRECIAR LAS PRINCIPALES FASES DE DEPOSICIÓN Y ASOCIACIÓN ENTRE ELLOS. FUENTE: ALMONTY INDUSTRIES ( <a href="https://almonty.com">HTTPS://ALMONTY.COM</a> ). .....	35
<b>FIGURA 28.</b> MAPA GEOLÓGICO A ESCALA 1:25000 EN LA QUE SE PUEDE VER LA DELIMITACIÓN EL PERMISO DE INVESTIGACIÓN (ZONA DE ESTUDIO). FUENTE: PORTAL ANDALUZ DE LA MINERÍA, 1999. ....	37
<b>FIGURA 29.</b> TESTIFICACIÓN DEL SONDEO CEJO-1 LOCALIZADO EN LA ZONA DE ESTUDIO. SE PUEDE VER SU LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA EN LA FIGURA 28. FUENTE: LITOTECA DEL IGME (PEÑARROYA, CÓRDOBA). ....	40
<b>FIGURA 30.</b> FRAGMENTO DE UN FILÓN DE CUARZO CON MINERALIZACIÓN DE WOLFRAMITA PERTENECIENTE AL ÁREA DE ESTUDIO. FUENTE PROPIA. ....	40
<b>FIGURA 31.</b> FRAGMENTO DE FILÓN CON MINERALIZACIÓN DE Sn (CASITERITA). SE PUEDE OBSERVAR, EN LA PARTE INFERIOR DE LA MUESTRA, LA SALBANDA CON LA MOSCOVITIZACIÓN CARACTERÍSTICA DE LOS SISTEMAS GREISEN. FUENTE PROPIA. ....	41
<b>FIGURA 32.</b> MAPA GEOLÓGICO CON DELIMITACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO EN LA QUE SE PUEDE OBSERVAR, EN ROJO, LOS LUGARES EN LOS QUE SE ENCONTRÓ MINERALIZACIÓN DE W-SN Y SU RELACIÓN ESPACIAL CON EL SONDEO CEJO-1. CABE COMENTAR QUE EL SECTOR, NO ESTÁ LO SUFICIENTEMENTE RECONOCIDO EN CAMPO PARA PODER REALIZAR UN PLANO EXHAUSTIVO CON TODOS LOS PUNTOS CON MINERALIZACIONES AFLORANTES. FUENTE: PROPIA. ....	41
<b>FIGURA 33.</b> DESCRIPCIÓN DE VISU DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS PARA EL ESTUDIO Y DONDE PODEMOS VER, TAMBIÉN, SU CODIFICACIÓN PARA IDENTIFICACIÓN EN EL PRESENTE TRABAJO. ....	47
<b>FIGURA 34.</b> DESCRIPCIÓN MINERALÓGICA Y TEXTURAL DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS PARA SU OBSERVACIÓN EN MICROSCOPIO. ....	59
<b>FIGURA 35.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-2 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA. ....	60
<b>FIGURA 36.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-2 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA. ....	61
<b>FIGURA 37.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-2 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA. ....	61
<b>FIGURA 38.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-3 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA. ....	62
<b>FIGURA 39.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-9 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA EN LA SEGUNDA FASE DE MEDICIONES PARA CORROBORAR LA EXISTENCIA DE CIERTOS ELEMENTOS TRAZA. EN ROJO, SE PUEDE OBSERVAR LOS PUNTOS DE MEDICIÓN CON EL NÚMERO CORRESPONDIENTE AL DE LA TABLA DE RESULTADOS. ....	62
<b>FIGURA 40.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-3 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA EN LA SEGUNDA FASE DE MEDICIONES PARA CORROBORAR LA EXISTENCIA DE CIERTOS ELEMENTOS TRAZA. EN ROJO, SE PUEDE OBSERVAR LOS PUNTOS DE MEDICIÓN CON EL NÚMERO CORRESPONDIENTE AL DE LA TABLA DE RESULTADOS. ....	63
<b>FIGURA 41.</b> IMAGEN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSE) CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA ZA-2 EN LA QUE SE TOMARON MEDICIONES CON EMPA EN LA SEGUNDA FASE DE MEDICIONES PARA CORROBORAR LA EXISTENCIA DE CIERTOS ELEMENTOS TRAZA. EN ROJO, SE PUEDE OBSERVAR LOS PUNTOS DE MEDICIÓN CON EL NÚMERO CORRESPONDIENTE AL DE LA TABLA DE RESULTADOS. ....	63
<b>FIGURA 42.</b> ANTICORRELACIÓN Fe vs Mn QUE DEMUESTRA LA SUSTITUCIÓN ISOVALENTE $Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ COMO EXTREMOS DE LA SERIE HÜBNERITA-FERBERITA RESPECTIVAMENTE. ....	71
<b>FIGURA 43.</b> CLASIFICACIÓN DE LOS PUNTOS ANALIZADOS CON EMPA DENTRO DE LA SERIE SOLUCIÓN SÓLIDA HÜBNERITA-WOLFRAMITA-FERBERITA. ....	71
<b>FIGURA 44.</b> ANTICORRELACIÓN $W^{6+}+Fe^{2+}+Mn^{2+}$ vs $Nb^{5+}+Fe^{3+}$ OBTENIDA DE LOS RESULTADOS DE EMPA. ....	73
<b>FIGURA 45.</b> SECCIÓN ESQUEMÁTICA E HIPOTÉTICA DEL DEPÓSITO DE W-SN-(Nb) OBJETO DE ESTUDIO EN EL PRESENTE TRABAJO Y EN EL QUE SE PUEDE OBSERVAR EL SONDEO CEJO-1. 1) ENCAJANTE METAMÓRFICO DEL GRUPO PQ. 2) AUREOLA DE METAMORFISMO QUE, EN EL SONDEO CEJO-1, APARECE DESDE LA COTA 108,5 M. 3) ZONA DE FILONES CON DISPOSICIÓN TIPO STOCKWORK QUE APARECE DESDE LA COTA 324,45M,	

4) FILONES DE CUARZO CON MINERALIZACIÓN DE W-SN-(NB) QUE AFLORAN EN SUPERFICIE. 5) ZONA DE GREISEN MASIVO EN UNA ZONA DE CÚPULA GRANÍTICA.6) INTRUSIVO QUE, PROBABLEMENTE, PROVENGA DE MAGMAS TIPO S. ....	76
--	----

## **LISTA DE TABLAS**

<b>TABLA 1.</b> TIPOS DE MAGMAS Y SUS MINERALIZACIONES ASOCIADAS (PITCHER 1983). ....	24
<b>TABLA 2.</b> DEPÓSITOS MAGMÁTICO-HIDROTERMALES MÁS REPRESENTATIVOS Y SUS CONDICIONES DE FORMACIÓN. (HEDENQUIST, J.; LOWESTERN, J.B. 1994). ....	26
<b>TABLA 3.</b> RECURSOS MEDIDOS E INDICADOS DE LA MINA DE PANASQUEIRA (SEPTIEMBRE DE 2016). FUENTE: ALMONTY INDUSTRIES (HTTPS://ALMONTY.COM).....	33
<b>TABLA 4.</b> ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DADOS EN WT% DE ÓXIDOS DE LAS WOLFRAMITAS ANALIZADAS. ....	64
<b>TABLA 5.</b> ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DADOS EN WT% DE ELEMENTO DE LAS WOLFRAMITAS ANALIZADAS. .	65
<b>TABLA 6.</b> ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DADOS EN APFU (ATOMS PER FORMULA UNIT) DE ELEMENTO DE LAS WOLFRAMITAS ANALIZADAS. ....	66
<b>TABLA 7.</b> SEGUNDA FASE DE ANÁLISIS CON EMPA PARA COMPROBAR LA EXISTENCIA DE CIERTOS ELEMENTOS DE INTERÉS. EXPRESADO EN Wt % ELEMENTO. <b>WOLFRAMIO, HIERRO Y MANGANESO:</b> .....	66
<b>TABLA 8.</b> TABLA EN LA QUE PODEMOS OBSERVAR QUE, EN LA SEGUNDA FASE DE EMPA, SU EXISTENCIA NO ES CONCLUYENTE. ....	67
<b>TABLA 9.</b> TABLA DE CÁLCULO DEL $Fe^{2+}$ Y $Fe^{3+}$ A PARTIR DE LOS DATOS DE EMPA. ....	72

## **ECUACIONES**

<b>ECUACIÓN 1.</b> ECUACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $FeWO_4$ - $FeNbO_4$ .....	72
--	----



# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

## 1.1. EL WOLFRAMIO: UN ELEMENTO CRÍTICO

### 1.1.1. Características y usos del wolframio

El wolframio, también conocido como tungsteno, es un elemento químico situado en el grupo 6 de tabla periódica, su número atómico es el 74, su masa atómica es de 183,85 y es representado con el símbolo W.

El wolframio es un metal muy poco común en la corteza terrestre. Además, posee puntos de fusión y ebullición sumamente altos, convirtiéndose en uno de los metales con valores más altos en ambos aspectos.

Debido a sus propiedades similares a la de otros elementos, es catalogado como un metal de transición, encontrándose en el bloque “d” de la tabla periódica.

A pesar de ser dúctil, el wolframio es un metal sumamente denso, teniendo una densidad mayor a la del plomo o el uranio.

Se trata de un metal cuya producción se basa en procesos de sinterización.

#### Propiedades físicas

- Su punto de ebullición se encuentra a los 5930 °C, y su punto de fusión a los 3422 °C.
- El wolframio posee el coeficiente de dilatación térmica más bajo de todos los metales.
- Se trata de un metal con propiedades magnéticas.
- La densidad del wolframio o tungsteno es de 19250 kg/m<sup>3</sup>.
- Bajo presiones normales y a temperatura ambiente, se encuentra en estado sólido en la naturaleza.
- Tiene un índice de dureza en la escala de Mohs de 7,5.

#### Propiedades químicas

- El wolframio es un metal muy resistente a la corrosión.
- Atómicamente, posee 74 protones, 74 electrones y 108 neutrones.
- Se trata de un elemento de rápida oxidación al entrar en contacto con el aire de la atmósfera.
- Los estados de oxidación más comunes del wolframio se sitúan entre -2 y +6.
- El wolframio o tungsteno es un elemento difícil de alear. Este proceso solo es posible al combinarlo con metales de tipo ferrosos y reflectarios. No obstante, el aluminio es el metal con el que mejor logra alearse.
- Biológicamente, es el elemento más pesado que se puede encontrar en biomoléculas y seres vivos.
- Se trata de un metal que se oxida con rapidez al estar en contacto con agua oxigenada y ácido nítrico.
- El tungsteno o wolframio soporta el contacto con la mayoría de los ácidos conocidos, a excepción del ácido nítrico.

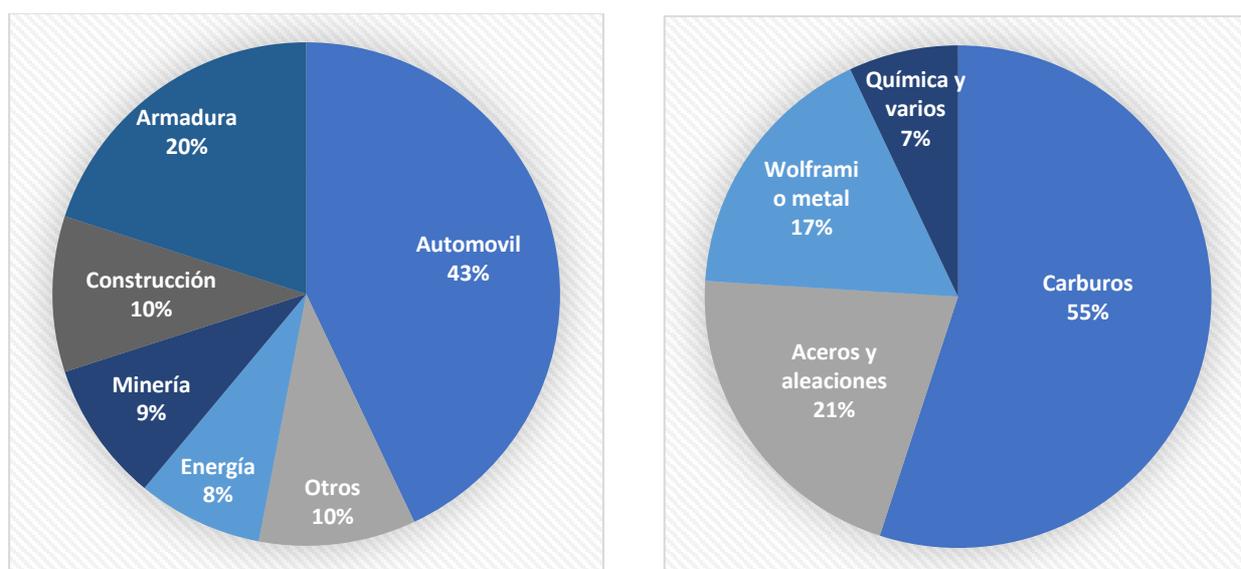
#### Propiedades mecánicas

- Se trata de un metal altamente resistente al desgaste.

#### Usos

Debido a sus propiedades, el wolframio se usa en muchas formas y encuentra muchas aplicaciones industriales, especialmente en el desarrollo de nuevas tecnologías.

En su forma metálica (17% del W producido), el tungsteno se utiliza en la fabricación de filamentos para bombillas incandescentes, contactores electrónicos y también en la fabricación de resistencias calefactoras para hornos industriales. Debido a su naturaleza altamente refractaria, el wolframio es también uno de los principales constituyentes utilizados en el revestimiento de la cámara de plasma del reactor de fusión nuclear del proyecto ITER. Las aleaciones de wolframio y las superaleaciones (21%) se utilizan para fabricar piezas que requieren resistencia a altas temperaturas, como los motores de avión. En forma de carburos (55%), el tungsteno se utiliza para producir diversas herramientas que deben resistir el desgaste y la corrosión, como herramientas de corte, taladros, brocas e incluso bolígrafos. Por último, en forma de óxido, el tungsteno es un compuesto electrocrómico (cambio de color reversible en presencia de un campo eléctrico) utilizado en la fabricación de "gafas inteligentes".



**Figura 1.** Gráficos de las principales industrias que utilizan wolframio. Fuente: Internacional Tungsten Industry Association (ITIA), 2015.

### 1.1.2. Precio, reservas, producción y demanda mundiales de wolframio

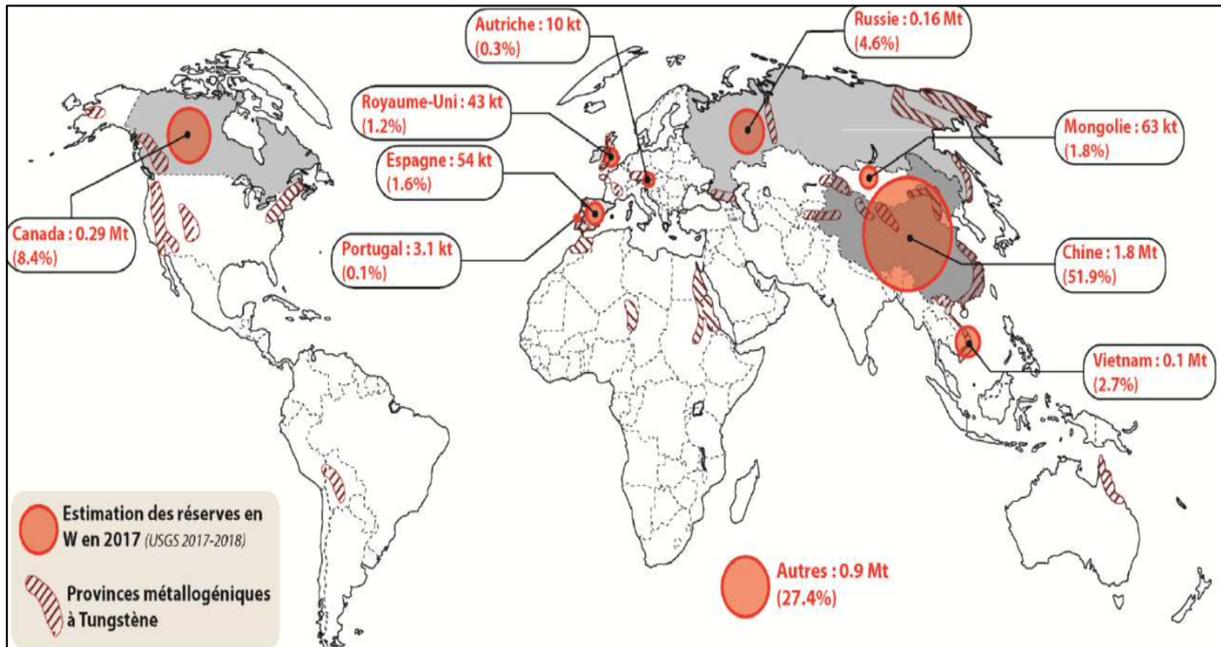


Figura 2. Reservas mundiales de wolframio (USGS 2017-2018).

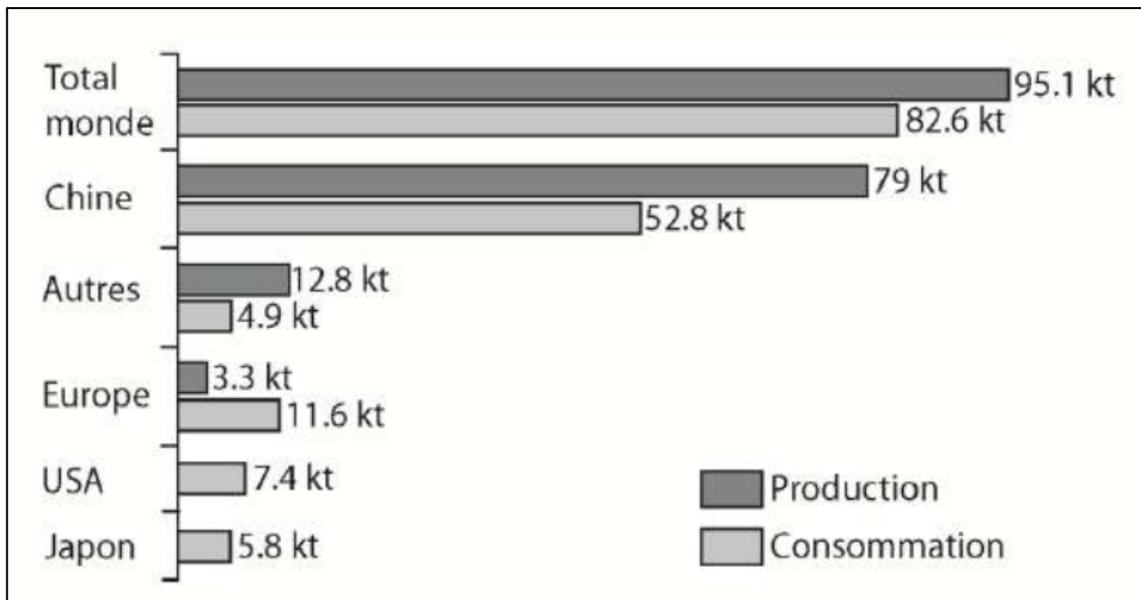
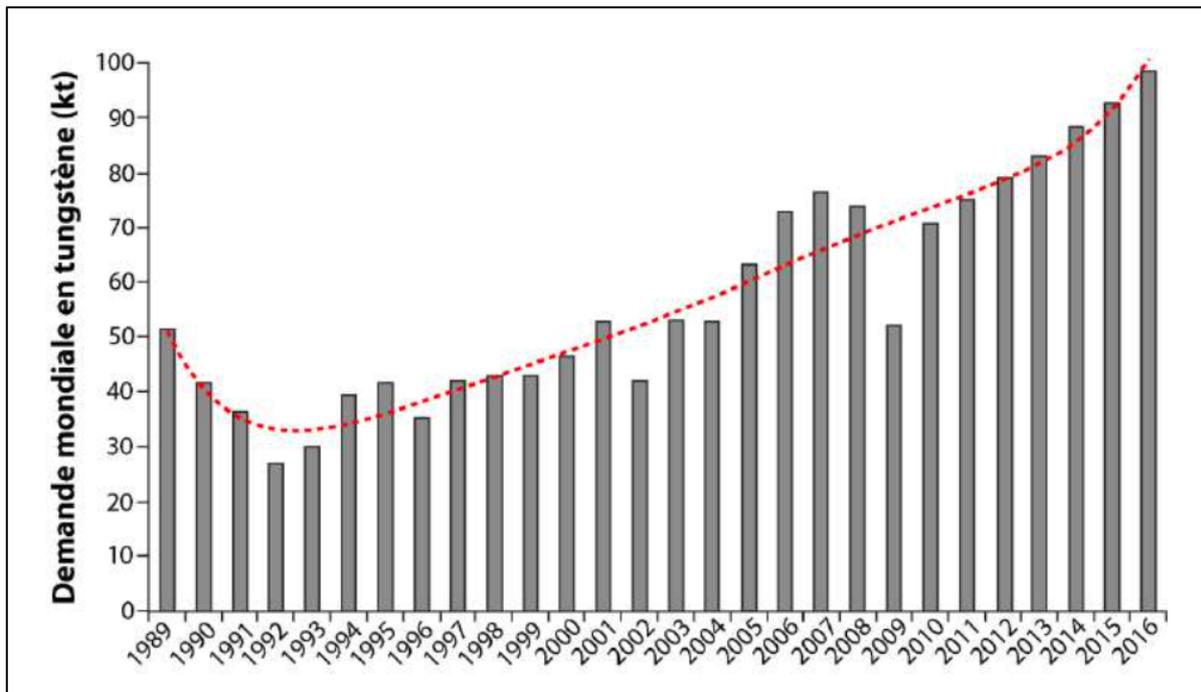
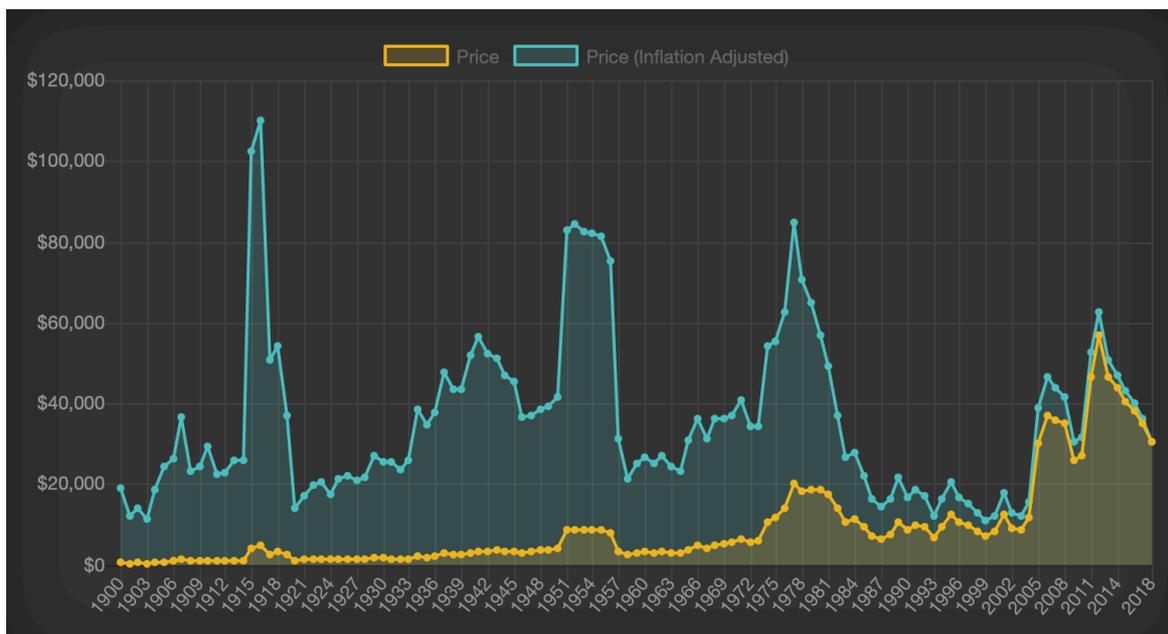


Figura 3. Gráfico de la comparación entre producción y consumo de wolframio en el mundo (ITIA, 2015).



**Figura 4.** Gráfico de la demanda mundial de wolframio por años. Se puede observar una clara tendencia al alza en la demanda de W (ITIA: Roskill forecast).



**Figura 5.** Histórico del precio (\$/Tm) del wolframio ([www.metalary.com](http://www.metalary.com)).

Tras ver los gráficos anteriores, se pueden extraer una serie de conclusiones:

- El precio del wolframio tiene una tendencia al alza.
- La demanda mundial de wolframio es, claramente, cada vez mayor.
- Europa, y en general todo el mundo, tiene un déficit en el balance producción-consumo de wolframio.
- La producción mundial depende, casi completamente, de China.

Todos estos factores, tienen importantes implicaciones. Por un lado, el wolframio es un metal con un alto atractivo para las empresas mineras, tanto por su precio como por su fácil salida en el mercado debido al déficit en el balance producción-consumo de la mayoría de países del mundo. Además, centrándonos en Europa, cabe destacar la posición poco ventajosa ya que, el suministro, al no ser posible satisfacerlo con recursos propios, depende en un porcentaje muy elevado de China, quien controla la disponibilidad en el mercado mundial.

Lo anteriormente dicho, permite introducir el siguiente apartado en el que se detallará la posición de Europa con respecto al déficit de algunos metales, considerados críticos, entre los que se encuentra el wolframio.

### 1.1.3. El wolframio como elemento crítico en Europa

Los metales, minerales y materiales naturales forman parte de nuestra vida diaria. Estas materias primas, que son vitales para la economía y presentan un alto riesgo en el suministro, se denominan materias primas fundamentales. Las materias primas fundamentales son esenciales para el funcionamiento y la integridad de una amplia variedad de ecosistemas industriales.

Con motivo de la preocupación que supone el desabasto de estas materias primas, la Unión Europea, en 2014, 2017 y, por último, en 2020, realizó un informe titulado: “Resiliencia de las materias primas fundamentales: trazando el camino hacia un mayor grado de seguridad y sostenibilidad”.

En dicho documento, se establece un listado de elementos de especial interés para la Unión Europea.

