

# Caracterización mineralógica del Caolín de Golpejas (Salamanca).

## *Mineralogical characterization of the granite of Golpejas (Salamanca).*

García-Vicente,A.<sup>1</sup>, Lorenzo,A.<sup>1</sup>, Morales,J.<sup>1</sup>, García-Romero,E.<sup>2-3</sup> y Suárez,M.<sup>1</sup>.

1 Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N,37008 Salamanca.

2 Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Avda. José Antonio Novais. 28014 Madrid.

3 Instituto de Geociencias (IGEO). (CSIC-UCM), 28040 Madrid.

**Resumen:** En el presente trabajo se propone una sistemática de caracterización mineralógica a través de la aplicación de la espectrorradiometría de campo VNIR-SWIR (visible e infrarrojo cercano y de onda corta) para el estudio de caolines. La caracterización mineralógica de base ha sido la Difracción de Rayos X, de acuerdo con la rutina clásica de los estudios de minerales arcillosos. Como caso de estudio, se ha seleccionado el yacimiento de estaño de Golpejas (Salamanca). El yacimiento estannífero de Golpejas está constituido por varias láminas de un microgranito albítico que da lugar a estructuras más o menos circulares, cortando a los metasedimentos del Complejo Esquisto-Grauváquico en la Zona Centro-Ibérica. El emplazamiento tuvo lugar durante la fase extensional de la Orogenia Varisca y los procesos de greisenización y caolinitización hidrotermal aumentaron la concentración de Sn,Ta,Nb, y dieron lugar a la formación de la caolinita por alteración de los feldespatos primarios. Puesto que los minerales del grupo de la caolinita (caolinita,dickita y nacrita) presentan rasgos característicos y diferenciadores en el intervalo de longitudes de onda con la técnica propuesta (VNIR-SWIR), los espectros obtenidos junto con las técnicas clásicas de estudio de minerales arcillosos permiten la caracterización mineralógica del caolín de Golpejas (Salamanca).

**Palabras clave:** VNIR-SWIR, Difracción Rayos-X, Leucogranito albítico, caolinita, Golpejas.

**Abstract:** *In the present work, we propose a systematics of mineralogical characterization through field spectrometry VNIR-SWIR (visible, near-infrared and short-wave infrared) as well as the techniques most used for the identification and semi-quantification of special clays. The basis of the mineralogical study has been X-ray diffraction, according to the classical routine of studies on clay minerals. As a case of study, the tin deposit of Golpejas (Salamanca) has been selected. The Golpejas tin deposit consists of several sheets of albite microgranite, more or less circular in shape, that intersect the metasediments of the schist-graywacke complex in the Iberian Zone. The emplacement took place during the extensional phase of Variscan Orogeny and the processes of greisenization and hydrothermal kaolinitization increased the concentration of Sn, Nb, Ta as well as kaolin. The albite leucogranite carrying the mineralization show a strong kaolinitization that occurred during the final phase of the mineralizing stage. As kaolinite group minerals (kaolinite, dickite and nacrite) have characteristic and differentiating features in the range of wavelenght studied with the proposed technique (VNIR-SWIR), the spectra obtained together with the classic clay mineral study techniques, allow us the mineralogical characterization of the Golpejas kaolin.*

**Keywords:** VNIR-SWIR, X-Ray Diffraction, albite leucogranite, kaolinite, Golpejas.

## INTRODUCCIÓN

El caolín se define como una roca que presenta una elevada proporción de minerales del grupo de la caolinita (caolinita y sus polimorfos dickita y nacrita). Frecuentemente, además de los caolines, se explotan otras rocas ricas en caolinita como arcosas o arenas