Materias primas fundamentales en 2020 (en negrita, las nuevas en comparación con la lista de 2017)		
Antimonio	Hafnio	Fósforo
Barita	Tierras raras pesadas	Escandio
Berilio	Tierras raras ligeras	Silicio metálico
Bismuto	Indio	Tantalio
Borato	Magnesio	<b>Wolframio</b>
Cobalto	Grafito natural	Vanadio
Carbón de coque	Caucho natural	<b>Bauxita</b>
Espato flúor	Niobio	<b>Litio</b>
Galio	Metales del grupo del platino	<b>Titanio</b>
Germanio	Fosforita	<b>Estroncio</b>

*Figura 6. Listado de materias primas fundamentales publicada por la UE entre los que se encuentra el wolframio.*

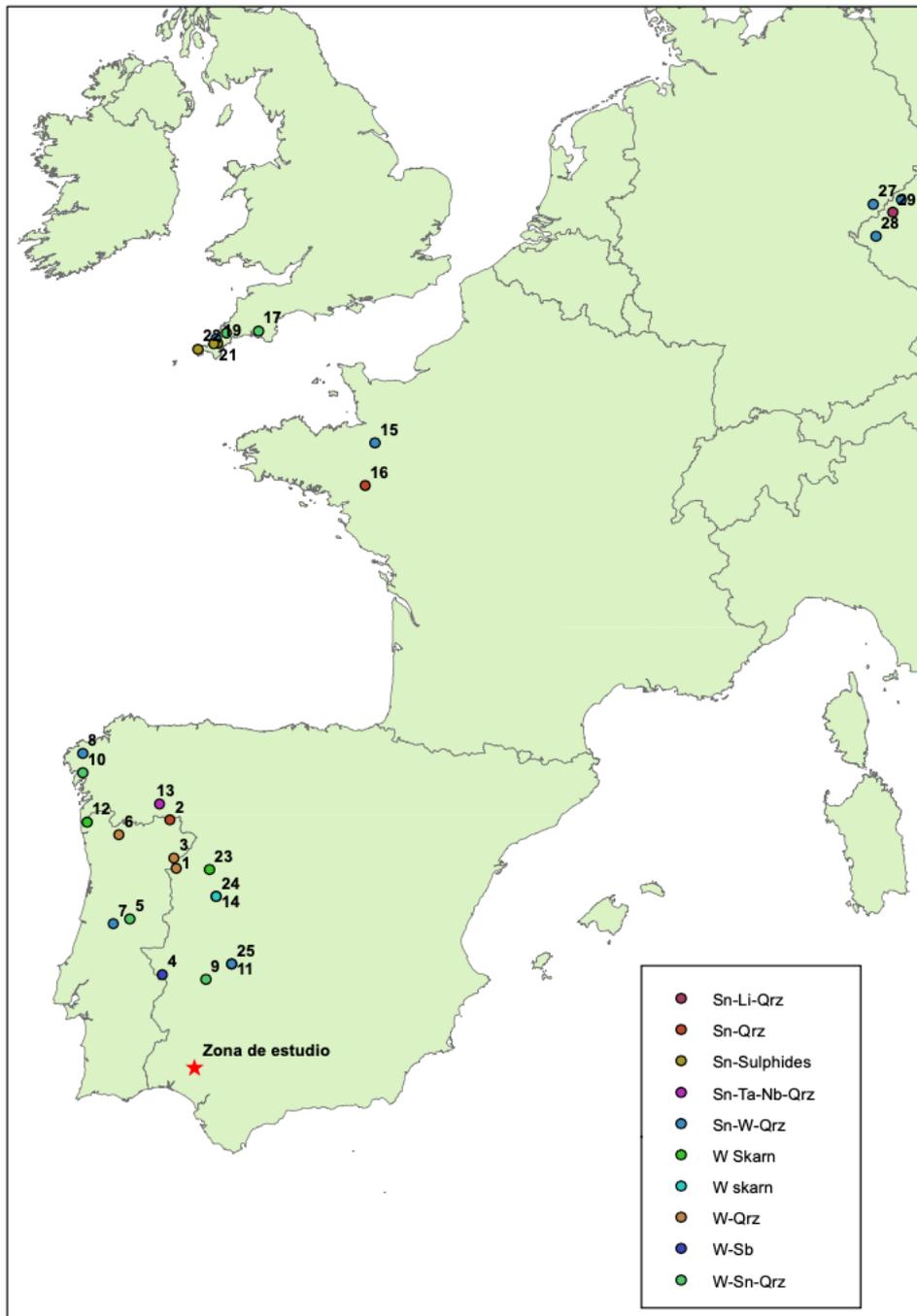
La Comisión europea, tiene como objetivo intensificar su trabajo con las redes de previsiones estratégicas a fin de obtener pruebas sólidas y planificar escenarios de suministro, demanda y uso de materias primas para sectores estratégicos.

China, los Estados Unidos, Japón y otros países trabajan ya con gran rapidez para garantizar el suministro futuro, diversificar las fuentes de abastecimiento mediante asociaciones con países ricos en recursos y desarrollar sus cadenas de valor internas basadas en materias primas.

La UE, tiene intención de actuar para asegurar un suministro de materias primas seguro y sostenible. El plan de acción de la UE sobre las materias primas fundamentales se basará en:

- Desarrollar cadenas de valor resilientes para los ecosistemas industriales de la Unión.
- Reducir la dependencia de materias primas fundamentales originales a través del uso circular de los recursos, la sostenibilidad de los productos y la innovación.
- Fortalecer el abastecimiento y la transformación sostenibles y responsables de materias primas a escala interna en la Unión europea.
- Diversificar el suministro a través de un abastecimiento sostenible y responsable desde terceros países, reforzando el comercio abierto regulado de materias primas y eliminando las distorsiones al comercio internacional.

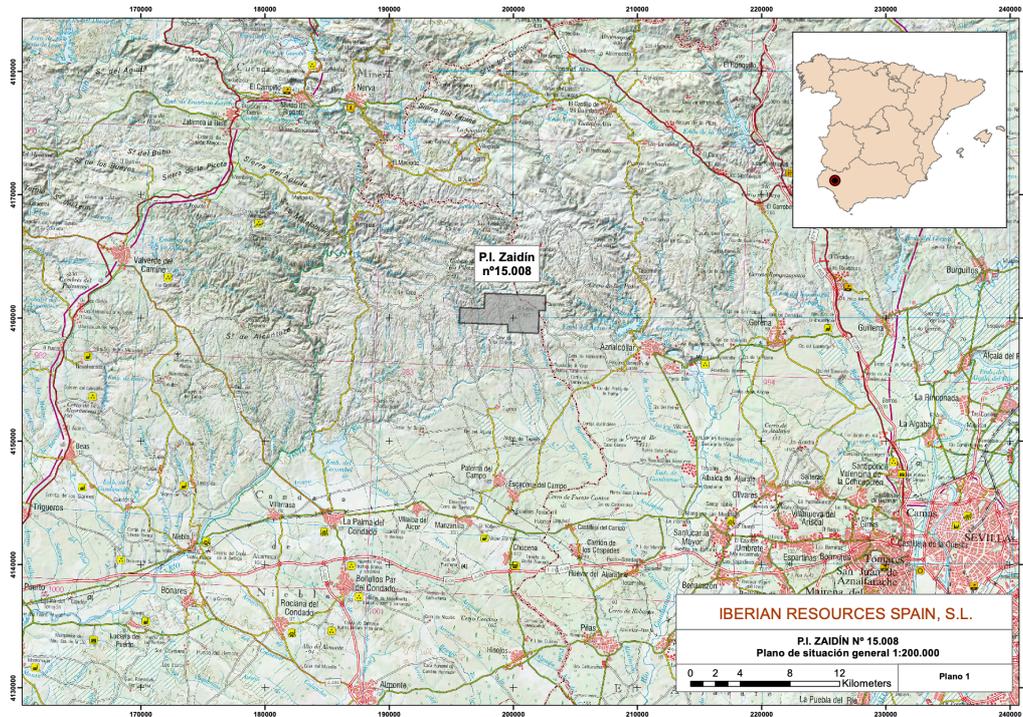




*Figura 8. Localización y paragénesis mineral de algunos de los principales yacimientos de W-Sn en Europa*

## 1.2. CONTEXTO GEOGRÁFICO

La zona de estudio, corresponde a la superficie del Permiso de Investigación “Zaidín”, solicitado ante la delegación territorial de Minas de Huelva en marzo de 2018 y con nº de registro 15.008. Se encuentra situado al este de la provincia de Huelva y al oeste de la de Sevilla, dentro de los términos municipales de Escacena del Campo y Aznalcóllar.



*Figura 9. Localización del permiso de investigación “Zaidín” (zona de estudio) en el Mapa Topográfico Nacional a escala 1:200.000. Elaboración propia.*

Las vías de comunicación más importantes, que dan acceso a la zona de estudio, son la carretera A-472, Hu-6110.

En toda su superficie, existe una importante red de pistas y caminos que permiten el acceso a gran parte del mismo.

Los núcleos urbanos más importantes son: Escacena del campo, Paterna del Campo y Aznalcóllar, localizados a unos 10 kilómetros de media.

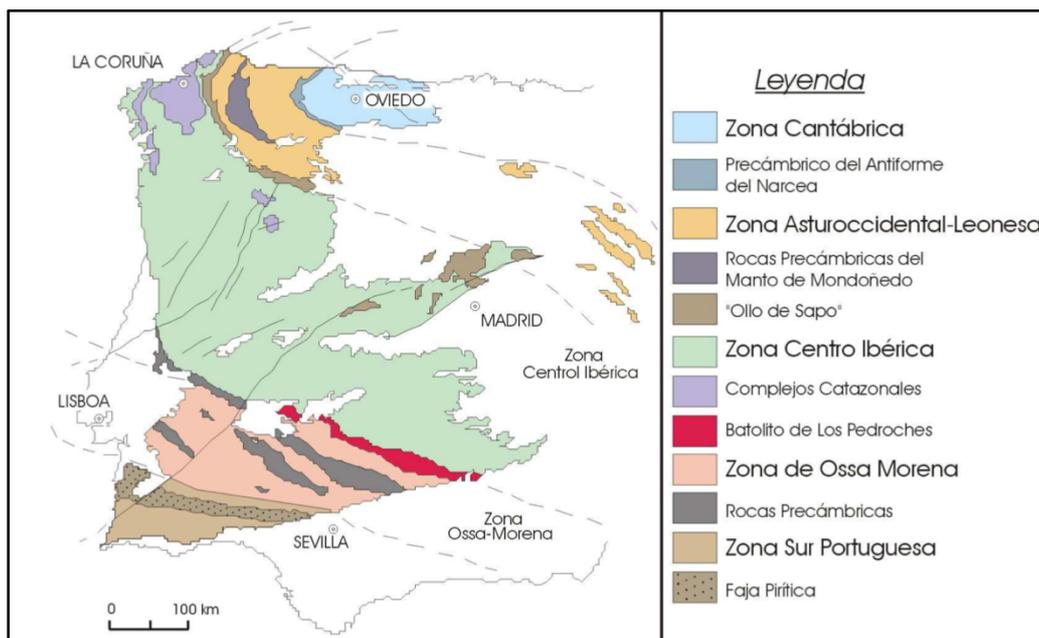
### 1.3. CONTEXTO GEOLÓGICO

La zona de estudio, se encuentra dentro del Macizo Ibérico, más concretamente, en la zona Surportuguesa.

El Macizo Ibérico ocupa la mitad occidental de la Península Ibérica y es uno de los afloramientos de más importantes del Cinturón Hercínico Europeo. El Macizo Ibérico, se formó como respuesta a la colisión de los continentes de Gondwana y Laurentia (MATTE, 1968; JULIVERT Y MARTÍNEZ, 1987; LEFORT, 1989; PÉREZ-ESTAÚN *et al.*, 1991; MARTÍNEZ CATALÁN *et al.*, 1997) y fue posteriormente fragmentado en el proceso de la apertura del Océano Atlántico.

Los términos “Hercínico” y “Varisco” se consideran equivalentes y se refieren al episodio orogénico que tuvo lugar desde el Devónico Superior hasta el Carbonífero Superior, aunque el macizo incluye terrenos con eventos tectonometamórficos del Devónico Inferior y Silúrico Superior.

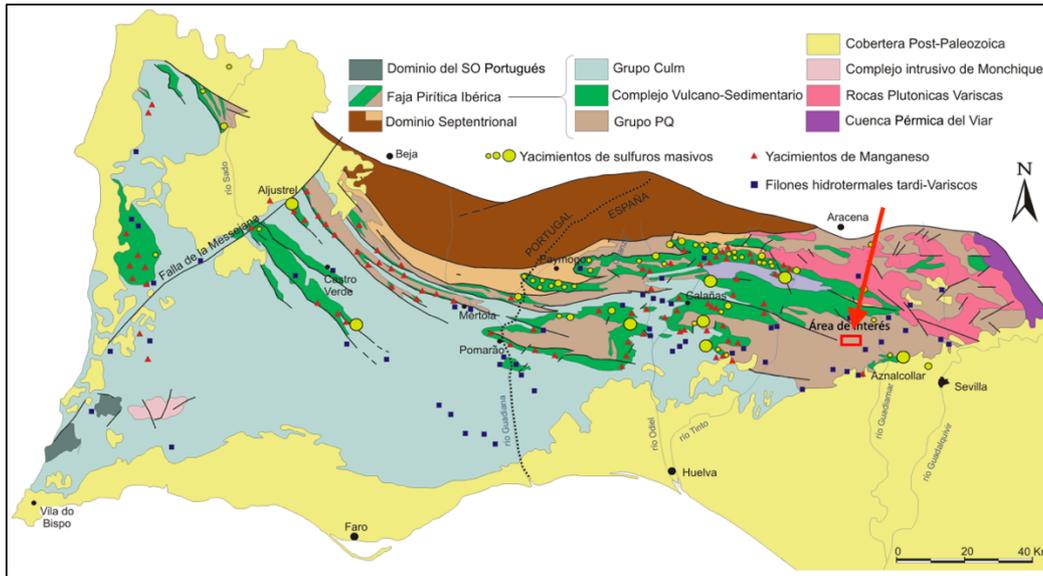
La Cadena Varisca ha sido dividida en diversas zonas en función de sus características paleogeográficas, estratigráficas, tectónicas, metamórficas y magmáticas y el Macizo Ibérico es el único afloramiento de la cadena en que se ha reconocido al completo esta zonación. En la actualidad se distinguen de NE a SO en el Macizo Ibérico, las siguientes: Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental Leonesa, Zona Centro Ibérica, Zona de Galicia-Trás-os-Montes, Zona de Ossa-Morena y Zona Surportuguesa



*Figura 10. División del Macizo Ibérico, Castro (1987).*

#### 1.3.1. GEOLOGÍA DE LA ZONA SURPORTUGUESA

La Zona Surportuguesa se subdivide en cinco dominios que, siguiendo la descripción de Oliveira (1990), son, de Norte a Sur, los detallados a continuación:



**Figura 11.** Mapa Geológico de la Zona Surportuguesa indicando la localización de las principales mineralizaciones de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. En rojo, señalada el área de interés. Modificado de Sáez et al. (1999).

**Cinturón ofiolítico Beja-Acebuché:** Sirve como límite Norte con la Zona de Ossa Morena. Está constituido principalmente por anfibolitas, metagabros, anfibolitas y serpentinitas; rocas atravesadas por una red de diques de metabasaltos.

Los datos geoquímicos han determinado su interpretación ofiolítica, como materiales obducidos respecto a la corteza continental de la Zona de Ossa-Morena. Esto concuerda con su disposición estructural general, si bien hacia el Este tiene lugar una inversión de la serie, con materiales de la Zona Ossa-Morena sobre las ofiolitas, causada por una deformación posterior. Su edad es un tanto discutida, pero se puede situar entre el Silúrico y Devónico medio. Con certeza es más antigua que el Fameniano.

**Antiforme del Pulo do Lobo:** Limitado al Norte por una gran falla y al Sur por un importante cabalgamiento, está integrado por un monótono conjunto de pizarras negras, filitas, grauvacas y cuarcitas, con algunos metabasaltos en su parte basal. Estas rocas presentan una intensa deformación tectónica y han sido interpretadas como un prisma de acreción de una zona de subducción, con edad Devónico inferior-medio.

**Faja Pirítica Ibérica:** Limitada al Norte por el cabalgamiento del Pulo do Lobo, por el Sur acaba mediante un contacto normal con las rocas del dominio siguiente. El dominio, con edad Devónico medio-Carbonífero superior, comprende materiales que abarcan desde la situación preorogénica hasta la etapa sinorogénica de la evolución varisca. Constituido por una superposición de unidades cabalgantes alóctonas, integradas por tres conjuntos litoestratigráficos bien diferenciados, que de abajo a arriba son; Dominio PQ, Complejo Vulcano-Sedimentario y Culm.

**Flysch del Bajo Alentejo:** constituye el autóctono relativo de las unidades alóctonas de la Faja Pirítica Ibérica. Está integrado por dos conjuntos litoestratigráficos, uno basal pizarroso denominado "Formación Minera" que se apoya concordante sobre el "Culm" y que tiene una edad Viseense terminal-Namuriense, y otro a techo, más arenoso, conocido como "Formación Brejeira", con una edad Namuriense medio-Westfaliense inferior.

En cuanto al magmatismo de la Zona Surportuguesa, por su relación con las mineralizaciones de W-Sn de la zona de estudio, se detalla, a continuación, un análisis del mismo.

### 1.3.1.1. Magmatismo de la Zona Surportuguesa

Las rocas plutónicas y subvolcánicas de la Zona Sudportuguesa afloran exclusivamente en el sector NE, constituyendo el Batolito de la Sierra Norte de Sevilla (de la Rosa, 1992). Intruyen en una secuencia pelítico-cuartítica de edad Devónico a Carbonífero Inferior y, ocasionalmente, en el Complejo Vulcanosedimentario de la Faja Pirítica Ibérica (Schermerhörn, 1971, Simancas 1983).

Cuatro grupos principales de rocas se pueden distinguir en el Batolito de la Sierra Norte de Sevilla (de la Rosa, 1992):

- 1) Rocas básicas de composición gabro-diorítica con anfíbol y rocas ultrabásicas acumuladas.
- 2) Monzogranitos con granate y granitoides subvolcánicos.
- 3) Tonalitas y granodioritas con enclaves microgranulares.
- 4) zonas de mezcla magmática.

1) Las **rocas básicas** de composición gabro-diorítica, constituyen cuerpos en forma de bandas kilométricas que incluyen a cuerpos subredondeados de rocas ultrabásicas acumuladas de un kilómetro hasta varias decenas de metros de tamaño. Son gabros olivínicos y gabros anortosíticos con bandeo rítmico. Ocasionalmente, las rocas básicas incluyen a rocas de composición ultramáfica, desde lherzolitas a hornblenditas olivínicas (p.ej. Castillo de las Guardas; de la Rosa y Castro, 1990).

La edad obtenida a partir de una isocrona de isótopos de Sr, con cinco muestras de rocas básicas y ultrabásicas, asumiendo cristalización de un magma basáltico en equilibrio, fue  $336 \pm 98$  Ma (de la Rosa et al., 1993), similar a las calculadas para las rocas metamórficas de la región (Dallmeyer et al., 1993) y otras rocas básicas y graníticas del Macizo Ibérico (Castro et al., 2002).

La gran abundancia de rocas básicas y ultrabásicas del Batolito de la Sierra Norte de Sevilla, en comparación con otros batolitos de las zonas internas, es un hecho distintivo de los sectores meridionales del Macizo Ibérico.

2) Las **rocas graníticas**, son monzogranitos con granates y granitoides subvolcánicos. Ambos originan metamorfismo de contacto con cordierita y andalucita en la roca pelítica encajante.

Los monzogranitos con granate forman grandes macizos kilométricos aflorando principalmente en el sector oriental del Batolito de la Sierra Norte de Sevilla (Simancas, 1983). Contienen cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y biotita como minerales esenciales, y granate, moscovita, circón, apatito y cordierita como minerales accesorios. Pueden incluir enclaves de metasedimentos biotíticos y enclaves fayalíticos, en zonas de asimilación discretas (p.ej. Macizo de Navahonda; Simancas, 1983).

La plagioclasa es subhedral, de tamaño de grano medio y zonación discontinua. Biotita y moscovita son subhedralas de tamaño de grano medio. La cordierita es subhedral, de tamaño de grano medio, y está alterada a pinnita. Por último, el granate es de composición almandínica, con una textura que sugiere un origen ígneo.

Los granitoides subvolcánicos, afloran como grandes cuerpos de 20-30 km de extensión y, también, como pequeños cuerpos de varios kilómetros. Una característica principal de estas rocas, es la gran variedad textural consistente en la presencia de texturas porfidicas, aplíticas, granofidicas y orbiculares, sugiriendo una cristalización del magma en niveles de emplazamiento superiores ( $P < 2 \pm 0,5$  kbar según el geobarómetro Al-hornblenda; de la Rosa, 1992). Estas rocas, están fuertemente metasomatizadas, con sericitización de los feldespatos, cloritización de la biotita y presencia de cavidades miarolíticas. Desde un punto de vista composicional, varían entre tonalitas y granodioritas a granitos, y ocasionalmente son trondjemitas (Macizo del Torilejo).

3) Las **tonalitas y granodioritas** son rocas mesocráticas y texturalmente homogéneas. Incluyen enclaves tonalíticos microgranulares de tamaño variable entre unos pocos milímetros y 30 cm, similares a los descritos por otros autores en granitoides calcoalcalinos (p.ej. Vernon, 1983). Las relaciones de campo indican una distribución al azar de los enclaves, aunque la abundancia de éstos es mayor en las tonalitas que en las granodioritas. La composición mineralógica de los enclaves y de la roca intermedia encajante es muy parecida, y está constituida fundamentalmente por plagioclasa, cuarzo, anfíbol, biotita y feldespato potásico, como minerales esenciales, y minerales opacos, apatito, circón, esfena y monacita, como minerales accesorios. Anfíbol y biotita aparecen frecuentemente como agregados policristalinos,

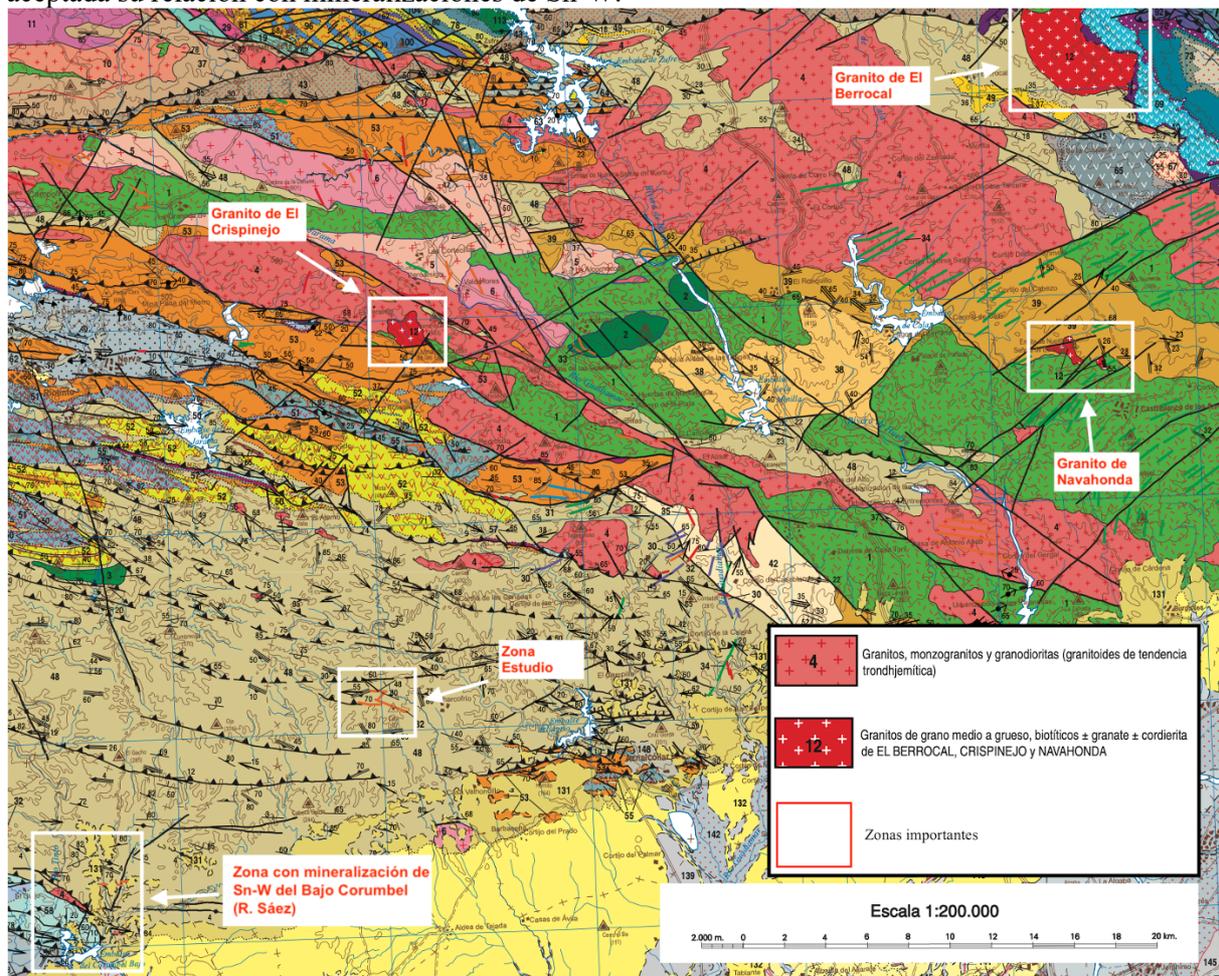
los cuales están rodeados por cuarzo, biotita y óxidos de Fe-Ti. El anfíbol es subhedral, de tamaño de grano medio, y muestras relaciones texturales de equilibrio con biotita.

4) Los contactos de los diferentes plutones de rocas máficas y félsicas son mecánicos, aunque también son frecuentes las zonas de mezcla magmática. En estas zonas existe una gran variedad composicional (desde cuarzodioritas hasta granodioritas) y textural (cuerpos y enclaves microgranulares máficos, schlierens, xenocristales, zonaciones complejas en plagioclasas), desarrollándose tanto en niveles epizonales (p.ej. Macizo de Gerena; Castro et al., 1990) como en niveles más profundos de la corteza (Macizo de Gil Márquez; Castro et al., 1995).

En el contexto descrito anteriormente, cabe destacar las rocas graníticas del punto 2) por la posible relación con depósitos de W-Sn tipo greisen. Pese a que no afloran en la zona en la que se localizan las mineralizaciones objeto de estudio, por su proximidad y localización en un contexto geológico parecido, es interesante su mención y descripción. Los intrusivos más reseñables, son los siguientes:

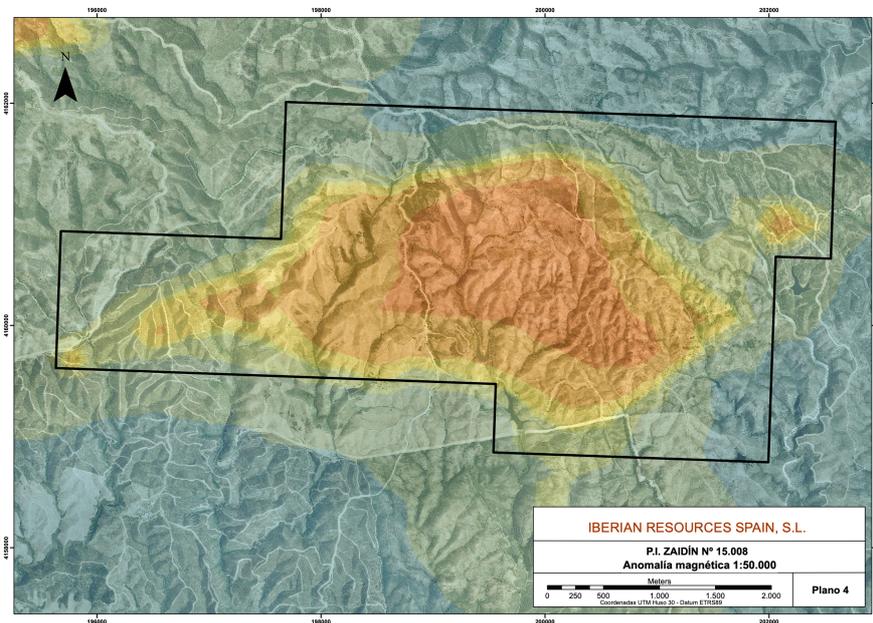
- Granito de Crispinejo (granito con cordierita).
- Granito de Navahonda (granito-monzogranito con granates y cordierita).
- Granito de El Berrocal (granito-monzogranito con granates y cordierita).

Estos granitos peraluminicos, típicamente, proceden de magmas tipo S, de los que está globalmente aceptada su relación con mineralizaciones de Sn-W.



**Figura 12.** Imagen de la cartografía geológica 200k del IGME, en el que se pueden observar la relación espacial de los granitos peraluminicos próximos a la zona de estudio y la zona de mineralizaciones de Sn-W aflorantes ( R. Sáez).  
Realización propia.

Además, este tipo de intrusivos, comúnmente, contienen ilmenita, mineral magnético. Aunque es una hipótesis y requiere comprobación, si en la zona existiese una cúpula granítica, no aflorante, relacionada con las mineralizaciones de W-Sn del sector, éste daría una respuesta magnética positiva en un estudio magnetométrico.



*Figura 13. Anomalía magnética positiva presente en la zona de estudio. Fuente: Sigeof y procesado de los datos propio.*

### 1.3.2. LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) comprende unos 7800 Km<sup>2</sup> en los que se encuentra una de las mayores concentraciones de mineralizaciones de sulfuros masivos del mundo.

Las mineralizaciones hidrotermales tardivariscas, nunca han merecido mucha atención por parte de la industria minera. La única explotación de cierta entidad en periodos recientes fue la mina de fluorita de Castillo de los Ángeles, en Castillo de las Guardas.

Cabe comentar que, el área afectada por la zona de estudio, rompe con los conceptos establecidos y se dirige a la investigación de posibles recursos asociados a la intrusión de cuerpos magmáticos en periodos tardivariscos.

La FPI corresponde a la franja central de la Zona Surportuguesa, que es la más meridional de las definidas por Julivert et al., (1974) en el Macizo Varisco Ibérico, se caracteriza por una metalogénesis extremadamente activa durante el Carbonífero. Esta actividad generadora de yacimientos incluye los procesos hidrotermales y sedimentarios que dieron lugar a los depósitos de sulfuros masivos y de manganeso asociados al vulcanismo dinantiense y las mineralizaciones hidrotermales tardivariscas.

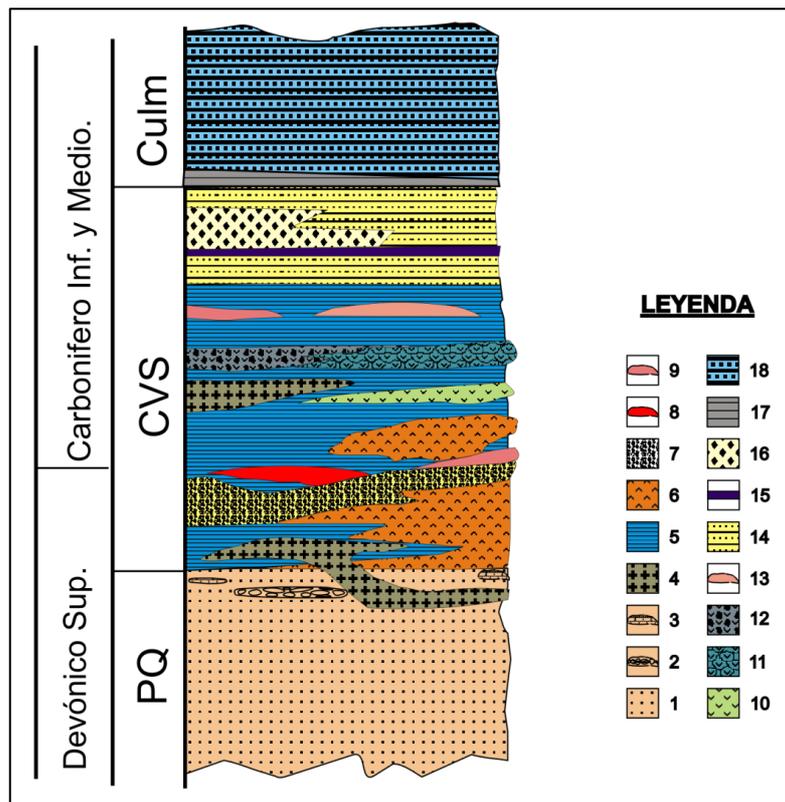
La columna estratigráfica general de la Faja Pirítica Ibérica fue establecida por Schermerhorn en 1971. Incluye materiales devónicos y carboníferos según una secuencia que, de muro a techo, comprende las siguientes unidades:

**Grupo pizarroso cuarcítico (pq):** Pizarras y areniscas con lentejones carbonatados a techo de la secuencia. La edad del techo, datado mediante fauna de conodontos y palinomorfos, es Fameniense superior.

**Complejo vulcano sedimentario (cvs):** Se trata de una potente serie detrítica con intercalaciones de materiales de origen volcánico, a los que se encuentran asociadas las mineralizaciones de sulfuros masivos. Su edad está comprendida entre el Fameniense superior y el Viseense medio. Su potencia es muy variable, habiendo sido citados valores comprendidos entre 0 y 1000 m. De una manera general, se

acepta que existen tres episodios volcánicos ácidos y dos básicos, separados por secuencias detríticas y depósitos de origen químico; entre éstos se incluyen las mineralizaciones de sulfuros masivos y los jaspes y cherts manganesíferos. Las mineralizaciones de sulfuros están asociadas a los episodios ácidos primero y segundo.

**Grupo culm:** De una manera genérica, se entienden como tal las formaciones detríticas postvolcánicas de edad Paleozoica. La mayoría de las veces, presentan características flyschoides y están constituidas por secuencias de pizarras, areniscas y conglomerados, con potencias que pueden llegar a miles de metros. Su edad comprende desde el Visense medio hasta el Namuriense.



**Figura 14.** Columna estratigráfica representativa de la Faja Pirítica Ibérica. Grupo PQ: 1) Pizarras y cuarzoarenitas; 2) Niveles discontinuos y lentejones de conglomerados; 3) Calizas con crinoides; CVS: 4) Diabasas; 5) Pizarras grises y negras; 6) Rocas volcánicas félsicas; 7) Rocas vulcanoclásticas félsicas; 8) Sulfuros masivos; 9) Jaspes y cherts manganesíferos; 10) Rocas volcánicas máficas; 11) vulcanitas máficas con frecuentes estructura tipo pillow lava; 12) Lavas y brechas máficas 13) Caliza; 14) Areniscas vulcanodetríticas; 15) pizarras moradas; 16) Areniscas y brechas vulcanodetríticas; Grupo Culm: 17) pizarras negras ricas en posidonias; 18) pizarras y litarenitas de facies flysch. (Modificado de Sáez et al. 1999).

Los materiales de la Faja Pirítica fueron deformados durante la orogenia Varisca. Existen tres fases de deformación, siendo la primera de ellas la más intensa y la que produjo las estructuras principales en un régimen tectónico de piel fina (thin skinned).

El estilo general de la deformación es de pliegues asimétricos, vergentes al sur y asociados a la propagación de los cabalgamientos. Los pliegues presentan un flanco corto, a menudo laminado, y frecuentes despegues como fallas inversas y cabalgamientos.

La dirección de las estructuras produce un giro desde NW-SE en el extremo occidental, hasta E- W en las proximidades de Sevilla.

En relación con la fase principal de deformación, se produjo un metamorfismo de grado muy bajo y una foliación principal paralela al plano axial de los pliegues mayores.

En periodos tardivariscos (Pensilvaniense-Pérmico), la región estuvo sometida a una intensa tectónica de fractura (Simancas, 1983). La fracturación tardivarisca está caracterizada por fallas de salto en dirección que, localmente, pueden provocar modificaciones importantes en las estructuras geológicas anteriores.

## 1.4. DEPÓSITOS ASOCIADOS A ROCAS INTRUSIVAS

### 1.4.1. INTRODUCCIÓN

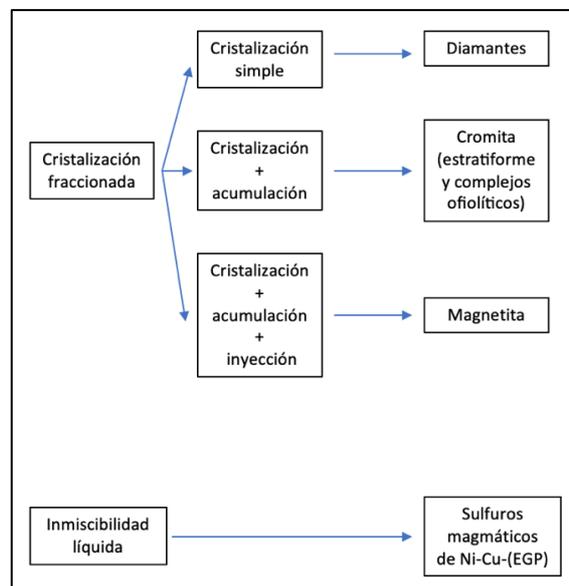
Dentro de las tipologías de depósitos asociados a rocas intrusivas, podemos establecer dos grandes grupos, tanto por su interés como por su abundancia:

#### 1) Depósitos ortomagmáticos

Esta tipología de depósitos, tienen una estrecha relación entre el proceso de formación de las rocas intrusivas y las mineralizaciones asociadas. Este proceso es conocido como diferenciación magmática y los principales mecanismos de diferenciación, son los siguientes:

- Cristalización fraccionada.
- Asimilación.
- Mezcla de magmas.

En base a los procesos de diferenciación, los principales subtipos de depósitos son:



*Figura 15. Principales tipologías de depósitos ortomagmáticos.*

#### 2) Depósitos magmático-hidrotermales

Los sistemas hidrotermales relacionados con intrusiones magmáticas, controlan el movimiento de los fluidos en la corteza superior (Cathles, L. M. 1991.) y son responsables del transporte de calor de la Tierra a la superficie. A la vez, los fluidos, transportan metales formando depósitos hidrotermales. Existe consenso en que muchos depósitos hidrotermales consiguen la energía térmica de magmas (Cathles, L.

M. 1981; Norton, D. 1982). Pero, pese a la relación de las intrusiones con muchos depósitos minerales, hay un importante debate sobre cómo estos magmas aportan agua, metales, ligandos (como azufre y cloruro) y otros componentes a los sistemas hidrotermales. Algunos estudios, indican la dominancia de aguas meteóricas (Taylor, H. P., 1979), que obtienen los metales de las rocas por las que circulan éstos (Ohmoto, H., 1986). Otros trabajos, basados en estudios de sistemas hidrotermales activos, muestran que los fluidos magmáticos están presentes pero sus efectos pueden verse enmascarados o, incluso, desaparecer debido a las aguas meteóricas, que representan un importante porcentaje del agua convectada durante el enfriamiento de una intrusión en las zonas más superficiales de la corteza (Norton, D., 1982).

A continuación, se describirán el origen del agua, metales y otros componentes en magmas, su relación con sistemas hidrotermales y algunos ejemplos de depósitos minerales que forman.

### **Asociación entre magmas y depósitos minerales**

Estudios experimentales y modelos, han permitido determinar que los metales y ligandos, en esta tipología de depósitos, podrían haberse movilizado completamente desde los magmas a los que están asociados (Burnham, C. W. 1979; Cline, J. S. & Bodnar, R. J. (1991).

Otra evidencia en la relación entre magmas y depósitos minerales, viene de la existente correlación entre el tipo de metal del depósito y la composición del magma asociado al mismo. Por ejemplo, intrusiones de magmas peralcalinos con alto contenido en K<sub>2</sub>O o Na<sub>2</sub>O pueden dar lugar a menas de elementos litófilos (como el Zr, Nb y lantánidos), mientras que sistemas más aluminicos ricos en F, se relacionan típicamente con mineralizaciones de Sn, Mo y B.

El Sn y el W, tienden a estar asociados con magmas reducidos (como indica la ausencia de magnetita), sin embargo, los depósitos de Cu y Mo suelen suceder con magmas más oxidados (que sí contienen Magnetita) (Sawkins, F. J., 1990; Blevin, D. L. & Chappell, B. W., 1992).

Tipo M	Tipo I (Cordillerano)	Tipo I (Caledónico)	Tipo S	Tipo A
Plagiogranito subordinado y gabro	Tonalita varia de diorita a granito y SiO <sub>2</sub> variable	Granito-granodiorita asoc. a dioritas y gabros	Granito homogéneo con alta SiO <sub>2</sub>	Granito biotítico, con granito alcalino y sienita
Hornblenda, biotita y piroxeno	Hornblenda-biotita, magnetita y titanita	Predomina biotita, ilmenita y magnetita	Moscovita, biotita roja, ilmenita, monacita, granate, cordierita	Biotita verde. Anfíbol y piroxeno alcalinos, astrofilita
Feld.K micrográfico intersticial	Feld.K intersticial y xenomórfico	Feld.K intersticial e invasivo, rico en Cz	Megacristales de Feld. K	Pertitas
Xenolitos ígneos básicos	Xenolitos dioríticos, representarían restitas	Poblaciones mixtas de xenolitos	Xenolitos meta-sedimentarios	Xenolitos cogenéticos y magma básico
-----	Al/(Na+K+Ca/2)<1,1	Al/(Na+K+ Ca/2)~1	Al/(Na+K+Ca/2)>1,2	Peralcalino con F
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr - 0,704	<0,706	>0,705 <0,709	~0,708	0,703 - 0,712
Pequeños plutones de cz-diorita y gabro	Batolitos múltiples y lineales con alineación de calderas compuestas	Complejos dispersos y aislados de plutones y filones capa múltiples	Batolitos, plutones y filones capa múltiples comúnmente diapiros	Complejos de caldera centrales, volumen pequeño
Volcanismo de arco de islas	Asociación con andesitas y dacitas	Asociados con basalto-andesita.	Asoc. con lavas cordieríticas	Asoc. lavas alcalinas/ calderas
Plutonismo de corta duración sostenido	Plutonismo episódico de larga duración	Plutonismo de corta duración sostenido, post-cinemático	Plutonismo sostenido duración moderada sin a post-cinemático	Plutonismo de corta duración
Arco de islas oceánicas	Arco continental marginal tipo Andino	Alzamiento post-cierre tipo Caledoniano	Colisión continental tipo Hercínico y zonas cizalla dúctil	Zonas post-orogénicas o anorogénicas
Pliegues abiertos, metamorfismo soterramiento	Movimiento vertical, poco acortamiento. Met. soterramiento	Fallas de rumbo e inversas. Met. Retrógrado	Gran acortamiento, Met. de baja P y bajo grado	Domamiento y fallamiento distensivo
Mineralización de pórfiros de Cu y Au	Mineralización de pórfiros de Cu y Mo	Mineralización importante rara	Mineralización W y Sn en greisen	Columbita, casiterita, fluorita

*Tabla 1. Tipos de magmas y sus mineralizaciones asociadas (Pitcher 1983).*

### **Origen y concentración de los metales en magmas**

Las vías por las que pueden entrar los metales en los magmas son variadas, incluyendo: fusión del manto, transferencia de masa desde la placa subducente y fusión de la corteza.

Muchos de los elementos siderófilos como el Sn, Mo, Au y EGP pueden quedar atrapados en el núcleo de Fe-Ni, causando una disminución en la abundancia de éstos. Sin embargo, muchos de esos elementos se encuentran en los sulfuros de Fe-Ni en el manto superior (Lorand, J. P., 1990). Durante la fusión parcial del manto, esos sulfuros son parcialmente consumidos y aportan metales a los líquidos basálticos que ascienden a la corteza, tanto a lo largo de las dorsales oceánicas como en zonas de subducción. En el caso anterior, esas rocas fruto de las erupciones de composición basáltica, se alteran y conjuntamente con los sedimentos oceánicos asociados, son subducidos bajo la corteza continental y son fundidos bajo el arco volcánico. En el proceso de subducción, también se puede aportar metales adicionales, como Cu y Zn, al magma resultante, derivado de la mineralización hidrotermal del fondo marino subducido (Gill, J., 1980; Stolper, E. M. & Newman, S. 1994; Sillitoe, R. H. 1972).

Los metales, también pueden ser incorporados durante el tránsito del magma por la corteza. Por ejemplo, la signatura isotópica de los pórfidos cupríferos de Arizona, se correlaciona con los del basamento local, implicando que las intrusiones han asimilado partes de la corteza (Rouse, R. M., Ruiz, J., Titley, S. R., Lang, J. R. & Wooden, J. L. 1990), mientras que en el caso de los depósitos de Sn-W del suroeste de Inglaterra y el suroeste de Japón, los magmas relacionados con las mineralizaciones podrían haber sido producidos completamente por fusión de la corteza (Ishihara, S., 1981). Las masas fundidas de la corteza, producidas en presencia de sulfuros de Fe o de C elemental, pueden reducirse y, por lo tanto, son ideales para la acumulación de Sn (Blevin, D. L. & Chappell, B. W. 1992).

La fusión de rocas de la corteza, previamente fundidas, puede dar como resultado altas concentraciones de F. Estos minerales también pueden contener cantidades significativas de Sn y Mo, que se concentran con F en algunos depósitos.

Pero las excepciones a estas relaciones son comunes, y la fuente de los metales puede ser menos importante, en términos de concentración de metales, que los procesos magmáticos que operan durante el ascenso final y la diferenciación del magma:

#### El efecto de la cristalización fraccionada

La cristalización es uno de los principales controles en la concentración de metales en magmas. Los minerales más comunes que cristalizan en la mayoría de sistemas ígneos son silicatos y óxidos, los elementos que se unen en la formación de estos minerales pueden tener sus concentraciones reducidas, mientras que los elementos incompatibles (los que permanecen en la masa fundida) pueden volverse más concentrados. El grado de compatibilidad es una función de la estructura cristalina, composición del fundido, estado de oxidación del magma y la temperatura-presión de cristalización. Por ejemplo, las concentraciones de Mo y Zn son, comúnmente, mayores en magmas que contienen niveles bajos de óxidos de Fe-Ti y titanita, minerales que tienden a ser ricos en esos elementos. El enriquecimiento de Sn y W en granitos formados por la fusión de rocas de la corteza, puede deberse a la composición y bajo contenido de óxidos en estas rocas reducidas (Candela, P. A., eds Whitney, J. A. & Naldrett, A. J. 1989; Lehmann, B., 1982).

Pero, incluso después de procesos de cristalización extensos, la concentración de metales en el magma sigue siendo, al menos, dos o tres órdenes de magnitud menores como para tener la categoría de depósito. Otros procesos son necesarios para concentrar metales del magma hasta alcanzar el nivel de depósito mineral.

#### Fluidos en magmas

Dada una composición del fluido apropiada, la mayoría de metales se pueden particionar en un fluido magmático-hidrotermal como cloruro, bisulfuro y complejos hidroxilados. Pese a la limitada información disponible sobre las condiciones para la partición de cualquier metal dado de un magma en un fluido hidrotermal exsuelto, parece indicar que metales como el Cu pueden ser eliminados por exsolución de fluidos magmáticos, especialmente a bajas presiones magmáticas (Urabe, T., 1987), lo que plantea la pregunta: ¿cuándo se separan estos fluidos de los magmas y qué controla la composición del fluido?

Muchos magmas contienen fluidos exsultos durante el ascenso desde la corteza media a la superior. Hay evidencias de que algunos Basaltos están saturados con una fase fluida rica en CO<sub>2</sub> a profundidades mayores de 30 km (Gerlach, T. M. & Taylor, B. E. 1990; Roedder, E., 1984). Debido a su alta solubilidad

en fundidos silicatados, el H<sub>2</sub>O representará solo una pequeña fracción de este fluido en la corteza profunda, pero el H<sub>2</sub>O se disuelve cada vez más a bajas presiones hasta que domina el fluido, como se observa en las emanaciones volcánicas. A menos que los magmas félsicos se originen como sistemas aislados y no reciban entrada de volátiles de precursores máficos y fuentes de calor subyacentes, es probable que también estén saturados con una fase fluida a lo largo de su historia. La adición de SO<sub>2</sub> y otros gases a los sistemas magmáticos, disminuye la solubilidad de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> del fundido al disminuir su actividad en la fase fluida/s, que da como resultado la saturación del fluido con concentraciones aún más bajas de gases disueltos. Por lo tanto, si los magmas en la corteza superior están normalmente saturados de fluidos, las preguntas clave relacionadas con el transporte de metales no son si o cuándo ocurre la saturación de fluidos en el magma asociado, sino qué controla la composición del fluido, qué fluidos son más probables que capturen los metales del fundido silicatado y la cantidad de fluido que se puede canalizar a un sitio en el que se depositen los metales.

En la siguiente tabla, se pueden observar algunos de los depósitos magmático-hidrotermales de mayor interés:

Ore deposit type	Relation to magma	Temperature Depth	Fluid	Associated metals	Example of active analogue
Porphyry	Adjacent to or hosted by intrusion	>600 to 300 °C 2–5 km	Hypersaline and immiscible vapour	Cu ± Mo ± Au, Mo, W or Sn	Shallow magma bodies beneath stratovolcano
Skarn	Adjacent to intrusion in carbonate rock	400–600 °C 1–5km	Saline to moderately saline	Fe, Cu, Sn, W, Mo, Au, Ag, Pb–Zn	Shallow magma bodies beneath stratovolcano
Pluton-related veins	Fractures in and near intrusion	300–450 °C Variable	Moderate to low salinity	Sn, W, Mo ± Pb–Zn, Cu, Au	Shallow magma bodies beneath stratovolcano
Epithermal (high sulphidation)	Above parent intrusion	<300 °C Near-surface to >1.5 km	Moderate to low salinity, early acidic condensate	Au–Cu Ag–Pb	High-temp. fumaroles and acidic springs near volcanic vent
Epithermal (low-sulphidation)	Distant (?) from magmatic heat source	150–300 °C Near-surface to 1–2 km	Very low salinity, gas-rich, neutral pH	Au(Ag, Pb–Zn)	Geothermal systems with neutral-pH hot springs, mud pools
	Distant (?) from magmatic heat source	150–300 °C Near-surface to 1–2 km	Moderate salinity	Ag–Pb–Zn(Au)	Not observed, transient brine?
Massive sulphide	Near extrusive domes	<300 °C on or near sea floor	Near seawater salinity, gas-rich	Zn–Pb–Ag (Cu or Au)	Back-arc seafloor vents, black smokers

The term 'fluid' is used to refer to non-silicate, aqueous liquid and/or vapour. The salinities (Na, K chloride) of fluids in these environments vary from hypersaline (>50 wt%) to moderate (10–20 wt%), low (<5 wt%) and very low (0.2–0.5 wt%) salinity.

**Tabla 2.** Depósitos magmático-hidrotermales más representativos y sus condiciones de formación. (Hedenquist, J.; Lowstern, J.B. 1994).

## 1.4.2. YACIMIENTOS DE W-Sn ASOCIADOS A FILONES Y GREISEN

### 1.4.2.1. Modelo genético de los depósitos de W-Sn asociados a filones

Los depósitos de W-Sn en venas se encuentran en una amplia variedad de estructuras, que incluyen: venas individuales, sistemas de múltiples venas, stockworks, zonas aperturales y reemplazos en áreas, con alteración hidrotermal, adyacentes a los filones. Según la situación de los filones con respecto al batolito, se pueden clasificar en: intra o peribatolíticos.

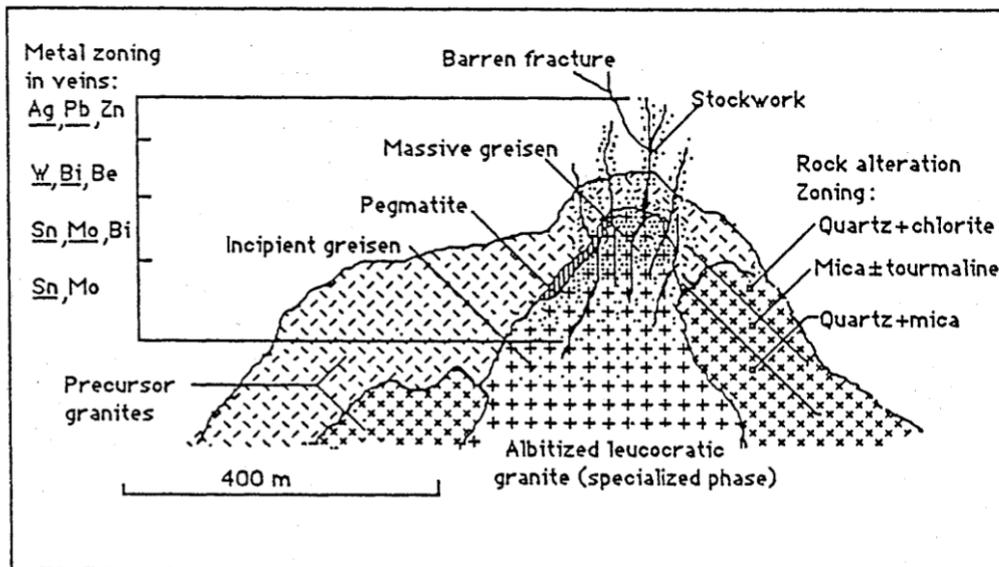


Figura 16. Sección esquemática típica de un depósito Sn-W con alteración tipo greisen (Reed, 1986).

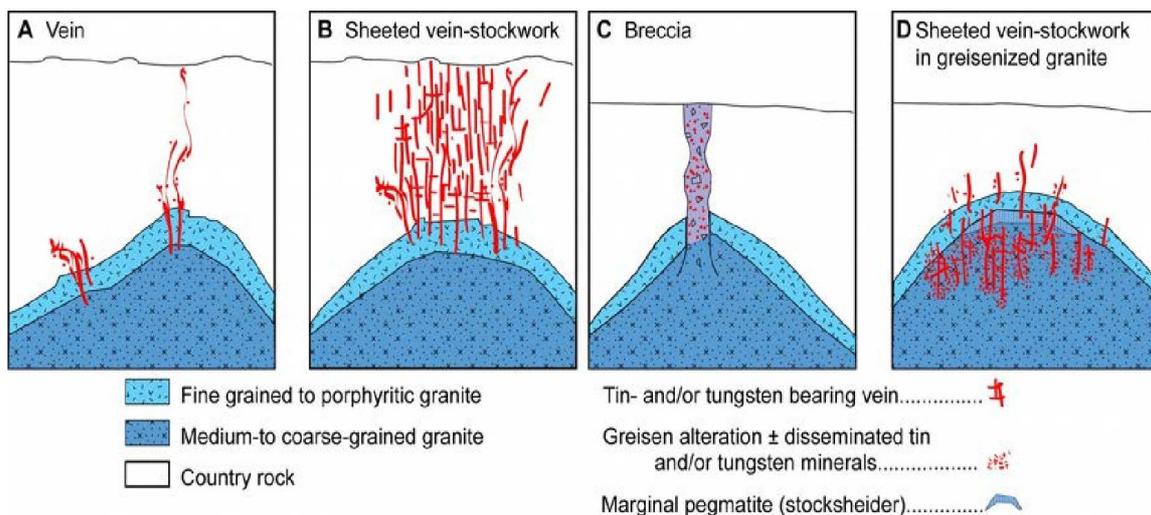
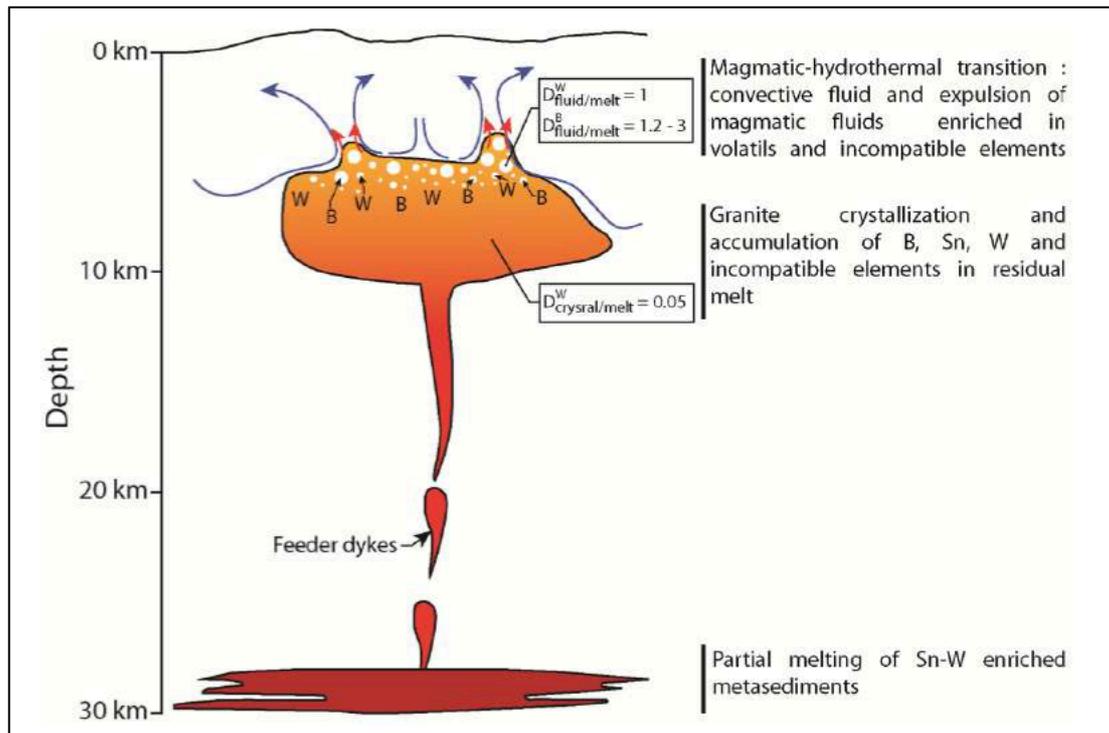


Figura 17. Representación esquemática de las formas más habituales de depósito de W-Sn. Se pueden observar, en los modelos, zonas con mineralización intrabatolíticas y, también, peribatolíticas (Eleonora Carocci, 2020).

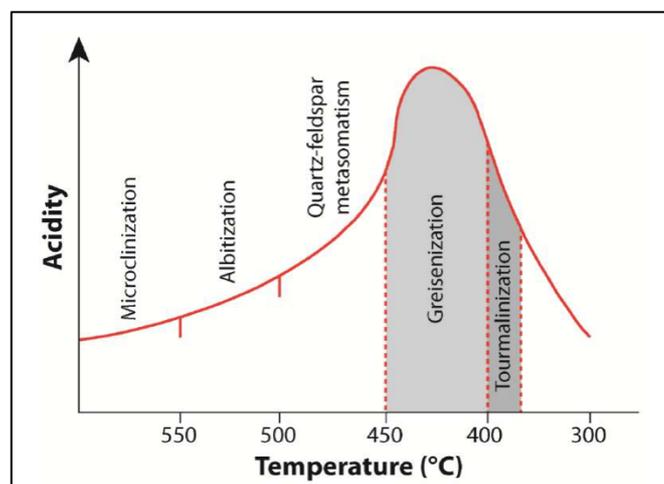
La asociación de los depósitos de W-Sn con rocas graníticas es clara y la relación en su génesis es ampliamente aceptada (Sinclair, 1996). Estas variedades de granitos, se encuentran en varios contextos tectónicos y su composición varía desde peraluminicos a peralcalinos.

Las rocas graníticas asociadas a depósitos de W-Sn son, generalmente, tardi-postorogénicas (Sinclair, 1996). El ambiente tectónico en el que se encajan las mineralizaciones, suele pertenecer a zonas de colisión continental, rifts continentales y arcos volcánicos en márgenes continentales. Dichas intrusiones, corresponden a intrusivos muy fraccionados y, generalmente, enriquecidos en elementos litofílicos como: Rb, Li, Be, Sn, W, Mo, Ta, Nb, U, Th y REE, así como elementos volátiles como el F y el B (Sinclair, 1996).



**Figura 18.** Representación esquemática de los procesos magmático-hidrotermales que llevan a la formación de depósitos tipo greisen de W-Sn (Robb, 2005; Chelle-Michou, 2017).

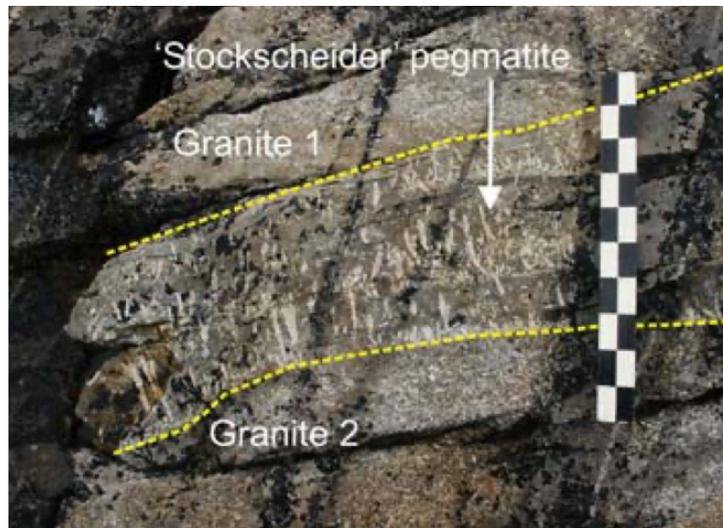
La alteración hidrotermal habitual asociada a esta tipología de depósitos, es la greisenización. Esta alteración, se caracteriza por minerales ricos en Li, F y/o B como: Topacio, Fluorita, Turmalina, y/o Micas ricas en litio. (Shcherba, 1970). También, se observan otros tipos de alteraciones hidrotermales como: sericitica, clorítica, tumalinización, etc.



**Figura 19.** Evolución de la temperatura y acidez de los fluidos asociados a las principales fases de alteración hidrotermal en sistemas greisen de W-Sn (Zaraisky et al., 1995).

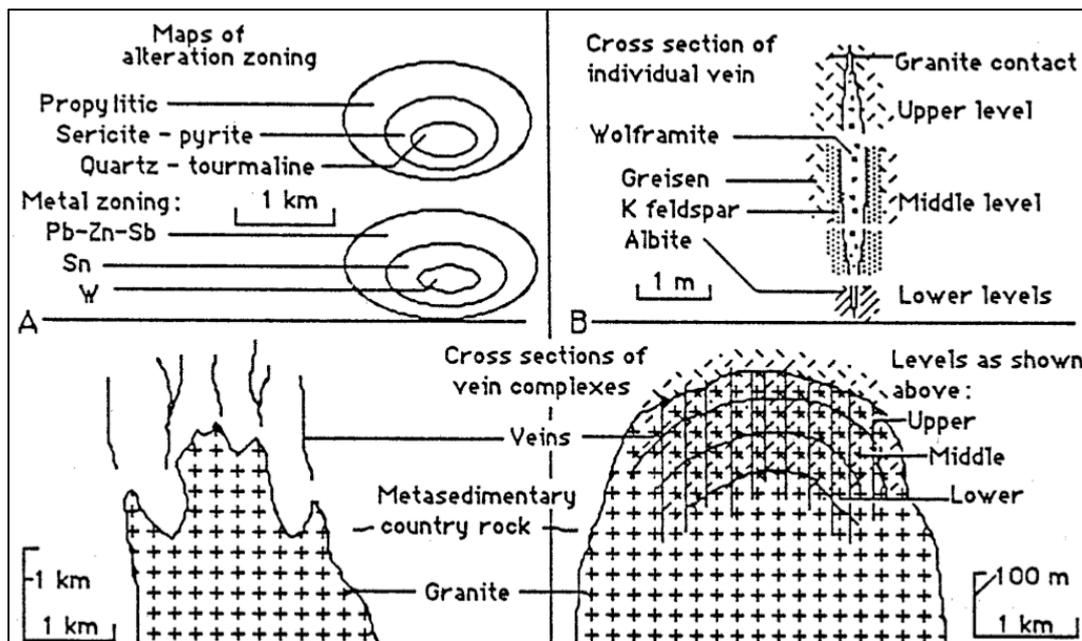
El estilo de mineralización en filones, depende de la presión de confinamiento de las rocas circundantes desarrollada durante la cristalización de los fluidos ricos en metales. Si la presión de confinamiento es baja, el fluido tiene la posibilidad de escapar del magma, a través de fracturas o cualquier tipo de estructura permeable, formando filones. Sin embargo, una presión de confinamiento moderada-alta, combinada con una alta presión de fluido en el magma, pueden dar lugar a una fracturación importante en las rocas de las inmediaciones y desarrollar filones y stockworks. También, una presión de fluido extremadamente alta en el magma, puede dar lugar a la formación de brechas (fracturación hidráulica).

En cambio, si la presión de confinamiento es alta y/o la presión del fluido hidrotermal es baja, la fracturación se verá limitada. En este caso, los fluidos quedarán atrapados en el magma durante el proceso de cristalización, dando lugar a Pegmatitas o Stockscheider (Sinclair, 1996). Los fluidos atrapados reaccionarán, también, con el granito previamente cristalizado formando, así, zonas de greisen masivo. (Sinclair, 1996).

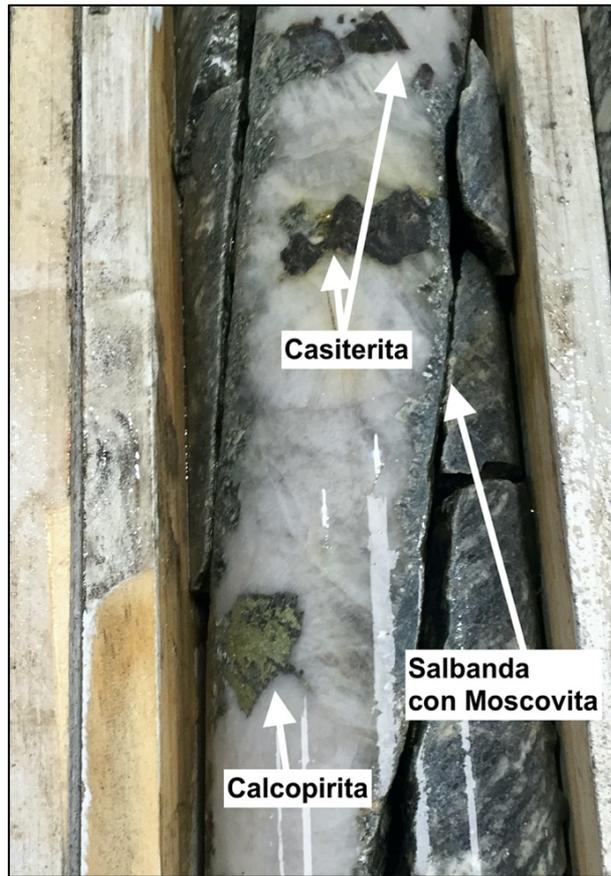


**Figura 20.** Stockscheider: Tipo de textura de solidificación unidireccional con cristales de cuarzo y feldspato perpendiculares al contacto, formado por la mezcla de dos magmas con distintas viscosidades. Autor desconocido.

Muchos de los depósitos de W-Sn asociados a filones, muestran una zonación tanto en alteraciones hidrotermales asociadas como a la distribución de los metales.



**Figura 21.** Secciones y plantas típicas de depósitos tipo greisen mostrando zonaciones en alteraciones hidrotermales y distribución de los metales (Cox and Bagby, 1986).



*Figura 22. Fotografías de filones del yacimiento de Sn-W San Finx (A Coruña), en las que se puede observar el aspecto típico de las mineralizaciones de Sn-W en filones de Cuarzo. Fuente: propia*

En cuanto al tonelaje y las leyes de estos depósitos, en el siguiente gráfico se puede observar una comparativa de algunos de los yacimientos (tonelaje y ley):

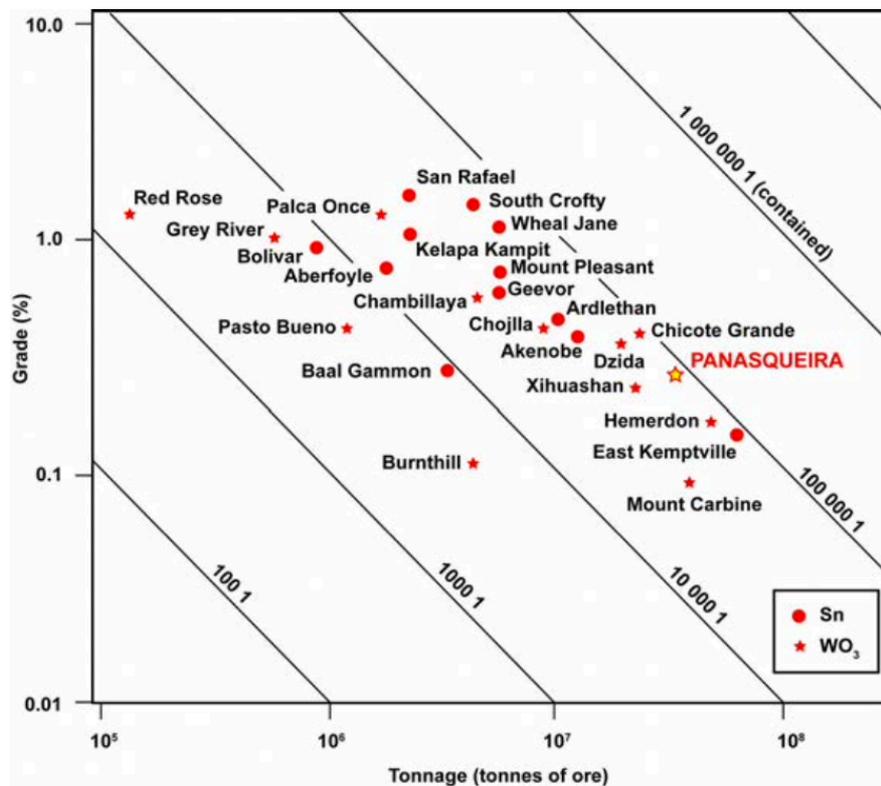


Figura 23. Comparativa de tonelaje y ley de algunos de los yacimientos más importantes del mundo (Modificado de Sinclair, 1996).

#### 1.4.2.2. Tipos de fluidos asociados al transporte y la deposición de W

El wolframio, se transporta en solución acuosa como oxoanión ( $W_4^{2-}$ ), que puede ser complejoado con  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $H^+$  (Wood y Samson, 2000). La precipitación de tungstatos necesita de Fe, Mn o Ca para formar: ferberita, hübnerita y Scheelita, respectivamente.

Sin embargo, es necesaria una clarificación de los procesos geológicos y fuentes involucradas.

Las mineralizaciones de W están típicamente asociadas con unos magmas en particular:

- 1) Los que resultan de la fusión de rocas sedimentarias, que pueden haber estado enriquecidas en W debido a la meteorización (Romer Y Kroner, 2014, 2016).
- 2) Las que provienen del fraccionamiento magmático, dando lugar a un fundido residual rico en silicatos con W (Candela, 1992).
- 3) Aquellas que son el resultado de la saturación de un fluido hidrotermal rico en W, con volátiles magmáticos ricos en álcalis (Manning y Henderson, 1984; Zajack et al., 2008).
- 4) Y las que vienen de la precipitación de minerales de wolframio de las rocas sedimentarias encajantes de los cuerpos graníticos (Audétat et al., 2000 y Lecumberri-Sanchez et al., 2017).

Según Eugster (1984), si un depósito hidrotermal está relacionado con un granito, existen al menos tres posibles fuentes:

- 1) Interacciones de fluidos magmáticos e hidrotermales acompañadas de ebullición de este último y procesos como enfriamiento, cristalización, cambios de presión y permeabilidad.
- 2) Reacciones entre fluidos hidrotermales magmáticos o meteóricos con un granito solidificado.
- 3) Reacciones de fluidos hidrotermales con los minerales de la roca de caja.

Las mismas fuentes han sido descritas por Marignac y Cathelineau (2009):

- 1) Sistemas magmático-hidrotermales.
- 2) Sistemas hidrotermales de alta temperatura no magmáticos, en los que los fluidos externos se equilibran con rocas metamórficas.
- 3) Sistemas hidrotermales de alta temperatura no magmáticos, también, en los que los fluidos están en equilibrio con rocas graníticas.

Por tanto, existen unas características concretas de los fluidos hidrotermales asociados a depósitos de W relacionados con granitos, pero la idea mayoritariamente aceptada es que están compuestos por cantidades variables de aguas magmáticas, meteóricas y de otros tipos de aguas. También, los magmas tienen un papel importante en términos de química, porque la proporción relativa de CO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup> presente en los fluidos hidrotermales tempranos (Wyllie y Tuttle, 1961; Burnham, 1967; Holland, 1972; Kilink y Burnham, 1972) depende de sus concentraciones iniciales en el fundido y de la presión.

En cuanto a los mecanismos de transporte del W, en los fluidos hidrotermales, se han propuesto diferentes mecanismos.

Para reconstruir la historia metamórfica/hidrotermal y las condiciones de presión, temperatura y composición química de las soluciones acuosas en equilibrio con las diferentes paragénesis, se han realizado estudios microtermométricos y análisis de espectroscopía Raman de inclusiones fluidas.

Los fluidos mineralizantes de W, generalmente, muestran altas concentraciones de volátiles no polares como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> (Dubessy et al., 1987). Estudios de inclusiones fluidas, en mineralizaciones de depósitos de wolframio, indican que los fluidos ricos en CO<sub>2</sub> están fuertemente involucrados en el transporte de metales a altas temperaturas y presiones (a través de la complejación carbonato-bicarbonato, según Higgins, 1980) y que una composición heterogénea caracteriza la deposición sucesiva de vetas. Las fluctuaciones de las cantidades de CO<sub>2</sub>, también son responsables de la variación del pH del fluido, lo que podría explicar la precipitación de wolframita en condiciones ácidas fuertes (Higgins, 1985; Liu et al., 2018). Wood y Samson (2000), concluyen que los fluidos responsables de la precipitación de wolframita se caracterizan por temperaturas de 200 ° a 500 ° C, presión de 200 a 1500 bares, salinidades (NaCl equivalente) generalmente <15 wt% (y en algunos casos, hasta 55 wt%), X<sub>CO2</sub> <0.1 y pH circum-ácido, y la solubilidad de la ferberita aumenta fuertemente con el aumento de temperatura.

### **1.4.2.3. Mina de Panasqueria**

Uno de los ejemplos más estudiados y de mayor importancia de esta tipología de yacimientos, es la Mina de Panasqueria. Por la relativa proximidad (geográfica y de contexto geológico) a la zona de estudio de este trabajo y por ser un ejemplo prototípico, se realizará una breve presentación del yacimiento, haciendo una descripción de las características principales del mismo.

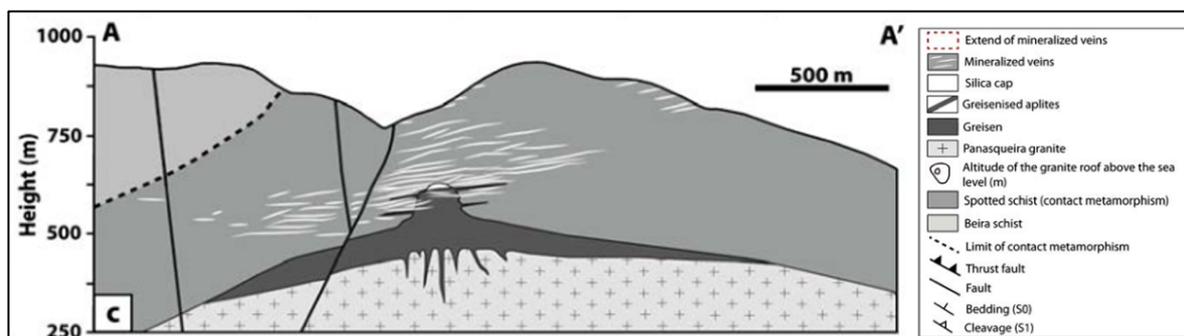
Measured and indicated resources (September 2016)									
	Proven reserves(pillars)			Probable reserves ( Virgin area)			TOTAL Reserves		
Level	Thousand tons	% WO <sub>3</sub>	Thousand MTUs	Thousand tons	% WO <sub>3</sub>	Thousand MTUs	Thousand tons	% WO <sub>3</sub>	Thousand MTUs
0	51	0.18	9	1,038	0,23	236	1,089	0.22	245
1	706	0.20	139	1,314	0,21	272	2,020	0.20	411
2	468	0.20	92	2,984	0.24	726	3,452	0.24	818
3	727	0.21	153	2,396	0,25	616	3,123	0.24	763
4				343	0,22	76	343	0.22	76
<b>TOTAL</b>	<b>1,951</b>	<b>0.20</b>	<b>393</b>	<b>8,076</b>	<b>0,24</b>	<b>1,920</b>	<b>10,027</b>	<b>0.23</b>	<b>2,313</b>

**Tabla 3.** Recursos medidos e indicados de la mina de Panasqueira (septiembre de 2016). Fuente: Almonty Industries (<https://almonty.com>).

El depósito de Panasqueira (W-Sn-(Cu)) se localiza en la Zona Centro Ibérica, que constituye la zona axial del Macizo Ibérico (Julivert et al., 1972).

El depósito, se compone de una intrincada red de filones de cuarzo mineralizados, subhorizontales, que se concentran en las proximidades de una cúpula de greisen, observable en las galerías de la explotación subterránea. La roca de caja, es la del Complejo Esquisto-grauváquico del Neoproterozoico Superior, plegado y metamorfizado que, localmente, se conoce como el Esquisto de Beira. Según Clark (1964), los esquistos moteados indican la presencia de una aureola de metamorfismo de contacto relacionado con el granito tipo S subyacente. La parte superior de este granito, corresponde a un domo greisenizado con cuarzo-moscovita formado por la interacción entre las rocas graníticas y los fluidos ácidos ricos en F, B y Li (Bishop, 1989).

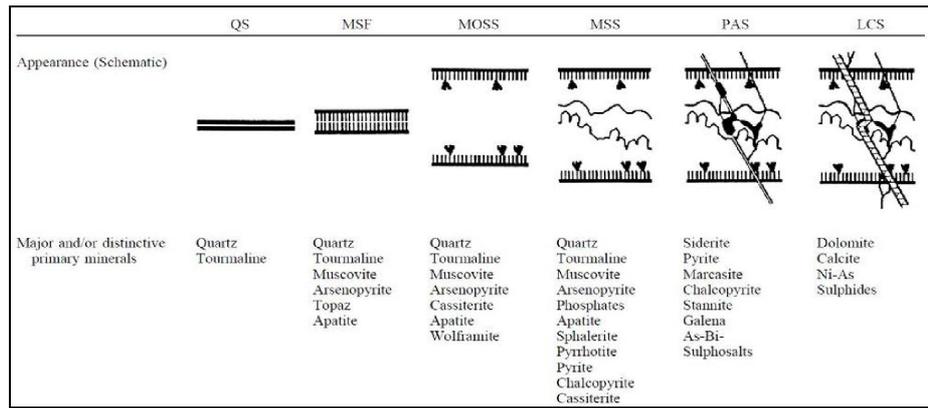
El sistema filoniano, se centra sobre el domo de greisen y se extiende por una superficie de unos 6 km<sup>2</sup> y una profundidad de unos 200-300 metros. La orientación del complejo filoniano mineralizado, es compatible con el campo de tensiones regional, que implican un estrechamiento con una tensión vertical  $\sigma_3$  que conduce a la formación de pliegues apretados, acompañado del desarrollo de una foliación subvertical regional NW-SE (Dias y Ribeiro, 1995).



**Figura 24.** Corte geológico que muestra la relación espacial entre los filones mineralizados y la cúpula con alteración tipo greisen. (Modificado por Launay, 2018).

Las venas de cuarzo mineralizadas (W>Sn), se caracterizan por contener: cuarzo, turmalina, moscovita, topacio, apatito, wolframita, casiterita, arsenopirita, pirrotina, esfalerita, calcopirita, estannita, galena y carbonatos, y en menor proporción, rutilo e ilmenita. Estas, tienen potencias variables (0,01-1,5 m) y su extensión espacial es, aproximadamente, de unos 6 km<sup>2</sup> y una distancia vertical de varios centenares de metros. La paragénesis mineral (simplificada) del depósito, reconstruida en base a observaciones en mina y completada con literatura previa es (Polya et al., 2000):

1-QS: Cuarzo (primario), 2-MSF: Formación de salbanda de moscovita, 3-MOSS: Principal fase de silicatos de óxidos, 4- MSS: fase de sulfuros, 5-PAS: fase de alteración de pirrotina, and 6-LCS: Fase de carbonatos tardíos.

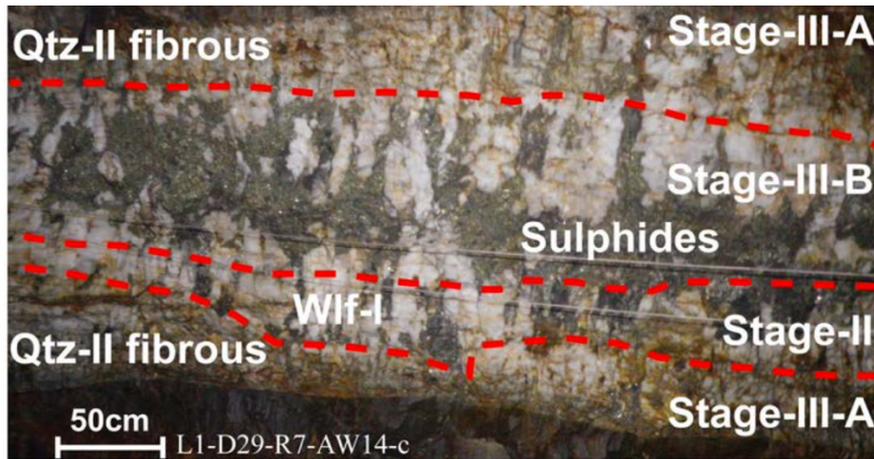


**Figura 25.** Secuencia paragenética (Polya et al., 2000).

La primera fase, caracterizada por texturas de relleno de fracturas con Cuarzo y Turmalina, se le sobre impone el crecimiento de moscovita con textura fibrosa y, en menor cantidad, Cuarzo, Arsenopirita, Topacio, Apatito y Turmalina. La fase MOSS es, volumétricamente, la más importante (sobre un 60% del volumen del sistema filoniano) y se compone de Cuarzo temprano con textura fibrosa, moscovita, Arsenopirita y, posteriormente, Cuarzo que rellena cavidades con menos moscovita, Arsenopirita, wolframita, casiterita, Apatito y Turmalina. Estas fases (la 1, 2 y 3) se formaron contemporáneamente en diferentes partes del sistema filoniano (Foxford et al., 1991). A la fase MOSS, se le sobre impone o es atravesada por la fase MSS que es, volumétricamente hablando, la segunda fase más importante y se compone, principalmente, de sulfuros de Zn, Fe, Cu y As y Cuarzo, contenidos significativos de moscovita, Apatito, Fosfatos complejos secundarios, casiterita y Turmalina (en menor cantidad). Un extenso reemplazo de la Pirrotina (fase MSS) por Pirita y Marcasita, se produce cuando las venas subverticales intersectan el sistema subhorizontal principal. La progresión de la sucesión dominada por óxidos a la sucesión de sulfuros de metales base, se atribuye en parte al aumento de la importancia de las fuentes metasedimentarias en los componentes formadores de minerales a lo largo del tiempo. Finalmente, La fase de carbonatos tardíos (LCS), se caracteriza por venas subverticales de Dolomita- Calcita que cortan el sistema principal de filones y rellenan cavidades.



**Figura 26.** Aspecto típico de las venas mineralizadas de Panasqueira que, además, pueden servir como modelo prototípico de venas mineralizadas en sistemas greisen de W-Sn. Fuente: Almonty Industries (<https://almonty.com>).



*Figura 27. Vena en la que se puede apreciar las principales fases de deposición y asociación entre ellos. Fuente: Almonty Industries (<https://almonty.com>).*



# CAPÍTULO 2: GEOLOGÍA LOCAL DE LA ZONA DE ESTUDIO

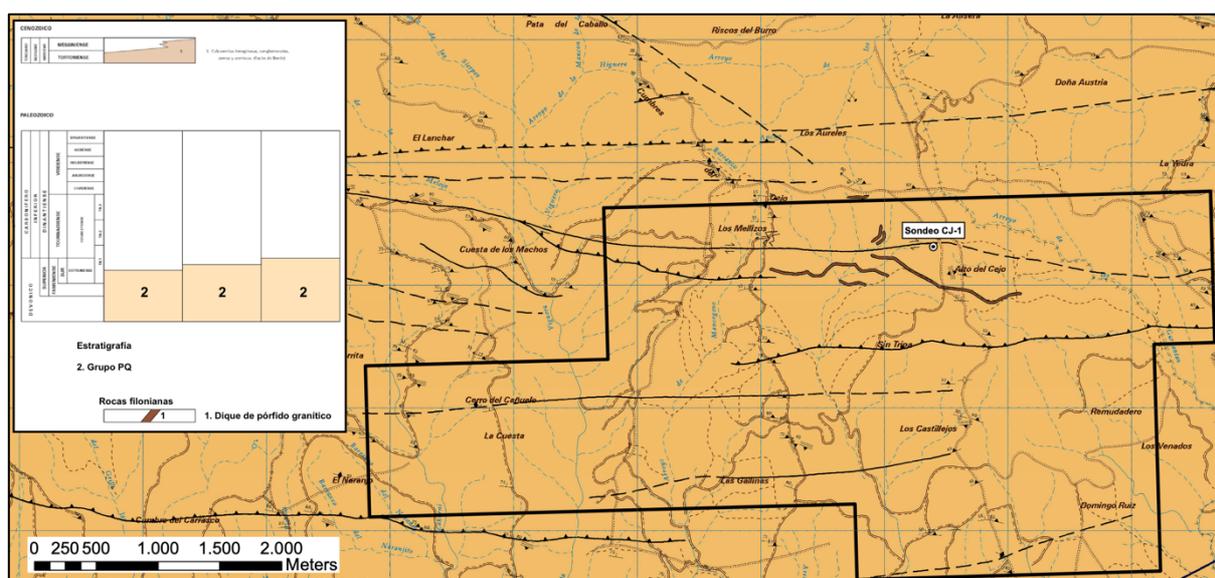
## 2.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado anteriormente en el presente trabajo, la zona de estudio corresponde con el área del permiso de investigación Zaidín. En esta zona, la información geológica de detalle que existe es mínima ya que es un depósito de reciente descubrimiento y no existen trabajos previos. Sin embargo, próximo al área, existen trabajos que describen mineralizaciones de Sn-W similares a las que afloran en la zona de interés, en concreto, los de R. Sáez et al. (Universidad de Huelva). También, se dispone de cierta información, recopilada por el autor del presente documento y por R. Sáez, durante visitas al campo y por el procesamiento de datos antiguos (geofísica, geoquímica, sondeos, etc.).

## 2.2. GEOLOGÍA DEL SECTOR

### 2.2.1. Litologías aflorantes

La zona de estudio, se localiza en el núcleo del Antiforme de Valverde del Camino. Los materiales aflorantes consisten, esencialmente, en pizarras y cuarzoarenitas del grupo PQ de la FPI. Localmente, esta secuencia sedimentaria está atravesada por diques de rocas porfídicas de naturaleza ácida. Su potencia es escasa, raramente superan los diez metros, y su extensión lateral del orden de 1 kilómetro. Las rocas que rellenan estos diques no están afectadas por la deformación varisca, que afecta a las rocas magmáticas asociadas a los sulfuros masivos de la FPI, ni presentan foliación asociada a las fases de deformación regional. Se trata de pórfidos graníticos compuestos por fenocristales de cuarzo, feldespato alcalino, plagioclasa y biotita en una matriz microcristalina cuarzo-feldespática. Macroscópicamente se observa que presentan una fuerte alteración hidrotermal que afecta a tanto a los fenocristales como a la matriz. Entre los efectos más evidentes de esta alteración destaca la cloritización de los fenocristales de biotita y la sericitización de los feldespatos y plagioclasas.



**Figura 28.** Mapa geológico a escala 1:25000 en la que se puede ver la delimitación el permiso de investigación (zona de estudio). Fuente: Portal andaluz de la minería, 1999.

### **2.2.2. Deformación y metamorfismo**

Las rocas aflorantes en el área y su entorno presentan evidencias de deformación asociada a tres etapas. La primera, y más penetrativa, corresponde a la fase principal varisca. Las estructuras correspondientes a esta fase están cortadas por fallas normales de salto en dirección asociadas a la fase tardívarisca de la deformación regional. Los efectos de la tectónica alpina en esta área se identifican con dificultad y su efecto en la estructura general es de escasa relevancia.

La fase principal de deformación (F1) se manifiesta por pliegues asimétricos vergentes al sur, de todas las escalas, a los que aparece asociada una foliación muy penetrativa que, en general, es paralela al plano axial de los pliegues. Las relaciones entre las superficies de estratificación (S0) y la foliación principal (S1) indican un predominio casi absoluto de los flancos normales de los pliegues. Esto, unido a las características tectónicas regionales, sugiere que los flancos inversos están fuertemente laminados por los cabalgamientos y fallas inversas asociados a esta fase de deformación. Estas estructuras de cabalgamiento son difíciles de identificar, en un reconocimiento general del terreno, debido a la monotonía de las litologías aflorantes. En los mapas geológicos publicados, se observan algunas de estas estructuras. Su dirección es aproximadamente E-O y su extensión kilométrica. Lo mismo que los pliegues y la foliación presentan vergencia al sur y, en algunos casos han rejugado como fallas de salto en dirección o extensionales en etapas posteriores.

La deformación varisca lleva asociado un metamorfismo muy débil que se manifiesta únicamente por ligera recristalización de los filosilicatos de las pizarras.

Durante la fase tardía de la orogenia, se produjo un cambio en el régimen tectónico, pasando a una etapa dominada por movimientos transtensivos, asociadas a fallas de salto en dirección. Las estructuras generadas, a menudo son el producto del rejugado de fallas anteriores. Fuera del área solicitada se han observado algunas de estas estructuras mineralizadas con sulfuros de metales base.

Aunque hace falta un estudio detallado, la dirección de los diques de pórfido y el momento de su emplazamiento, posterior a la fase principal (F1), sugieren que su intrusión se produjo a favor de algunas de estas estructuras.

### **2.2.3. Mineralizaciones y antecedentes mineros**

En el área de estudio, no existen explotaciones mineras recientes. Los indicios conocidos en el área circundante, consisten en pequeñas estructuras mineralizadas en metales base (Cu, Pb, Zn). En la mayoría de los casos, aparecen emplazadas a favor de fracturas extensionales del tipo de las descritas como correspondientes a la fase tardívarisca de deformación. Localmente, se observan excavaciones, a modo de zanjas de poca profundidad, a través de las que se explotaron, en periodos preindustriales, zonas oxidadas de mineralizaciones de Cu de escasa entidad.

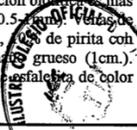
En los años 80 del siglo pasado, Riotinto Zinc (en la actualidad Riotinto) realizó una campaña de geofísica electromagnética y algunos sondeos exploratorios en el área. Los resultados no cubrieron las expectativas y se abandonó el programa de exploración en la zona. A pesar de ello, uno de los sondeos realizados intersectó el sistema de venas mineralizadas con Sn-W que aflora en el entorno.

Los testigos de estos sondeos, se encuentran depositados en la litoteca del IGME en Peñarroya (Córdoba).

DESDE	HASTA	DESCRIPCION
0	6.30	Fragmentos de suelo y pizarras.
6.30	14.85	Pizarras alteradas, venas de cuarzo con óxidos de hierro en vesículas.
14.85	18.60	Unidades de siltitas finas. Vetas de cuarzo entre los 16.50 y los 17.30 m.
18.60	34.50	Pizarras alteradas con venas de cuarzo y óxidos.
34.50	48.80	Unidades de siltitas de grano fino alteradas.
48.80	62.00	Zona de transición de pizarras alteradas a frescas. Alteración clorítica con algo de oxidación a lo largo de las vetas de cuarzo y de los planos de foliación. Arsenopirita en venas de cuarzo a los 51.10 m. Venas de cuarzo de 2 cm. de espesor con 2-3% de arsenopirita. La unidad contiene 15% de venas de cuarzo con dos orientaciones principales: a) paralela a la foliación (45°); b) cortando la foliación, paralelo al eje del sondeo. Ambas tienen una paragénesis similar aunque el tamaño de los cristales es mayor en las bandas verticales.
62.00	63.00	Felsitas porfíricas con ojos de cuarzo.
63.00	66.20	Pizarras alteradas con vetas de cuarzo. Mejor veta entre los 63.60 y los 65.00 m: 2 cm de espesor con 5% de arsenopirita.
66.20	68.60	Dique félsico de grano fino, con alteración argílica. Pseudomorfo de feldespato grueso en la sección superior y óxidos por alteración de la pirita. Vetas de cuarzo en todo el tramo: 2% de arsenopirita con trazas de wolframita y pirita.
68.60	107.70	Secuencia PQ de pizarras y areniscas sin meteorización. Alteración clorítica. Vetas de cuarzo con orientación similar a las descritas anteriormente. En la mayoría de las vetas hay más arsenopirita con un 10% en una veta (y hasta un 1% de wolframita). Las vetas de cuarzo constituyen el 15% de la secuencia con un 1% de arsenopirita, aproximadamente, en el conjunto. Mineralización gruesa, a veces crece cortando las vetas sintaxialmente. Estas vetas gruesas también contiene hidromica amarilla (gilbertita?) a los 91.60 m. Hacia la base del intervalo puede aparecer biotita/flogopita a lo largo de los bordes de algunas venas y en los planos de foliación/estratificación.
107.70	108.50	Falla en pizarras paralela a la foliación.



DESDE	HASTA	DESCRIPCION
108.50	152.00	Pizarras moteadas con bandas samíticas. Alteración clorítica en venas de cuarzo. Aparecen 1% de sulfuros más wolframita, mayormente en venas, pero también diseminado en los bordes de las venas.
152.00	152.50	Arcillas en zona de falla.
152.50	168.50	Pizarras mosqueadas con bandas samíticas. Alteración clorítica en vetas, así como biotita en vetas (bordes) y zonas de alteración biotítica paralela a la estratificación. También hay agregados de biotita en una unidad areniscosa gruesa. Las motas en las pizarras son de 0.5-1mm de tamaño, blancos irregulares, con algunas secciones rectangulares (cordierita-andalucita?). Trazas de pirrotina en matriz, grumos irregulares de hasta 3mm de tamaño. Además de cuarzo, arsenopirita y wolframita en venas, aparecen algunos cristales de esfalerita, de color marrón pálido, en vetas pequeñas, asociado a los filones de cuarzo. Total de sulfuro 1% en venas; a los 164.45 m con un 15% de arsenopirita.
168.50	172.50	Dique porfírico con ojos de cuarzo (contacto inferior irregular cortando la estratificación-foliación), felsita de grano fino en la parte superior. Pseudomorfo de mica gruesa sobre feldespatos en la parte inferior de la intrusión múltiple. Hidromica amarilla formando los pseudomorfo (gilbertita). Sulfuros diseminados entre el 5-10%. Arsenopirita con pirita y calcopirita irregular. Vetas de cuarzo de grano grueso. Arsenopirita y wolframita en venas paralelas a la foliación.
172.50	191.00	Pizarras mosqueadas con bandas samíticas como las descritas anteriormente. Nivel de areniscas a los 186.60 m.
191.00	198.20	Siltitas con algunas bandas de pizarras, trazas de arsenopirita en venas de cuarzo.
198.20	208.00	Cuarzo en zona de falla?. Escasa arsenopirita en las fracturas.
208.00	215.30	Arcillas con bandas de pizarras mosqueadas, de mas de 1-2 mm, de forma irregular. Alteración clorítica y biotítica, en vetas casi paralelas a a foliación/estratificación. La roca contiene 0.5% de arsenopirita más wolframita (wolframita en venas de cuarzo).
215.30	240.30	Pizarras mosqueadas con bandas samíticas. La alteración biotítica es mas pervasiva que la clorítica. Biotita de tamaño grueso (0.5-1mm). Vetas de cuarzo con 40% de arsenopirita, 15% de calcopirita, 5% de pirita con 5% de wolframita. Todos los cristales son de tamaño grueso (1cm.). Micas gruesas en algunas vetas y cristales gruesos de esfalerita de color marrón pálido en otras.



DESDE	HASTA	DESCRIPCIÓN
240.30	259.75	Siltitas bandeadas de grano grueso. Contienen vetas (2cm.) de esfalerita y galena de tamaño grueso, las cuales son paralelas a la foliación. Poca arsenopirita (<0.5%).
259.75	324.20	Pizarras mosqueadas con bandas samíticas. Menos vetas de cuarzo con arsenopirita que en el nivel superior, aunque hay todavía algunas vetas bastante ricas con arsenopirita y wolframita (ejemplo: a los 300m.- 6% arsenopirita mas wolframita). Biotita pervasiva y alteración clorítica.
324.20	324.45	Zona de falla.
324.45	445.70	Pizarras mosqueadas con algunas bandas de arcillas. Vetas tipo stockwork de cuarzo y clorita con biotitización, en vetas tardías con arcilla y arsenopirita. Moscovita en vetas con arsenopirita y algo menos de wolframita y calcopirita. Trazas de esfalerita, pirita y pirrotina en vetas y en diseminaciones. La wolframita disminuye en profundidad para dar paso a la schelita.
445.70		Fin del sondeo

**Figura 29.** Testificación del sondeo CEJO-1 localizado en la zona de estudio. Se puede ver su localización geográfica en la Figura 28. Fuente: Litoteca del IGME (Peñarroya, Córdoba).

La mineralización, consiste en vetas de cuarzo mineralizadas con wolframita, casiterita y Scheelita. Las vetas, arman en un sistema de fracturas frágiles que cortan materiales del grupo PQ y los diques de pórfidos tardivariscos identificados en la zona. Como se ha observado en los diques de pórfidos, las vetas cortan a la foliación tectónica y no presentan ninguna evidencia de deformación asociada a la orogenia Varisca.

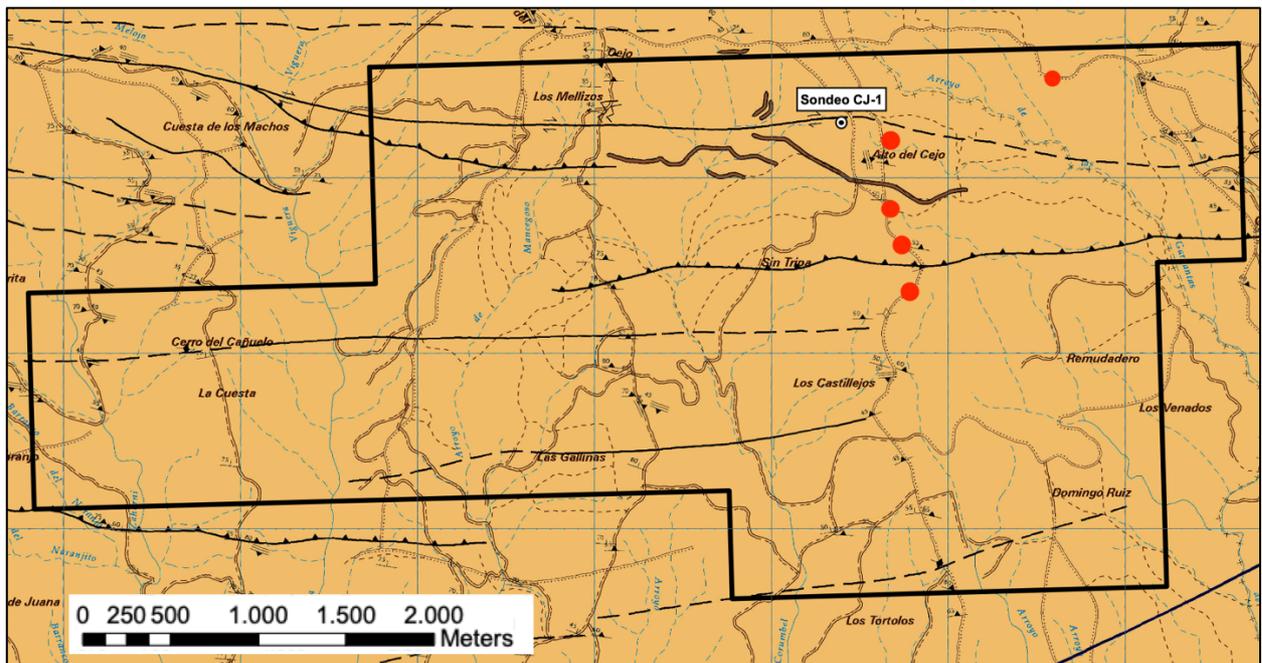


**Figura 30.** Fragmento de un filón de cuarzo con mineralización de wolframita perteneciente al área de estudio. Fuente propia.



**Figura 31.** Fragmento de filón con mineralización de Sn (casiterita). Se puede observar, en la parte inferior de la muestra, la salbanda con la moscovitización característica de los sistemas greisen. Fuente propia.

Las rocas encajantes, presentan las alteraciones características de sistemas Sn-W asociados granitos. Las salbandas de las venas presentan la aureola de moscovita que caracteriza a este tipo de mineralizaciones. Las rocas, en general, presentan turmalinización y sericitización. El tamaño de grano de los minerales de alteración, es muy fino pero distinguible con lupa de bolsillo. Mineralizaciones de Sn-W similares a las identificadas, se conocen en un área del entorno del embalse de río Corumbel, en el TM de la Palma del Condado (R. Sáez, 1987).



**Figura 32.** Mapa geológico con delimitación de la zona de estudio en la que se puede observar, en rojo, los lugares en los que se encontró mineralización de W-Sn y su relación espacial con el sondeo Cejo-1. Cabe comentar que el sector, no está lo suficientemente reconocido en campo para poder realizar un plano exhaustivo con todos los puntos con mineralizaciones aflorantes. Fuente: propia.



## CAPÍTULO 3: OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

### 3.1. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El objetivo del presente trabajo, es de estudiar la mineralogía, texturas de los filones mineralizados aflorantes, para establecer en que forma se encuentran alojadas las menas de interés. También, se pretende estudiar la química mineral de la wolframita, con el objetivo de localizar diferencias composicionales en la misma y enriquecimientos en elementos de interés en su estructura. Además, buscar, en el caso que existiesen, en que forma se alojan en la estructura de la wolframita estos elementos de interés crítico.

### 3.2. MUESTRAS ESTUDIADAS

Durante los trabajos de campo, se realizó una recogida de muestras de las que se han seleccionado, para el presente trabajo, algunas de las más características. A continuación, se presenta una descripción de las mismas y sus códigos asociados para la identificación en el proyecto:

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-1
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
Fragmento de un filón de cuarzo en el que se puede ver desarrollada la alteración tipo greisen, con moscovita. Muestra muy meteorizada.	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	<b>ZA-2</b>
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Filón de cuarzo con mineralización de Wolframita.  Se puede observar como la roca de caja presenta cierta alteración clorítica.  Se pueden ver algunas moscovitas en el contacto del filón.  También, se puede intuir la textura en peine que forman los cristales de cuarzo.</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	<b>ZA-3</b>
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Filón de cuarzo con leve desarrollo de alteración tipo greisen con moscovita.  Se puede observar como la roca de caja presenta cierta alteración clorítica.</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-4
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Fragmento de filón de cuarzo con agregado de cristales de Wolframita de gran tamaño.</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-5
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Filón de cuarzo, con mineralización de Wolframita, en el que se pueden observar ambos contactos del filón con la roca caja (que presenta alteración clorítica). Ejemplo de textura en peine de los cristales de cuarzo (sub/ídiomorfos).</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-6
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Filón de cuarzo, con mineralización de Wolframita, en el que se puede observar textura en peine de los cristales de cuarzo (sub/idiomorfos).</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-7
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Filón de cuarzo en el que se puede ver la salbanda característica con moscovita, producto de la alteración tipo greisen. En azul, señalados unos cristales de Casiterita. De nuevo, se puede intuir la textura en peine que forman los cristales de cuarzo (subidiomorfos).</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-8
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Fragmento de filón de cuarzo con Wolframita y, además, en este caso, podemos observar óxidos de manganeso (pirolusita, raya negra a diferencia de la roja-marrón de la Wolframita) como pátinas en caras de los cristales de cuarzo.</p>	
	

<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	ZA-9
<b>DESCRIPCIÓN</b>	
<p>Fragmento de filón de cuarzo con Wolframita.</p>	
	

*Figura 33. Descripción de visu de las muestras seleccionadas para el estudio y donde podemos ver, también, su codificación para identificación en el presente trabajo.*

### 3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Este trabajo, supone la primera descripción mineralógica del depósito objeto de estudio, con las dificultades que ello conlleva, por lo tanto, para obtener una primera caracterización de la mineralogía y texturas, se realizará el estudio de láminas mediante microscopio y, así, seleccionar las muestras más interesantes para analizar con microsonda y estudiar la química mineral de las mismas.

Los métodos elegidos, se detallan a continuación:

#### 3.3.1. Microscopía de luz transmitida y reflejada

Mediante la microscopía de luz transmitida y reflejada, se realizará una descripción de la mineralogía principal de las muestras, morfología, texturas y el establecimiento de una secuencia paragenética preliminar (sería necesario un estudio de muchas más muestras para la obtención de unos datos más certeros). Además, tras el estudio con microscopio, se seleccionarán las mejores muestras para su posterior análisis con EMPA. Un total de 9 muestras han sido estudiadas.

#### 3.3.2. Microanálisis mediante microsonda electrónica (Electron MicroProbe Analysis: EMPA)

Esta técnica da información cuantitativa puntual sobre la composición de las fases estudiadas y permite cuantificar todos los elementos existentes en un punto (3 $\mu$ m) de interés. Los análisis mediante EMPA son especialmente útiles para estudiar soluciones sólidas (p. Ej. hübnerita-wolframita-ferberita) y cuantificar elementos menores y traza alojados en la red cristalina de un mineral (p. Ej. Nb o Sc en la wolframita).

Se seleccionaron tres muestras para el estudio de variaciones composicionales y contenido en elementos traza y menores mediante esta técnica. Fueron necesarias dos fases de análisis con EMPA: una primera y una segunda con una configuración diferente para la corroboración de la existencia de algunos elementos traza de interés.

Los análisis se obtuvieron utilizando una Cameca SX50 de cuatro canales. Las condiciones analíticas fueron:

##### Primera fase

- Voltaje de aceleración de 20 kV.
- Corriente de haz de 20 nA
- Diámetro de haz de 2  $\mu$ m
- Tiempo de conteo de 10 segundos por elemento.

##### Segunda fase:

Únicamente para analizar los valores puntuales de Nb, Ta, Sc.

- Voltaje de aceleración de 25 kV.
- Corriente de haz de 300 nA
- Diámetro de haz de 2  $\mu$ m
- Tiempo de conteo de 120 segundos por elemento.

Los elementos analizados fueron: Sc, Ti, Mn, Fe, Nb, Sn, Ta y W, todos expresados en forma de óxidos.



## CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

### 4.1. MINERALOGÍA Y TEXTURAS

En la zona de estudio, como ya se ha comentado anteriormente, no existen trabajos de detalle previos debido a su relativamente reciente descubrimiento. El presente trabajo será la primera aproximación a la descripción mineralógica del sector.

La paragénesis mineral es bastante simple y consiste en filones de cuarzo, comúnmente de sub a idiomorfos de orden centimétrico, con wolframita, casiterita y algunos sulfuros en pequeña proporción (Arsenopirita mayoritariamente). En las salbandas de los filones, es posible ver moscovita asociada a la alteración tipo greisen.

Tras un estudio detallado de todas las muestras mencionadas en el apartado anterior, a continuación, serán presentadas las descripciones más detalladas de las muestras. Las probetas seleccionadas, son las que permiten, de una forma más evidente, la determinación de los rasgos principales de la mineralogía tales como: identificación de minerales principales, texturas, relación, etc.

Para la descripción de las muestras, se han utilizado las siguientes abreviaturas:

- Qrz: cuarzo
- Msc: moscovita
- Wf: wolframita
- Clr: clorita
- Aspy: arsenopirita

## MUESTRA ZA-2

### DESCRIPCIÓN

En la muestra, podemos observar cristales de cuarzo de gran tamaño (orden centimétrico), desde subidiomorfo a idiomorfo (Foto ZA-2-1). En algunas zonas, es posible observar un cuarzo de tamaño mucho más pequeño, en este caso más alotriomorfo, que puede asumirse como posterior ya que parece rellenar cavidades entre los cristales de cuarzo de gran tamaño (Foto ZA-2-1).

También, podemos observar cristales de Wolframita (desde micras a centímetros). La Wolframita, presenta hábito primático (Foto ZA-2-1). Parece que la precipitación de la Wolframita está controlada por los espacios entre los cristales de cuarzo de mayor tamaño (Foto ZA-2-1).

Además, podemos encontrar cristales de Moscovita que, también, parece rellenar huecos en el cuarzo de mayor tamaño ((Foto ZA-2-1).

En pequeña proporción, es posible encontrar algunos cristales de Arsenopirita rellenando pequeñas oquedades en el cuarzo (Foto ZA-2-4) y diseminado en la roca de caja, próximo al contacto con el filón (Foto ZA-2-3, opacos).

La roca de caja, que es una pizarra, presenta abundante clorita por efecto de la alteración

Wf: Wolframita, Qrz: Cuarzo, Msc: Moscovita, Aspy: Arsenopirita, Clr: Clorita

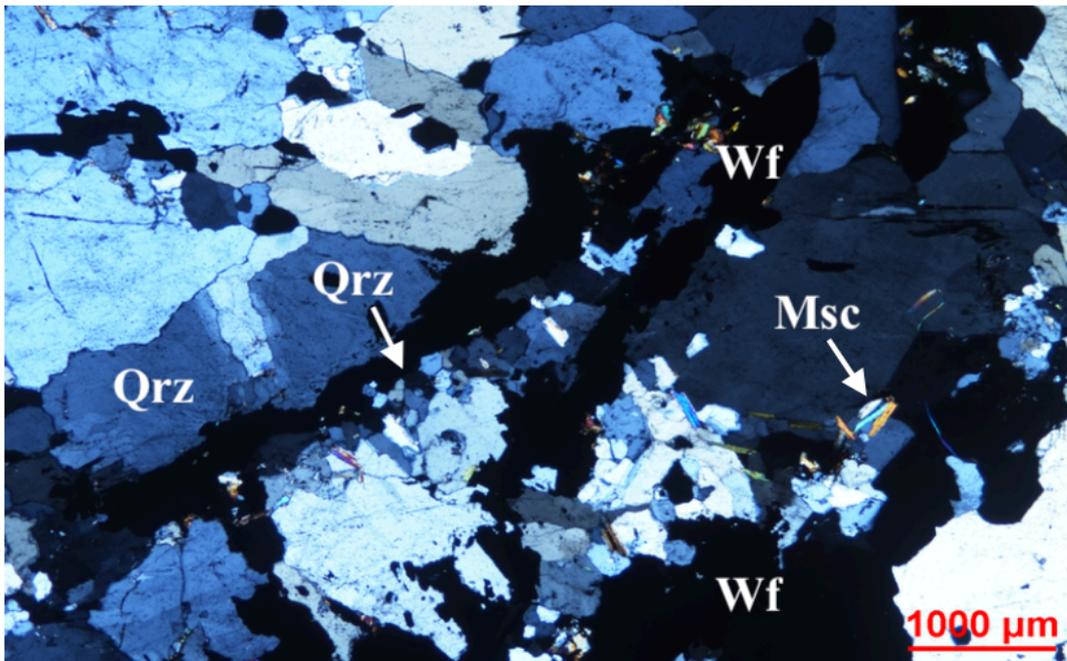


Foto ZA-2-1. Luz transmitida, nicoles cruzados.

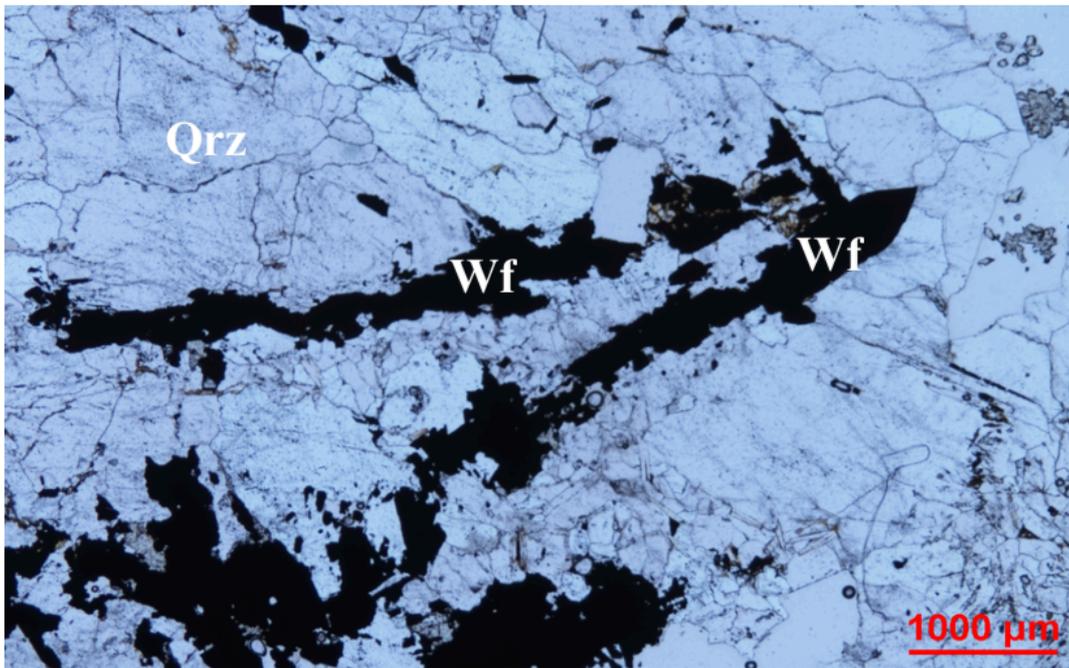


Foto ZA-2-2. Luz transmitida, nícoles paralelos



Foto ZA-2-3. Luz transmitida, nícoles paralelos

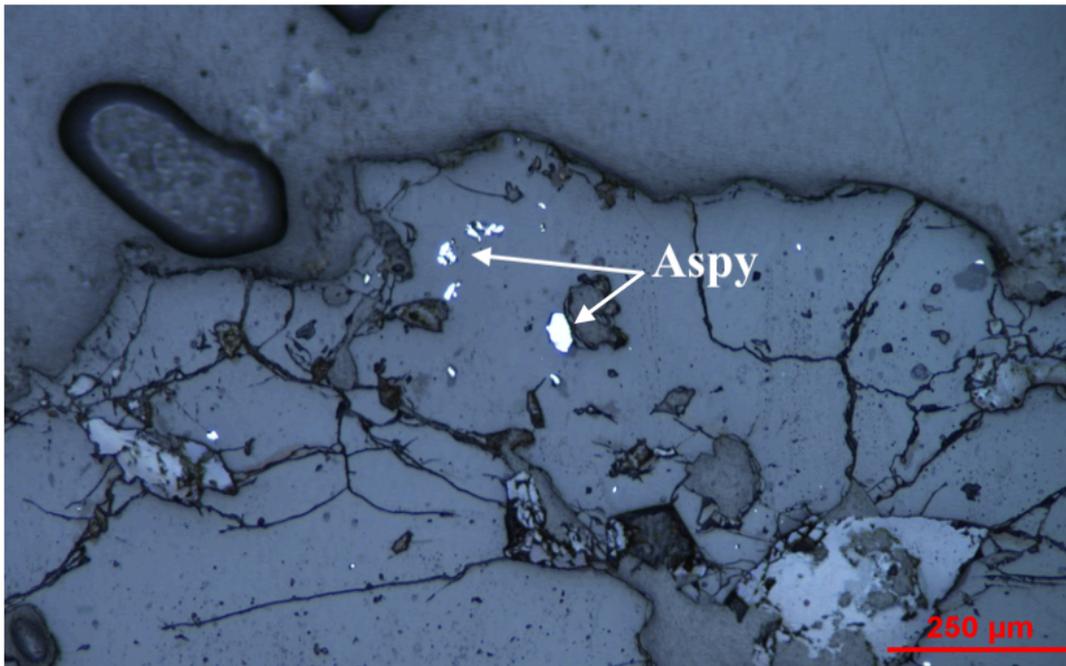


Foto ZA-2-4. Luz reflejada.

## MUESTRA ZA-3

### DESCRIPCIÓN

Muestra con cristales de cuarzo de gran tamaño (orden centimétrico), desde subidiomorfo a idiomorfo.

También, podemos observar cristales de Wolframita (desde micras a centímetros). La Wolframita, presenta hábito primático.

En esta muestra, podemos observar, de forma clara,  $\frac{1}{2}$  típica salbanda asociada a la alteración tipo greisen con Moscovita, con cristales perpendiculares al contacto ( Foto ZA-3-1, Foto ZA-3-2).

La roca de caja presenta alteración clorita (Foto ZA-3-2).

Además, es posible ver, de forma anecdótica, cristales de Arsenopirita rellenando pequeños huecos en los cristales de cuarzo.

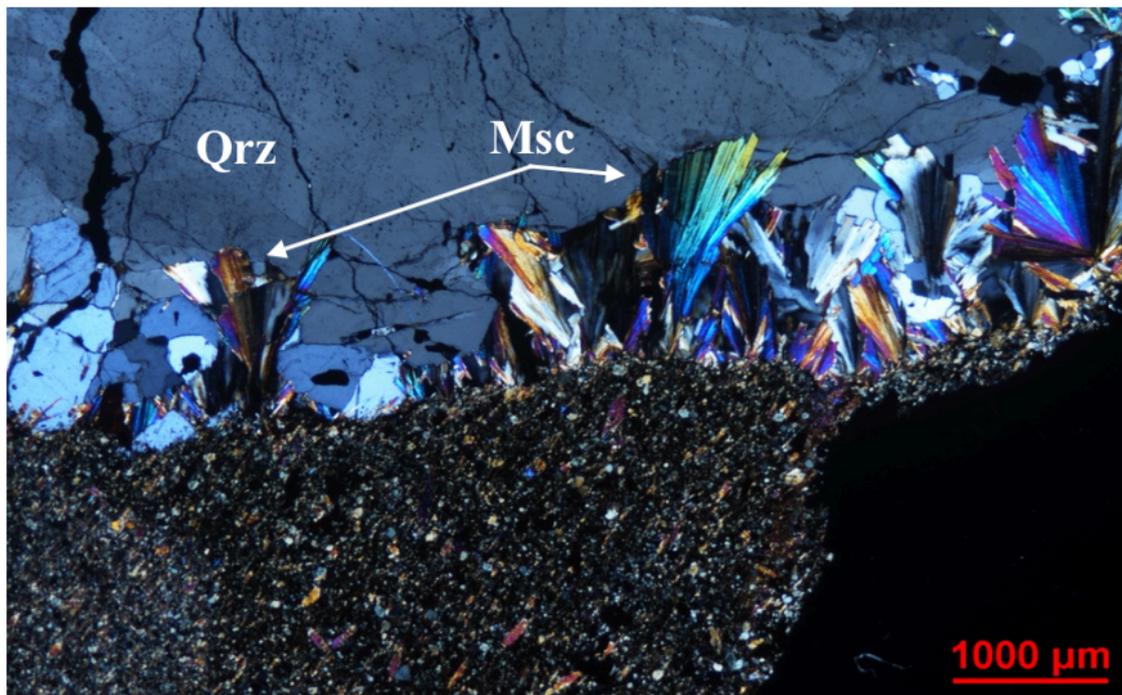


Foto ZA-3-1. Luz transmitida, nícoles cruzados.

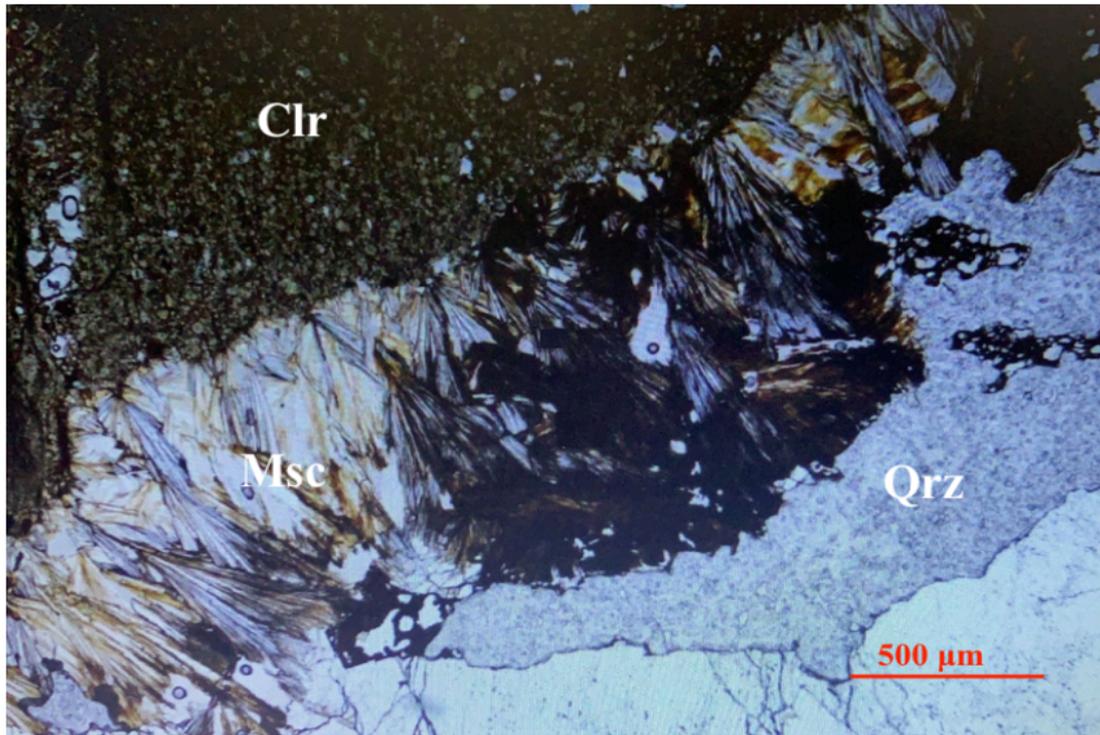


Foto ZA-3-2. Luz transmitida, nícoles paralelos

## MUESTRA ZA-5

### DESCRIPCIÓN

Muestra en la que podemos ver cristales de gran tamaño (orden centimétrico), desde subidiomorfo a idiomorfo ( Foto ZA-5-1).

Es posible observar cristales de Wolframita (desde micras a centímetros), con hábito prismático (Foto ZA-5-1) y maclados (Foto ZA-5-2). En ocasiones, queda claro como la Wolframita se adapta a los huecos existentes entre los cristales más idiomorfos de Cuarzo. También, podemos ver abundantes cristales de Moscovita muy relacionados con los cristales de Wolframita que, en algunos casos, parecen rellenar oquedades mostrando hábito radial ( Foto ZA-5-3).

Como es habitual, se pueden ver cristales de Arsenopirita rellenando pequeños huecos en los cristales de cuarzo (Foto ZA-5-4.)

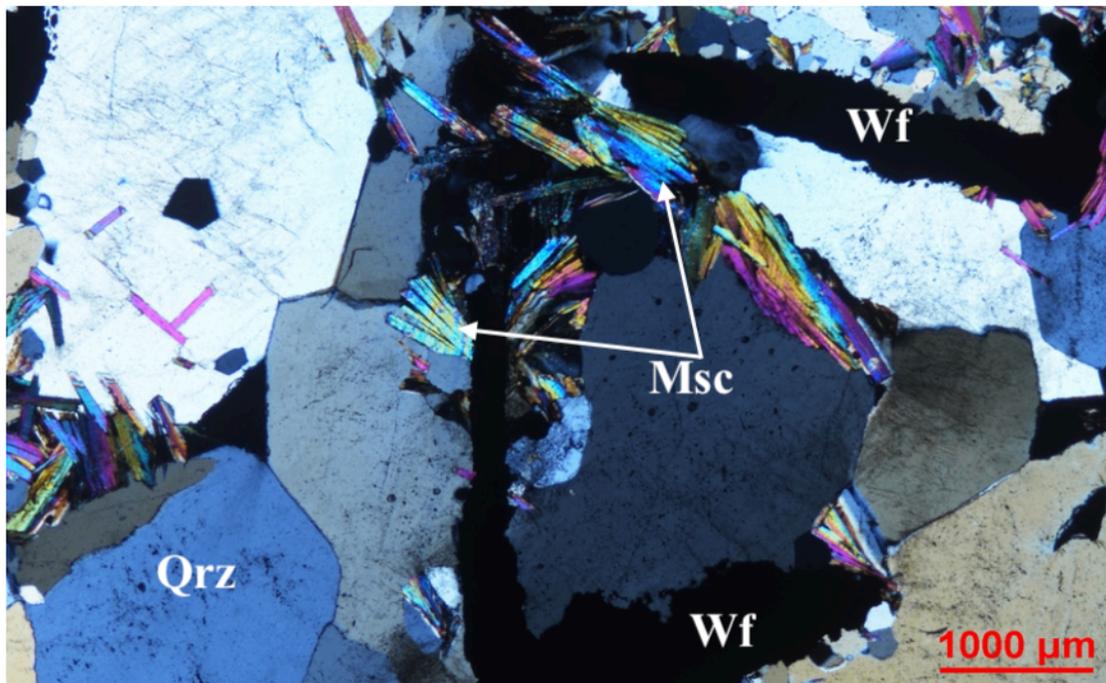


Foto ZA-5-1. Luz transmitida, nicoles cruzados.

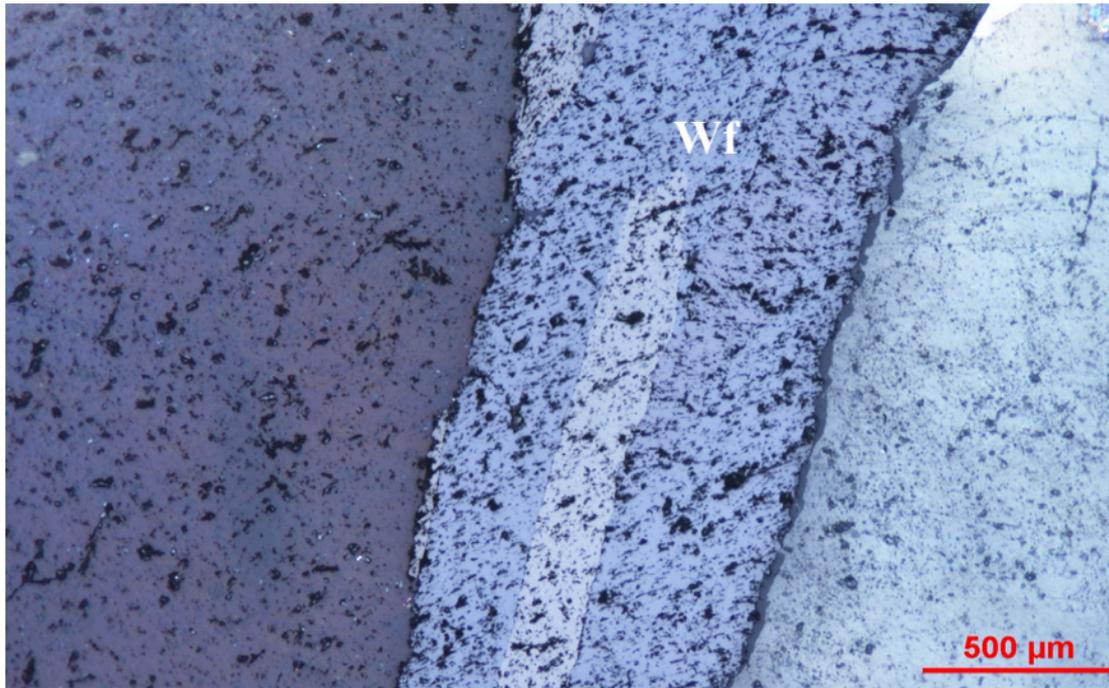


Foto ZA-5-2. Luz reflejada

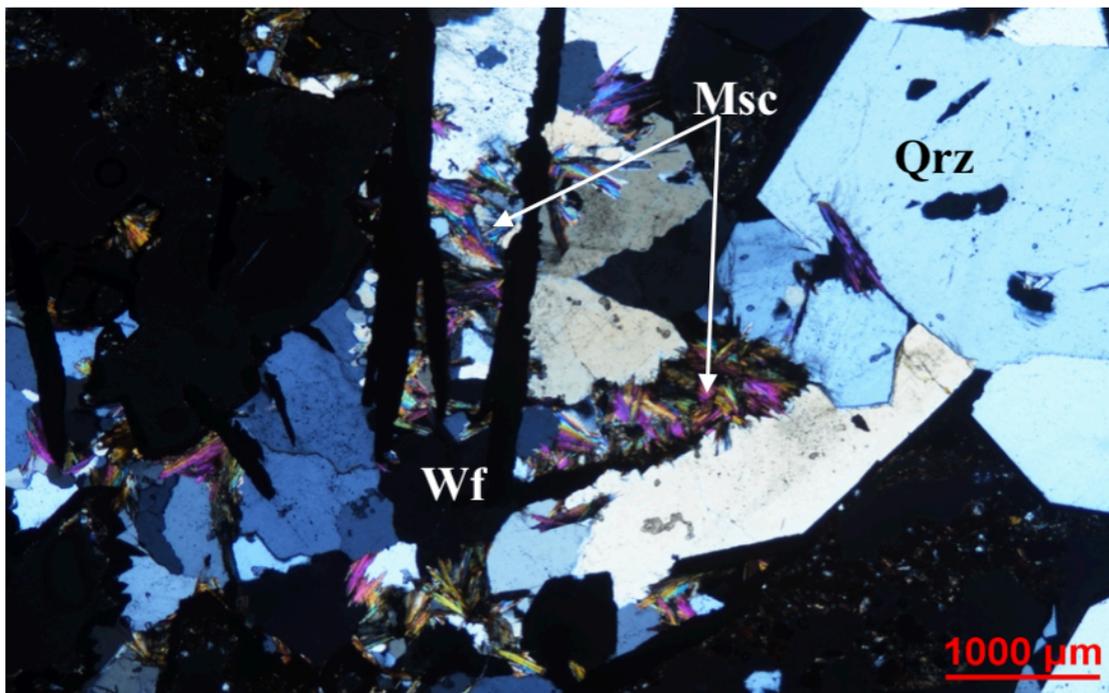


Foto ZA-5-3. Luz transmitida, nicoles cruzados.

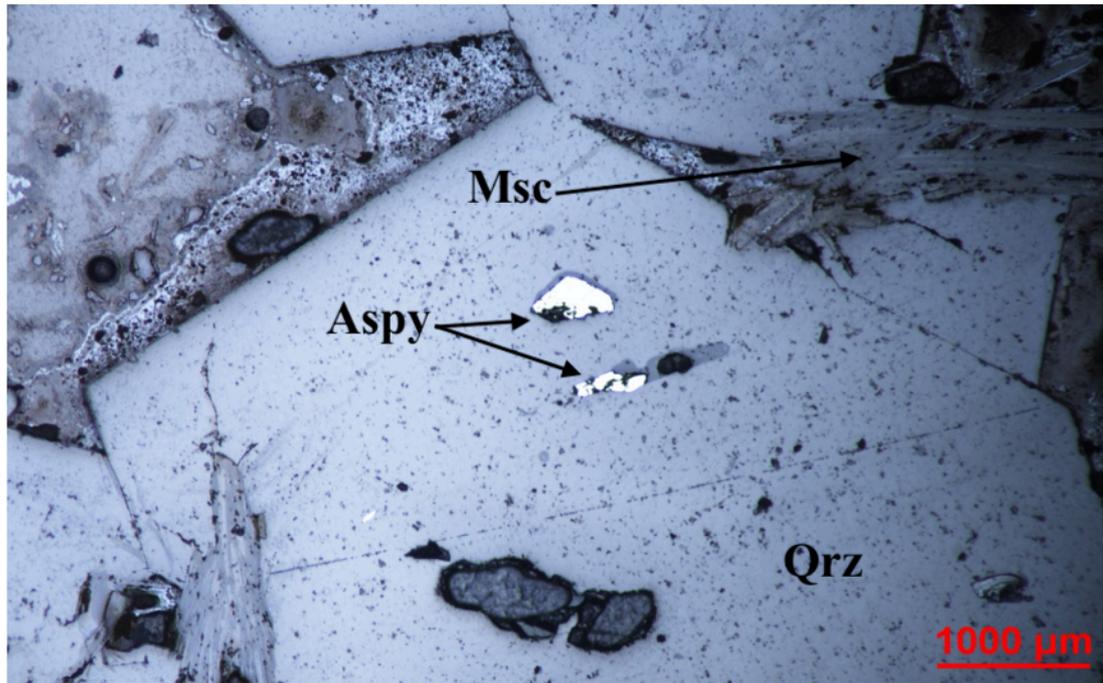


Foto ZA-5-4. Luz reflejada

<b>MUESTRA ZA-6</b>
<b>DESCRIPCIÓN</b>
<p>En esta muestra, y en general en todas las muestras analizadas, se puede observar en numerosas ocasiones un sistema de microfracturas, normalmente paralelas, en la Wolframita. Además, es común que presenten gran cantidad de pequeñas porosidades (del orden de decenas de <math>\mu\text{m}</math>).</p>
 <p style="text-align: center;">Foto ZA-6-1. Luz reflejada</p>

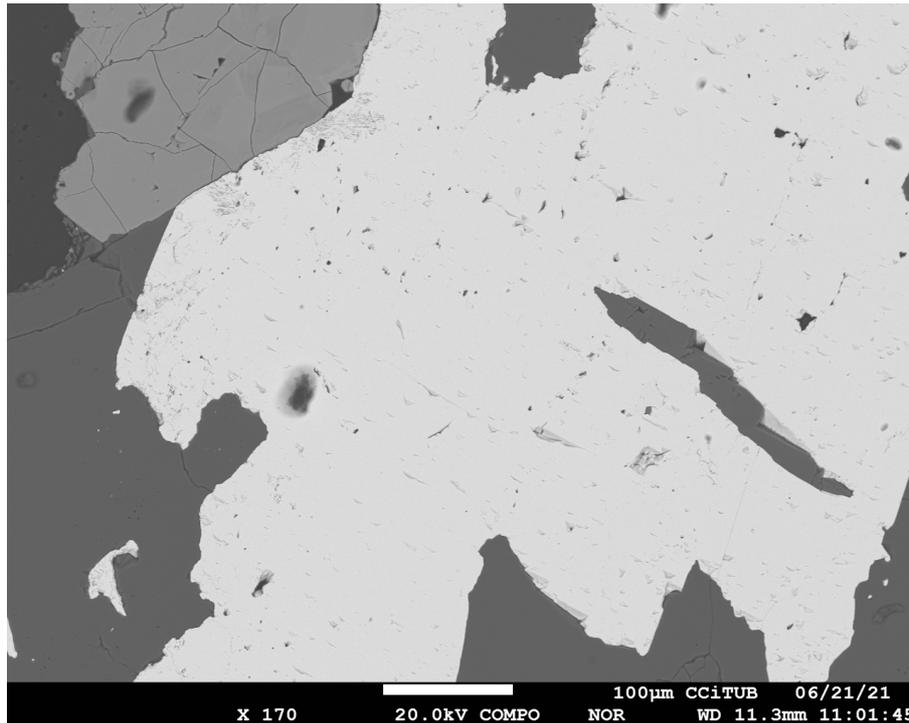
*Figura 34. Descripción mineralógica y textural de las muestras seleccionadas para su observación en microscopio.*

## 4.2. QUÍMICA MINERAL

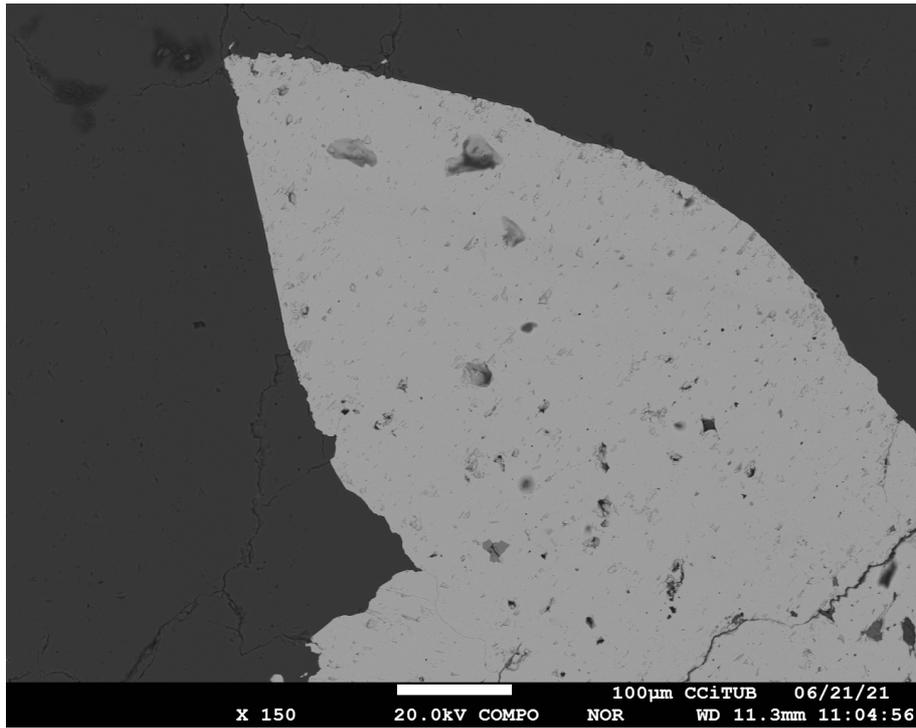
En el estudio mediante microscopía, además de ser utilizado para la descripción mineralógica y textural, se definieron unas zonas para analizar mediante EMPA, en el laboratorio de la Facultat de Ciències de la Terra de la Universitat de Barcelona.

Del total de muestras estudiadas con microscopía, se realizó una selección de las tres más interesantes en las que fueron analizados elementos mayores y elementos traza de los cristales de wolframita.

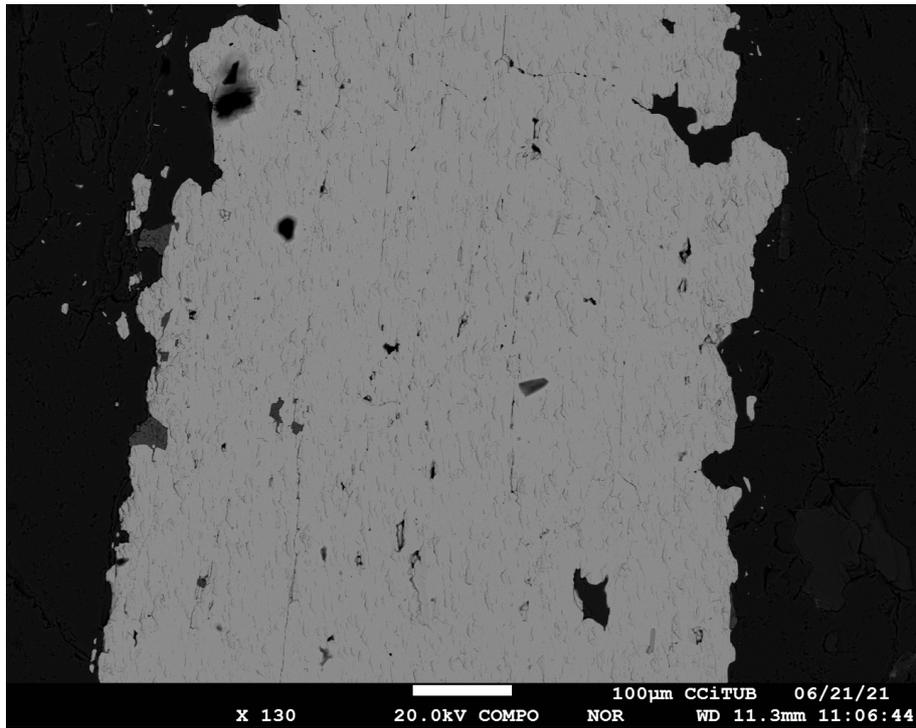
Se analizaron un total de 35 puntos mediante EMPA y, posteriormente, se realizó un segundo análisis para la confirmación de la existencia de algunos elementos traza de alto interés con 15 puntos más de medición en los cristales de wolframita.



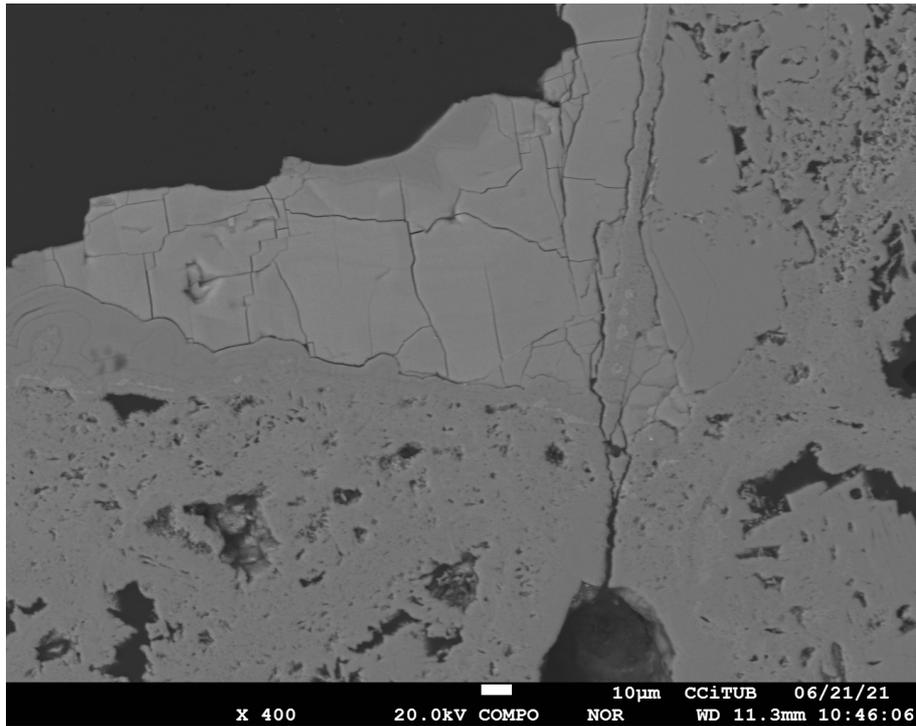
*Figura 35.* Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-2 en la que se tomaron mediciones con EMPA.



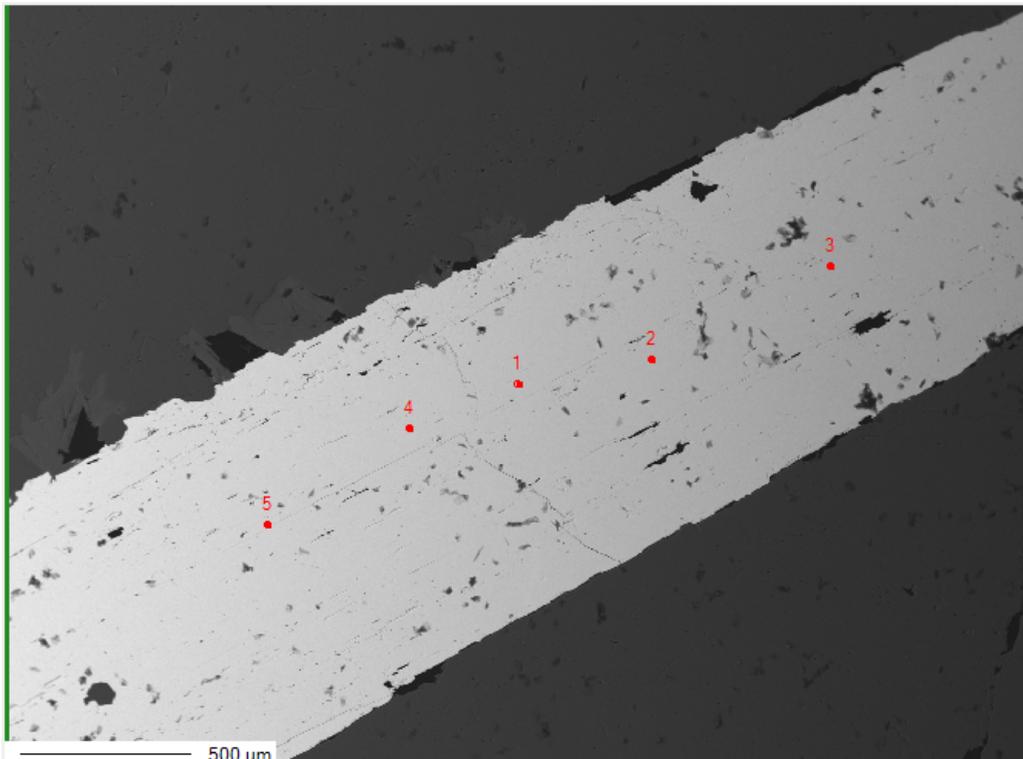
*Figura 36. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-2 en la que se tomaron mediciones con EMPA.*



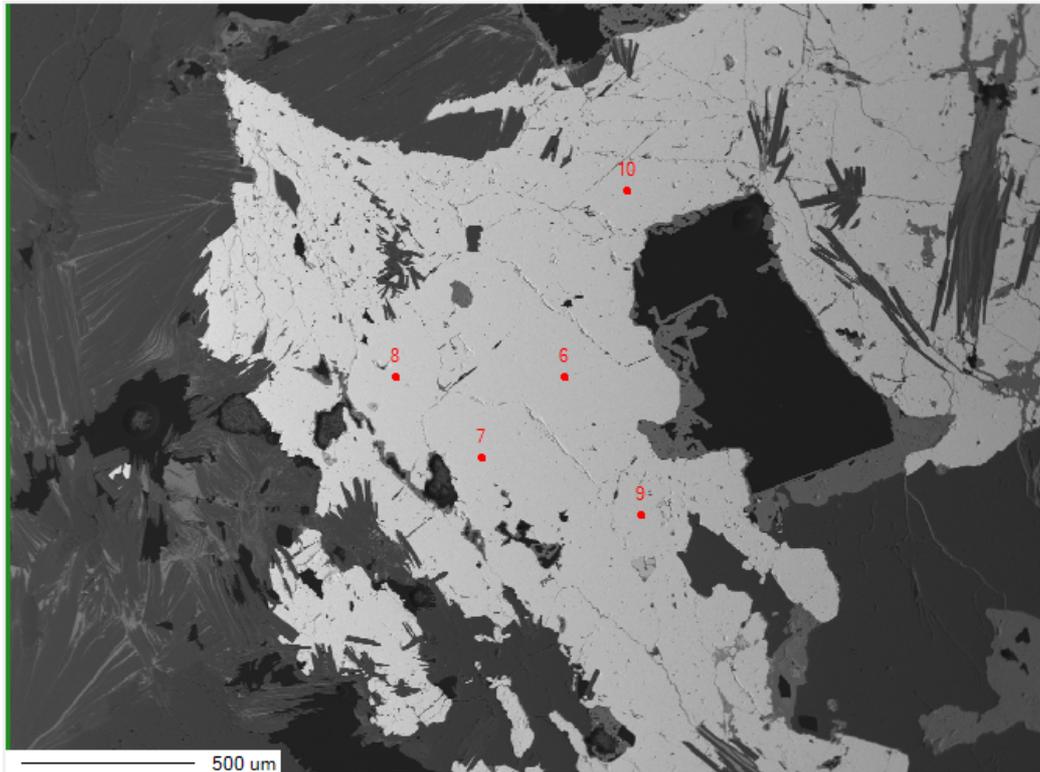
*Figura 37. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-2 en la que se tomaron mediciones con EMPA.*



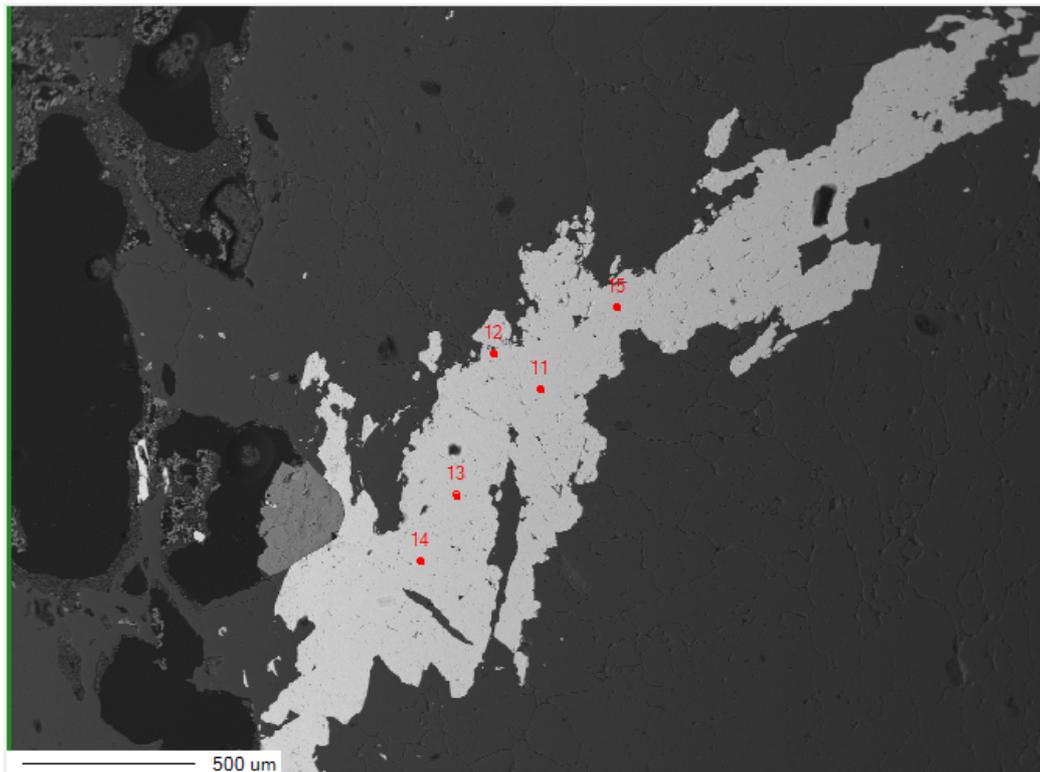
*Figura 38. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-3 en la que se tomaron mediciones con EMPA.*



*Figura 39. Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-9 en la que se tomaron mediciones con EMPA en la segunda fase de mediciones para corroborar la existencia de ciertos elementos traza. En rojo, se puede observar los puntos de medición con el número correspondiente al de la tabla de resultados.*



**Figura 40.** Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-3 en la que se tomaron mediciones con EMPA en la segunda fase de mediciones para corroborar la existencia de ciertos elementos traza. En rojo, se puede observar los puntos de medición con el número correspondiente al de la tabla de resultados.



**Figura 41.** Imagen de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente a la muestra ZA-2 en la que se tomaron mediciones con EMPA en la segunda fase de mediciones para corroborar la existencia de ciertos elementos traza. En rojo, se puede observar los puntos de medición con el número correspondiente al de la tabla de resultados.

Los elementos analizados mediante microsonda fueron los siguientes:

- Elementos mayores: Fe, Mn, W
- Elementos traza: Nb, Sc, Ti, Sn y Ta.

La selección de esos elementos, se basó en el estudio de los principales componentes del análisis (PCA) de trabajos de otros autores en yacimientos con cierta similitud al del presente trabajo (p. Ej. Matthieu Harlaux et al 2018 en su estudio de mineralizaciones de wolframio en el Macizo Central Francés o A.M.R. Neiva 2007 en Portugal). El PCA, es un método de análisis estadístico multivariable que permite la reducción de variables cuando contamos con un número muy elevado de las mismas. El principio básico de PCA, es reducir el número de variables de un conjunto de datos, mediante la definición de componentes principales, que corresponden a combinaciones lineales ortogonales de las variables iniciales maximizando la varianza y minimizando la pérdida de información.

#### 4.2.1. Elementos mayores y traza de la wolframita

Los resultados de los elementos analizados en la wolframita se muestran en las tablas 4, 5, 6 y 7.

Pt #	Label	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Sum Ox%
1	ZA-9-1	0	0,034	2,990	19,808	0,027	0	0	76,033	98,89
2	ZA-9-2	0	0,014	3,084	20,515	0,035	0	0	78,461	102,11
3	ZA-9-3	0	0,000	5,173	17,665	0,041	0	0	76,773	99,65
4	ZA-9-4	0	0,000	5,748	16,805	0,056	0	0	74,671	97,28
5	ZA-9-5	0,028	0,000	4,991	18,544	0,033	0	0	77,856	101,45
6	ZA-9-6	0	0,036	2,888	19,924	0,019	0	0	76,030	98,9
7	ZA-9-7	0	0,047	2,994	19,674	0,022	0	0	76,065	98,8
8	ZA-9-8	0	0,007	3,246	19,417	0,019	0	0	76,228	98,92
9	ZA-9-9	0	0,044	3,356	19,379	0,021	0	0	76,006	98,81
10	ZA-9-10	0	0,034	3,695	19,283	0,044	0	0	75,849	98,9
11	ZA-9-11	0	0,007	5,628	17,538	0,035	0	0	76,425	99,63
12	ZA-9-12	0	0,017	4,307	18,235	0,027	0	0	74,841	97,43
13	ZA-9-13	0	0,000	4,184	18,681	0,028	0	0	76,037	98,93
14	ZA-9-14	0	0,011	4,443	18,566	0,014	0	0	75,566	98,6
15	ZA-9-15	0	0,068	3,475	18,787	0,042	0	0	75,128	97,5
16	ZA-3-21	0	0,004	4,812	18,039	0,076	0	0	75,508	98,44
17	ZA-3-22	0	0,000	3,901	18,846	0,054	0	0	75,421	98,22
18	ZA-3-23	0	0,000	5,131	17,667	0,036	0	0	75,801	98,63
19	ZA-3-24	0	0,000	5,182	17,570	0,042	0	0	75,190	97,98
20	ZA-3-25	0	0,077	5,711	17,279	0,057	0	0	75,370	98,5
21	ZA-3-26	0,448	0,000	5,958	17,096	0,470	0	0	75,548	99,52
22	ZA-3-27	0	0,004	5,125	17,651	0,035	0	0	76,093	98,91
23	ZA-3-28	0	0,003	3,777	18,950	0,032	0	0	75,805	98,57
24	ZA-3-29	0	0,000	5,889	16,973	0,050	0	0	75,634	98,55
25	ZA-3-30	0,003	0,000	5,280	17,517	0,108	0	0	76,006	98,91
26	ZA-2-31	0	0,000	6,133	16,493	0,060	0	0	74,666	97,35
27	ZA-2-32	0	0,021	7,721	15,255	0,076	0	0	75,703	98,78
28	ZA-2-33	0,010	0,000	4,763	17,694	0,043	0	0	74,600	97,11
29	ZA-2-34	0	0,003	3,563	19,766	0,055	0	0	74,546	97,93
30	ZA-2-35	0,06	0,001	4,656	18,355	0,084	0	0	76,297	99,45
31	ZA-2-36	0	0,013	2,648	20,093	0,065	0	0	75,102	97,92
32	ZA-2-37	0	0,007	2,808	20,149	0,033	0	0	75,313	98,31
33	ZA-2-38	0	0,008	3,033	19,800	0,018	0	0	75,816	98,68
34	ZA-2-39	0	0,011	2,960	19,747	0,019	0	0	75,341	98,08
35	ZA-2-40	0	0,012	2,772	19,808	0,046	0	0	75,556	98,2
Sigma#	2									
Stat	Sc Ox%	Ti Ox%	Mn Ox%	Fe Ox%	Nb Ox%	Sn Ox%	Ta Ox%	W Ox%	Sum Ox%	
Average	0,016	0,014	4,344	18,502	0,055	0,000	0,000	75,751	98,681	
Sigma	0,076	0,020	1,245	1,245	0,075	0,000	0,000	0,809	1,012	

*Tabla 4. Elementos mayores y traza dados en wt% de óxidos de las Wolframitas analizadas.*

Pt #	Label	Sc	Ti	Mn	Fe	Nb	Sn	Ta	W
1	ZA-9-1	0,000	0,020	2,316	15,397	0,019	0	0	60,296
2	ZA-9-2	0,000	0,009	2,388	15,946	0,025	0	0	62,221
3	ZA-9-3	0,000	0,000	4,007	13,731	0,029	0	0	60,883
4	ZA-9-4	0,000	0,000	4,451	13,062	0,039	0	0	59,215
5	ZA-9-5	0,018	0,000	3,865	14,414	0,023	0	0	61,742
6	ZA-9-6	0,000	0,021	2,237	15,487	0,013	0	0	60,293
7	ZA-9-7	0,000	0,028	2,318	15,293	0,016	0	0	60,321
8	ZA-9-8	0,000	0,004	2,514	15,093	0,013	0	0	60,450
9	ZA-9-9	0,000	0,026	2,599	15,063	0,015	0	0	60,274
10	ZA-9-10	0,000	0,021	2,861	14,989	0,031	0	0	60,150
11	ZA-9-11	0,000	0,004	4,359	13,632	0,024	0	0	60,606
12	ZA-9-12	0,000	0,010	3,336	14,174	0,019	0	0	59,351
13	ZA-9-13	0,000	0,000	3,241	14,521	0,020	0	0	60,299
14	ZA-9-14	0,000	0,006	3,441	14,431	0,010	0	0	59,926
15	ZA-9-15	0,000	0,041	2,691	14,603	0,030	0	0	59,578
16	ZA-3-21	0,000	0,002	3,727	14,022	0,053	0	0	59,880
17	ZA-3-22	0,000	0,000	3,022	14,649	0,037	0	0	59,811
18	ZA-3-23	0,000	0,000	3,974	13,732	0,025	0	0	60,112
19	ZA-3-24	0,000	0,000	4,013	13,657	0,029	0	0	59,628
20	ZA-3-25	0,000	0,046	4,423	13,431	0,040	0	0	59,770
21	ZA-3-26	0,292	0,000	4,614	13,289	0,328	0	0	59,911
22	ZA-3-27	0,000	0,003	3,969	13,720	0,025	0	0	60,343
23	ZA-3-28	0,000	0,002	2,925	14,730	0,023	0	0	60,115
24	ZA-3-29	0,000	0,000	4,561	13,193	0,035	0	0	59,980
25	ZA-3-30	0,002	0,000	4,089	13,616	0,075	0	0	60,275
26	ZA-2-31	0,000	0,000	4,750	12,820	0,042	0	0	59,212
27	ZA-2-32	0,000	0,013	5,980	11,858	0,053	0	0	60,034
28	ZA-2-33	0,007	0,000	3,688	13,754	0,030	0	0	59,159
29	ZA-2-34	0,000	0,002	2,760	15,364	0,038	0	0	59,116
30	ZA-2-35	0,039	0,000	3,606	14,268	0,059	0	0	60,505
31	ZA-2-36	0,000	0,008	2,051	15,619	0,045	0	0	59,558
32	ZA-2-37	0,000	0,004	2,174	15,662	0,023	0	0	59,725
33	ZA-2-38	0,000	0,005	2,349	15,391	0,013	0	0	60,123
34	ZA-2-39	0,000	0,006	2,292	15,349	0,013	0	0	59,747
35	ZA-2-40	0,000	0,007	2,147	15,397	0,032	0	0	59,918

*Tabla 5. Elementos mayores y traza dados en wt% de elemento de las Wolframitas analizadas.*

Pt #	Label	Sc apfu	Ti apfu	Mn apfu	Fe apfu	Nb apfu	Sn apfu	Ta apfu	W apfu	Fe/(Fe+Mn) apfu
1	ZA-9-1	0,000	0,001	0,129	0,846	0,001	0,000	0,000	1,007	0,867
2	ZA-9-2	0,000	0,001	0,129	0,849	0,001	0,000	0,000	1,006	0,868
3	ZA-9-3	0,000	0,000	0,222	0,749	0,001	0,000	0,000	1,009	0,771
4	ZA-9-4	0,000	0,000	0,253	0,730	0,001	0,000	0,000	1,005	0,743
5	ZA-9-5	0,001	0,000	0,210	0,772	0,001	0,000	0,000	1,005	0,786
6	ZA-9-6	0,000	0,001	0,125	0,851	0,000	0,000	0,000	1,007	0,872
7	ZA-9-7	0,000	0,002	0,130	0,841	0,001	0,000	0,000	1,008	0,866
8	ZA-9-8	0,000	0,000	0,140	0,830	0,000	0,000	0,000	1,009	0,855
9	ZA-9-9	0,000	0,002	0,145	0,829	0,000	0,000	0,000	1,007	0,851
10	ZA-9-10	0,000	0,001	0,160	0,824	0,001	0,000	0,000	1,004	0,837
11	ZA-9-11	0,000	0,000	0,242	0,744	0,001	0,000	0,000	1,004	0,755
12	ZA-9-12	0,000	0,001	0,189	0,791	0,001	0,000	0,000	1,006	0,807
13	ZA-9-13	0,000	0,000	0,181	0,798	0,001	0,000	0,000	1,006	0,815
14	ZA-9-14	0,000	0,000	0,193	0,796	0,000	0,000	0,000	1,003	0,805
15	ZA-9-15	0,000	0,003	0,152	0,814	0,001	0,000	0,000	1,009	0,842
16	ZA-3-21	0,000	0,000	0,209	0,774	0,002	0,000	0,000	1,004	0,787
17	ZA-3-22	0,000	0,000	0,170	0,811	0,001	0,000	0,000	1,005	0,827
18	ZA-3-23	0,000	0,000	0,223	0,757	0,001	0,000	0,000	1,006	0,773
19	ZA-3-24	0,000	0,000	0,226	0,758	0,001	0,000	0,000	1,005	0,770
20	ZA-3-25	0,000	0,003	0,248	0,740	0,001	0,000	0,000	1,001	0,749
21	ZA-3-26	0,010	0,000	0,255	0,722	0,011	0,000	0,000	0,989	0,739
22	ZA-3-27	0,000	0,000	0,222	0,754	0,001	0,000	0,000	1,007	0,773
23	ZA-3-28	0,000	0,000	0,164	0,812	0,001	0,000	0,000	1,007	0,832
24	ZA-3-29	0,000	0,000	0,256	0,728	0,001	0,000	0,000	1,005	0,740
25	ZA-3-30	0,000	0,000	0,228	0,748	0,002	0,000	0,000	1,006	0,766
26	ZA-2-31	0,000	0,000	0,269	0,716	0,001	0,000	0,000	1,004	0,726
27	ZA-2-32	0,000	0,001	0,334	0,652	0,002	0,000	0,000	1,003	0,661
28	ZA-2-33	0,000	0,000	0,210	0,770	0,001	0,000	0,000	1,006	0,786
29	ZA-2-34	0,000	0,000	0,156	0,852	0,001	0,000	0,000	0,996	0,846
30	ZA-2-35	0,001	0,000	0,200	0,779	0,002	0,000	0,000	1,004	0,796
31	ZA-2-36	0,000	0,001	0,116	0,867	0,002	0,000	0,000	1,004	0,882
32	ZA-2-37	0,000	0,000	0,122	0,866	0,001	0,000	0,000	1,003	0,876
33	ZA-2-38	0,000	0,000	0,132	0,848	0,000	0,000	0,000	1,006	0,866
34	ZA-2-39	0,000	0,000	0,129	0,851	0,000	0,000	0,000	1,006	0,868
35	ZA-2-40	0,000	0,000	0,121	0,853	0,001	0,000	0,000	1,008	0,876

Tabla 6. Elementos mayores y traza dados en APFU (atoms per formula unit) de elemento de las Wolframitas analizadas.

Muestra	No.	x	y	z	Nb	Sc	Ta
ZA-9-1	1	20,1554	-1,3047	11,124	0,0213	0	0
ZA-9-2	2	19,7645	-1,3775	11,125	0,0209	0,0014	0
ZA-9-3	3	19,2372	-1,654	11,127	0,03	0,0014	0
ZA-9-4	4	20,4745	-1,1726	11,1235	0,0205	0	0,0018
ZA-9-5	5	20,8937	-0,8861	11,123	0,0193	0	0
ZA-3-1	6	0,9138	10,0663	11,1165	0,0276	0,0109	0
ZA-3-2	7	1,1552	10,303	11,1165	0,0653	0,0097	0
ZA-3-3	8	1,4039	10,066	11,117	0,0363	0,0001	0
ZA-3-4	9	0,6916	10,4698	11,118	0,026	0,0037	0
ZA-3-5	10	0,7353	9,524	11,116	0,0239	0,003	0
ZA-2-1	11	-21,2337	19,862	11,088	0,0523	0,0051	0
ZA-2-2	12	-21,0975	19,7575	11,0875	0,0345	0,0073	0
ZA-2-3	13	-20,9872	20,1729	11,0895	0,0302	0	0
ZA-2-4	14	-20,8843	20,3653	11,09	0,0223	0,0085	0
ZA-2-5	15	-21,4554	19,6197	11,0875	0,0667	0,0043	0
Minimum					0,0193	0	0
Maximum					0,0667	0,0109	0,0018
Average					0,0331	0,0037	0,0001
Sigma					0,0158	0,0038	0,0005

Tabla 7. Segunda fase de análisis con EMPA para comprobar la existencia de ciertos elementos de interés. Expresado en Wt % elemento.

### Wolframio, hierro y manganeso:

Analizando los resultados de elementos mayores, podemos observar en las Wolframitas cierta variación en la composición. Esto, es debido a que wolframita pertenece a una serie solución sólida: hübnerita-wolframita-ferberita, en la que varían las cantidades presentes en hierro y manganeso. El parámetro para determinar dicha variación utilizado, ha sido la relación  $Fe/(Fe+Mn)$ , con ratios que varían desde  $Fe/(Fe+Mn) = 0,661$  y  $Fe/(Fe+Mn) = 0,882$ .

Los valores de elementos traza, también presentan variaciones que se detallan a continuación:

### Escandio

Se ha localizado en algunos de los puntos analizados con EMPA aunque no en todos, por lo que se realizó una segunda fase de análisis, para comprobar su presencia, con una configuración diferente detallada en el apartado 3.3.2. Los datos obtenidos no son suficientes para obtener una confirmación fehaciente de su presencia ya que, en una primera fase sí fueron obtenidos valores que varían desde  $Sc = 21\text{ ppm}$  hasta  $Sc = 2922\text{ ppm}$  pero, en la segunda fase, los valores obtenidos, detallados en la tabla 8, no son del todo concluyentes.

No.	Muestra	Sc wt%	Sc ppm
1	ZA-9-1	0	0
2	ZA-9-2	0,0014	14
3	ZA-9-3	0,0014	14
4	ZA-9-4	0	0
5	ZA-9-5	0	0
6	ZA-3-1	0,0109	109
7	ZA-3-2	0,0097	97
8	ZA-3-3	0,0001	1
9	ZA-3-4	0,0037	37
10	ZA-3-5	0,003	30
11	ZA-2-1	0,0051	51
12	ZA-2-2	0,0073	73
13	ZA-2-3	0	0
14	ZA-2-4	0,0085	85
15	ZA-2-5	0,0043	43

Min ppm	Max ppm	Promedio ppm	Sigma ppm
0	109	37	38

Lim. Detec.	41 ppm
Error	±38 ppm

*Tabla 8. Tabla en la que podemos observar que, en la segunda fase de EMPA, su existencia no es concluyente.*

### Titanio

Los valores de titanio, oscilan entre  $Ti = 0$  y  $Ti = 461\text{ ppm}$ .

### Estaño

Pese a que en muestras de mano sí se ha observado casiterita, en los análisis de microsonda, no se ha encontrado estaño en los cristales de wolframita, por lo que su valor es de cero.

### Tántalo

Los valores obtenidos son de cero, excepto en la muestra ZA-9-4 que dio un valor de 18 ppm.

## **Niobio**

En el caso del niobio, si es posible confirmar su presencia en ambas fases de EMPA. En el primer análisis, se obtuvieron valores de Nb = 97 ppm hasta Nb = 3284 ppm, con un promedio de Nb = 383 ppm. En la segunda analítica, los valores oscilan entre Nb= 193 ppm y Nb = 667 ppm con un promedio de Nb = 331 ppm.



## CAPÍTULO 5: INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo, se realizará una interpretación de los resultados obtenidos en los métodos analíticos descritos en el capítulo anterior, para dar una explicación a las variaciones composicionales de los cristales de wolframita, así como un posible origen del enriquecimiento en elementos traza de alto interés económico como es el caso del niobio.

### 5.1. INTERPRETACIÓN DE LAS TEXTURAS DE LOS FILONES DE CUARZO CON WOLFRAMITA

Como ha sido posible observar en microscopio, es habitual encontrar cristales de gran tamaño e idiomorfos de Cuarzo (p. Ej. Foto ZA-5-4) que, además, crecen perpendiculares a las salbandas de los filones, creando textura en peine (observable en visu). Este tipo de textura es típica de rellenos de zonas aperturales como, por ejemplo, las grietas de tensión generadas en zonas de cizalla.

Claramente, es necesario un estudio estructural detallado para la determinación del origen de las zonas aperturales que rellenaron los fluidos que generaron los filones de Cuarzo mineralizados objeto de estudio.

Sin embargo, tras escasas mediciones en campo de las direcciones de los filones aflorantes, se puede pensar en una hipotética relación, por similitud de rumbos, con los resultados obtenidos en estudios anteriores en zonas a escasos kilómetros del área de estudio (Control estructural de las mineralizaciones de Sn-W-As del Bajo Corumbel, La Palma del Condado, Huelva. R. Sáez et al, 1989). En el trabajo mencionado, relacionan las fracturas, rellenas con mineralización de interés, con bandas de cizalla frágil de la fase de fracturación tardihercínica.

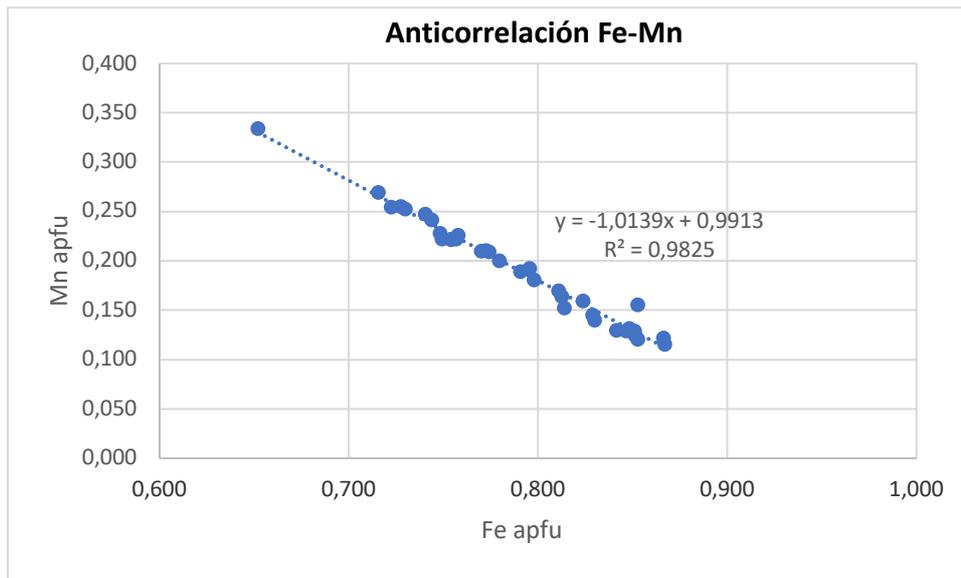
También, en microscopio, es posible observar la existencia de cuarzo no idiomorfo, con cristales de menor tamaño que parecen rellenar huecos. Del mismo modo, los cristales de moscovita que no se sitúan en las salbandas de los filones, también parecen rellenar oquedades. En el caso de la wolframita, esta se adapta, como ha sido observado en numerosas ocasiones, a la geometría de los cristales idiomorfos de Cuarzo, adaptándose al espacio generado entre las caras de los distintos cristales de los mismos.

### 5.2. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN EN LA WOLFRAMITA

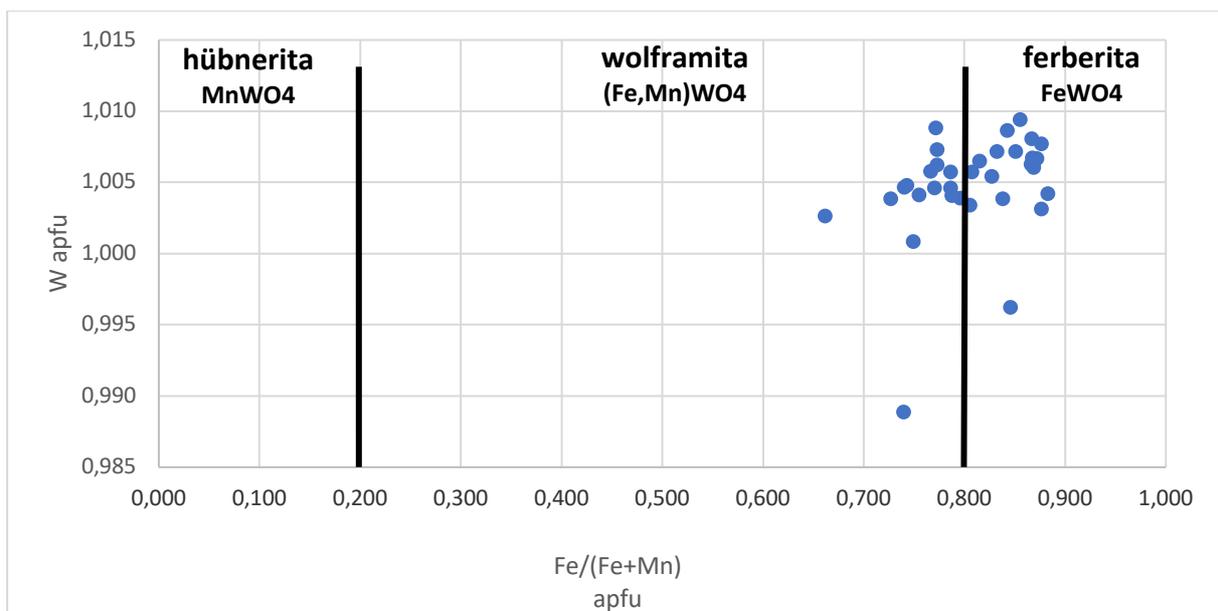
La serie solución sólida hübnerita-wolframita-ferberita, es debida a una sustitución isovalente de  $Mn^{2+} \Leftrightarrow Fe^{2+}$  y por los parecidos radios iónicos de ambos ( $Fe^{2+}$ : 0.78 Å y  $Mn^{2+}$ : 0.83 Å). El coeficiente de determinación ( $R^2 = 0,98$ ) lo demuestra (Figura 34).

Utilizando la relación  $Fe/(Fe+Mn)$ , se ha podido clasificar a que campo de la serie hübnerita-wolframita-ferberita pertenecen los puntos analizados con la microsonda (Figura 35). Según estudios anteriores (White, J.S., 1981. Wolframite group) en base al resultado de la relación mencionada, se puede hacer la siguiente clasificación:

- $Fe/(Fe + Mn) < 0,2$  : Hübnerita ( $MnWO_4$ )
- $0,2 < Fe/(Fe + Mn) < 0,8$ : wolframita ( $[Fe,Mn]WO_4$ )
- $Fe/(Fe + Mn) > 0,8$ : ferberita ( $FeWO_4$ ).



**Figura 42.** Anticorrelación Fe vs Mn que demuestra la sustitución isovalente  $Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$  como extremos de la serie hübnerita-ferberita respectivamente.



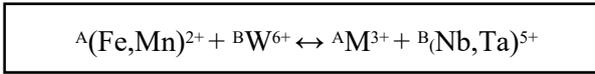
**Figura 43.** Clasificación de los puntos analizados con EMPA dentro de la serie solución sólida hübnerita-wolframita-ferberita.

Como es posible observar en la Figura 43, existen diferencias composicionales (wolframita-ferberita) en los cristales de wolframita pese a que, en microscopio, se observan cristales muy homogéneos.

Si analizamos la anticorrelación Fe-Mn podemos observar que no están perfectamente alineados, en una sustitución 1-1, lo que podría indicar que existe un pequeño exceso de hierro. Esto, puede ser explicado por la existencia de  $Fe^{3+}$  en la estructura de la wolframita, como ya fue mencionado anteriormente por otros autores (Aïssa et al. 1987).

La observación anterior, nos permite introducir el mecanismo que explica las variaciones químicas de la wolframita, en concreto, los valores de Nb observados.

Según diversos autores (Polya, 1988; Tindle and Webb, 1989; Černý and Ercit, 1989), existe una sustitución cristaloquímica explicada por la ecuación que corresponde a la solución sólida  $FeWO_4-FeNbO_4$  (ecuación 1):



*Ecuación 1. Ecuación de la solución sólida  $FeWO_4-FeNbO_4$*

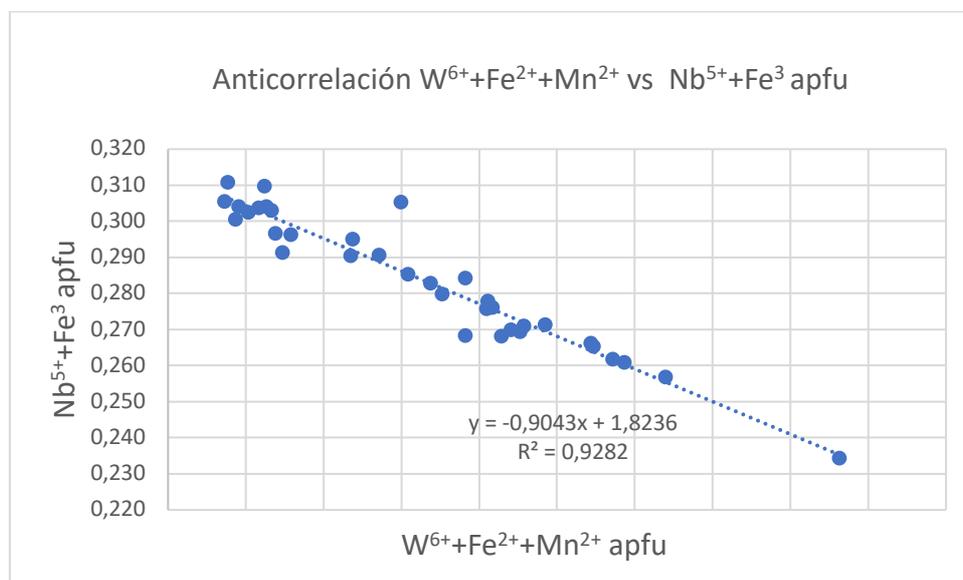
Donde  ${}^A M^{3+}$  representa cationes trivalentes, como el  $Fe^{3+}$ , y A y B representan las posiciones cristaloquímicas de la wolframita ( $ABO_4$ , A =  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y B =  $W^{6+}$ ).

Para poder probar la existencia de dicha sustitución cristaloquímica, primeramente, ha sido necesario el cálculo de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  de los resultados obtenidos de EMPA, como muestra la tabla 9:

Fe apfu	Fe2+	Fe3+	Mn apfu	Nb apfu	W apfu
0,846	0,544	0,302	0,129	0,001	1,007
0,849	0,546	0,303	0,129	0,001	1,006
0,749	0,482	0,267	0,222	0,001	1,009
0,730	0,470	0,260	0,253	0,001	1,005
0,772	0,497	0,275	0,210	0,001	1,005
0,851	0,547	0,304	0,125	0,000	1,007
0,841	0,541	0,300	0,130	0,001	1,008
0,830	0,534	0,296	0,140	0,000	1,009
0,829	0,533	0,296	0,145	0,000	1,007
0,824	0,530	0,294	0,160	0,001	1,004
0,744	0,479	0,265	0,242	0,001	1,004
0,791	0,509	0,282	0,189	0,001	1,006
0,798	0,513	0,285	0,181	0,001	1,006
0,796	0,512	0,284	0,193	0,000	1,003
0,814	0,524	0,290	0,152	0,001	1,009
0,774	0,498	0,276	0,209	0,002	1,004
0,811	0,522	0,289	0,170	0,001	1,005
0,757	0,487	0,270	0,223	0,001	1,006
0,758	0,488	0,270	0,226	0,001	1,005
0,740	0,476	0,264	0,248	0,001	1,001
0,722	0,464	0,258	0,255	0,011	0,989
0,754	0,485	0,269	0,222	0,001	1,007
0,812	0,522	0,290	0,164	0,001	1,007
0,728	0,468	0,260	0,256	0,001	1,005
0,748	0,481	0,267	0,228	0,002	1,006
0,716	0,461	0,255	0,269	0,001	1,004
0,652	0,419	0,233	0,334	0,002	1,003
0,770	0,495	0,275	0,210	0,001	1,006
0,852	0,548	0,304	0,156	0,001	0,996
0,779	0,501	0,278	0,200	0,002	1,004
0,867	0,558	0,309	0,116	0,002	1,004
0,866	0,557	0,309	0,122	0,001	1,003
0,848	0,545	0,303	0,132	0,000	1,006
0,851	0,547	0,304	0,129	0,000	1,006
0,853	0,549	0,304	0,121	0,001	1,008

*Tabla 9. Tabla de cálculo del  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  a partir de los datos de EMPA.*

Una vez obtenidos los valores de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , se ha demostrado la sustitución cristaloquímica explicada en la ecuación 1, mediante la correlación de los valores de  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{W}^{6+}$  y  $\text{Fe}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$  (Figura 44).



**Figura 44.** Anticorrelación  $\text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$  vs  $\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^3$  obtenida de los resultados de EMPA.

Mediante lo expuesto anteriormente, se demuestra la sustitución heterovalente de  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{W}^{6+}$  explicando, así, la inclusión de niobio en la red cristalina de la wolframita. También, cabe comentar la condición necesaria de similitud de radios iónicos del  $\text{Nb}^{5+}$  (0.64 Å) y  $\text{W}^{6+}$  (0.60 Å).

En la posición  $^{\text{A}}\text{M}^{3+}$  de la ecuación 1, además del  $\text{Fe}^{3+}$ , también existe la posibilidad de que entren en la red cristalina otros cationes trivalentes como es el caso del escandio ( $\text{Sc}^{3+}$ ). Como podemos observar en los resultados de las analíticas, existen algunos puntos en los que hay valores considerables de Sc. Pese a que los resultados no son del todo concluyentes sobre la existencia de este catión, es posible que contenga pequeñas cantidades del mismo y que cumplirían la ecuación 1.

En el caso del Tántalo ( $\text{Ta}^{5+}$ ), también cumpliría la ecuación y podría generarse esa sustitución, pero como se ha podido ver en las tablas de resultados, no hay contenido de este elemento.

También, como es lógico, la composición química de la wolframita está condicionada por la disponibilidad de elementos debido a las concentraciones de los diferentes componentes de los fluidos mineralizantes.



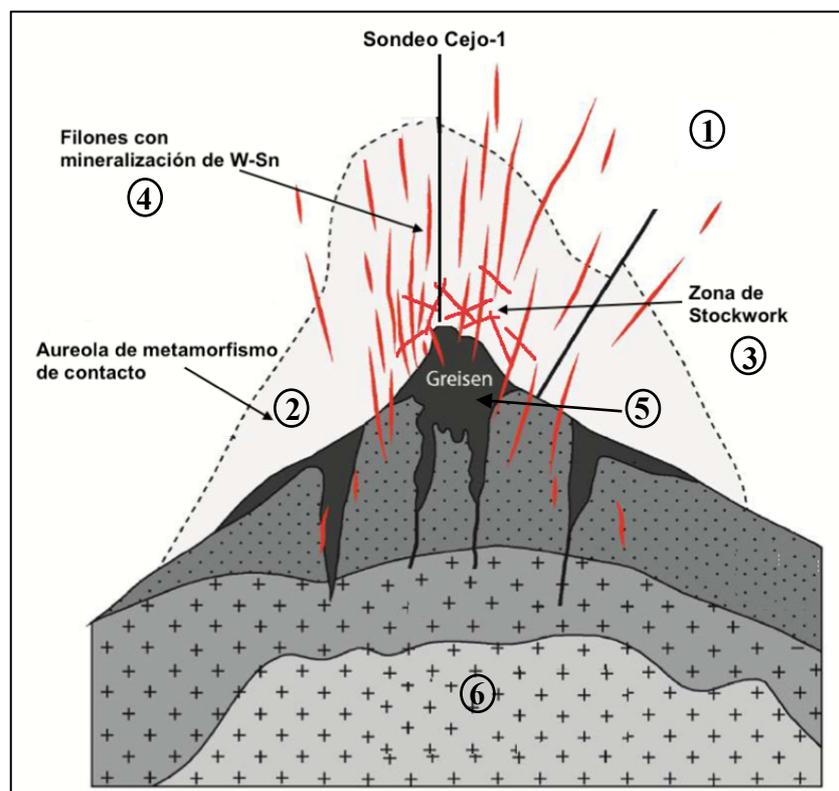
## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente capítulo, se pretende exponer una serie de conclusiones, obtenidas tras analizar los resultados obtenidos en las pruebas descritas en los capítulos anteriores, sobre las características de la mineralización encontrada en el área de estudio, así como una serie de recomendaciones orientadas a un mejor entendimiento de los procesos que dieron lugar a la paragénesis mineral vista y, también, para la generación de un modelo de yacimiento.

### 6.1. CONCLUSIONES

- Los datos analizados e interpretados en el trabajo, sirven como otros datos más para demostrar la existencia de un depósito peribatolítico de W-Sn-(Nb), con la alteración típica Greisen, por la presencia de la paragénesis típica de estos depósitos. Si en visu no fue posible determinar con certeza, en parte por procesos de meteorización en superficie, la presencia de la característica muscovitización en los greisen, gracias al estudio de la mineralogía y texturas con microscopía se pudo observar que existe, tanto dentro del filón de cuarzo, rellenando oquedades, como en la salbanda de los mismos creciendo perpendicularmente al contacto.
- Pese a que en las muestras estudiadas no se ha encontrado presencia de casiterita, en muestras de mano observadas durante los trabajos de campo, si fue posible reconocerla.
- La wolframita, tiene variaciones composicionales dentro de la serie solución sólida hübnerita-wolframita-ferberita, siendo las más comunes la ferberita y la wolframita, respectivamente.
- Las diferencias composicionales de la wolframita se explican por una sustitución isovalente de los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  y por los parecidos radios iónicos de ambos ( $\text{Fe}^{2+}$ : 0.78 Å y  $\text{Mn}^{2+}$ : 0.83 Å).
- La presencia de niobio en las muestras analizadas, supone un añadido de extremo interés ya que es uno de los elementos críticos dentro de la selección de materias primas estratégicas de la Unión Europea, como es posible ver en el capítulo 1.
- El niobio, se encuentra presente en la red cristalina de la wolframita por un proceso de sustitución heterovalente y por similitud de radios iónicos entre el  $\text{Nb}^{5+}$  (0.64 Å) y  $\text{W}^{6+}$  (0.60 Å).
- La sustitución heterovalente del  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{W}^{6+}$  requiere de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  para tener un equilibrio de cargas en la reacción de sustitución.
- El hábito y disposición de los cristales de Cuarzo de los filones mineralizados, corresponden a rellenos de zonas aperturales como las que se pudieron generar en las bandas de cizalla descritas por otros autores en zonas muy próximas al sector.
- La existencia de dos tipos de cuarzo, uno idiomorfo y de mayor tamaño, y otro con cristales de menor tamaño y rellenando oquedades, pudiera significar la presencia de, al menos, dos fases distintas de fluidos hidrotermales.
- Pese a que no ha sido posible determinar la presencia de escandio, los valores elevados obtenidos en el primer análisis merecen tener en cuenta a este elemento.

- Si observamos la testificación del sondeo CEJO-1, incluida en el apartado 2.2.3. y conociendo las características típicas de los depósitos tipo greisen, el modelo hipotético de la mineralización del sector de estudio, podría ser el siguiente:



**Figura 45.** Sección esquemática e hipotética del depósito de W-Sn-(Nb) objeto de estudio en el presente trabajo y en el que se puede observar el sondeo Cejo-1. 1) Encajante metamórfico del grupo PQ. 2) Aureola de metamorfismo que, en el sondeo Cejo-1, aparece desde la cota 108,5 m. 3) Zona de filones con disposición tipo stockwork que aparece desde la cota 324,45m, 4) Filones de cuarzo con mineralización de W-Sn-(Nb) que afloran en superficie. 5) Zona de greisen masivo en una zona de cúpula granítica. 6) Intrusivo que, probablemente, provenga de magmas tipo S.

## 6.2. RECOMENDACIONES

Se pueden establecer una serie de recomendaciones enfocadas a obtener un mejor conocimiento de la génesis del depósito, así como un modelo de yacimiento.

- Es de sumo interés intentar establecer una relación entre el tipo de intrusivo y la mineralización estudiada. Este criterio, permitiría localizar zonas con potencial para ser exploradas en las inmediaciones.
- Una campaña de gravimetría terrestre de detalle, permitiría localizar la cúpula granítica no aflorante en el permiso de investigación, en el caso de existir.
- De igual modo, una magnetometría terrestre más detallada apoyaría a la gravimetría. Es común que este tipo de cúpulas con greisen, generen mínimos magnéticos.
- Un estudio estructural de detalle permitiría localizar la/s posible/s bandas de cizalla dentro de las cuales se localizarían los filones de Cuarzo y, así, delimitar las zonas de interés.

- Un estudio mayor, con más muestras analizadas mediante EMPA y LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) entre otros, permitiría hacer un estudio más amplio para determinar la composición de los fluidos hidrotermales causantes de la mineralización, y determinar en qué forma se encuentran otros elementos de interés que tienen posibilidad de existir en esta tipología de depósitos.

## BIBLIOGRAFÍA

JULIVERT, M.; FONTBOTÉ, J.M.; RIBEIRO, A. y CONDE, L., 1974. Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Serv. Publ. Ministerio de Industria. IGME, Madrid.

Junta de Andalucía (1999) Mapa Geológico 1:25000 de la Faja Pirítica y áreas aledañas. (Edición Digital)

J. A. VERA, E. ANCOCHEA, A. BARNOLAS, F. BEA, J.P. CALVO, J. CIVIS, G. DE VICENTE, J. FERNÁNDEZ-GIANOTTI, A. GARCÍA-CORTÉS, A. PÉREZ-ESTAÚN, V. PUJALTE, L.R. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, A. SOPEÑA Y R. TEJERO. Libro de la geología de España, 2004.

PINEDO VARA, I., 1963. Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa. Madrid, 1003 pp.

DE LA ROSA, J.D., 1992. Petrología de las rocas básicas y granitoides del Batolito de la Sierra Norte de Sevilla. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.

SÁEZ, R.; PASCUAL, E.; TOSCANO, M. & ALMODÓVAR, G.R. (1999) The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34: 549-570

SCHERMERHÖRN, L.J.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Min.*, 82, 239-268.

SIMANCAS, F., 1983. Geología de la extremidad oriental de la Zona Sudportuguesa. Tesis Doctoral. Universidad de Granada

(2021). Recuperado 20 de abril de 2021, de INSUGEO. Website: [http://insugeo.org.ar/libros/misc\\_18/11.htm](http://insugeo.org.ar/libros/misc_18/11.htm)

HEDENQUIST, J., LOWENSTERN, J. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370, 519–527 (1994).

ADAM WHEELER, B.SC, M.SC, C. ENG, FIMMM (QUALIFIED PERSON). technical report on the mineral resources and reserves of the panasqueira mine, portugal. Prepared for Almonty Industries.

ELEONORA CAROCCI. Tungsten transport and deposition in magmatic-hydrothermal environments : the example of Panasqueira (Portugal). *Earth Sciences*. Université de Lorraine, 2019.

COMISIÓN EUROPEA. “Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Resiliencia de las materias primas fundamentales: trazando el camino hacia un mayor grado de seguridad y sostenibilidad”. <https://eur-lex.europa.eu/>.

ROSA DÍAZ, J. DE LA, ROGERS, G., CASTRO DORADO, A.: "Relaciones  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  de rocas básicas y granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla". *Revista de la Sociedad*

Geológica de España. Revista de la Sociedad Geológica de Españaol. Vol. 6, p. 141-149 (1993). ISSN 0214-2708.

[http://www.jepspectro.com/electron\\_microprobe/oxide\\_conversion.htm](http://www.jepspectro.com/electron_microprobe/oxide_conversion.htm)

A.M.R. NEIVA. Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *Ore Geology Reviews* 33 (2008) 221–238.

U. KEMPE, D. WOLF. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn–W deposits: Possible economic significance and genetic implications. *Ore Geology Reviews* 28 (2006) 103–122.

VIKTOR ALEKSEEV, YU. B. MARIN. Wolframoixiolite and niobian ferberite from zinnwaldite granitic rocks of the Chukchi Peninsula. *Geology of Ore Deposits* · December 2012.

Qualified Person: Adam Wheeler, B.Sc, M.Sc, C. Eng, FIMMM. report ni 43-10. technical report on the mineral resources and reserves of the Panasqueira Mine, Portugal prepared for Almonty Industries. 31st December 2016.

Friso DE CLERCQ. Metallogensis of sn and w vein-type deposits in the karagwe-ankole belt (rwanda). Isbn 978-90-8649-565-8 d/2012/10.705/82 issn 0250-7803.

JOAN CARLES MELGAREJO, J. A. PROENZA Y XAVIER LLOVET. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* · January 2010.

REINALDO SÁEZ, GABRIEL RUÍZ DE ALMODÓVAR Y EMILIO PASCUAL. Mineralizaciones estratoligadas de Scheelita en la Faja Pirítica Ibérica del Suroeste Ibérico. *Boletín de la sociedad Española de Mineralogía*, 11-1 (1988), 135-141.

R. SÁEZ, A. REQUENA, J.C. FERNÁNDEZ-CALIANI Y G. RUIZ DE ALMODÓVAR. Control estructural de las mineralizaciones de Sn-W-As del Bajo Corumbel, La Palma del Condado, Huelva. *Studia Geologica Salmanticensia*, Vol. Esp. 4, 189-203 (1989). X Reunión de Geología del Oeste Peninsular.

PHILLIP L. BLEVIN , PETER M DOWNES. A mineral system model for Palaeozoic Sn-W deposits of the southern New England Orogen. *Technical Report* · August 2017 DOI: 10.13140/RG.2.2.36696.14083.

GAËTAN LAUNAY, STANISLAS SIZARET, LAURENT GUILLOU-FROTTIER, COLIN FAUGUEROLLES, RÉMI CHAMPALLIER, AND ERIC GLOAGUEN. Dynamic Permeability Related to Greisenization Reactions in Sn-W Ore Deposits: Quantitative Petrophysical and Experimental Evidence. *Hindawi Geofluids* Volume 2019, Article ID 5976545, 23 pages <https://doi.org/10.1155/2019/5976545>.

GAËTAN LAUNAY, STANISLAS SIZARET, PHILIPPE LACH, JÉRÉMIE MELLETON, ÉRIC GLOAGUEN AND MARC POUJOL .Genetic relationship between greisenization and Sn-W mineralizations in vein and greisen deposits: Insights from the Panasqueira deposit (Portugal). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 2021, 192, 2. G. Launay et al., Published by EDP Sciences 2021 <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020046> Special Issue Minéralisations périgranitiques, ed. E. Marcoux.

MARTA S. CODEÇO & PHILIPP WEIS & ROBERT B. TRUMBULL & VINCENT VAN HINSBERG & FILIPE PINTO & PILAR LECUMBERRI-SANCHEZ & ANJA M. SCHLEICHER. The imprint of hydrothermal fluids on trace-element contents in white mica and tourmaline from the Panasqueira W–Sn–Cu deposit, Portugal. *Mineralium Deposita* (2021) 56:481–508 <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00984-8>.

JAMES E. ELLIOTT, ROBERT J. KAMILLI, WILLIAM R. MILLER, AND K. ERIC LIVO. Vein and greisen sn and w deposits (models 15a-c; cox and bagby, 1986; reed, 1986a,b). <https://pubs.usgs.gov/bul/b1693/>

J.D. DE LA ROSA, G. ROGERS, A CASTRO. Relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de rocas básicas y granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla. *Rev. Soc. Geol. España*, 6, (1-2) (1993).

D. A. POLYA. Compositional variation in wolframites from the Barroca Grande mine, Portugal: evidence for fault-controlled ore formation. *Mineralogical Magazine*, September 1988, Vol. 52, pp. 497–503.

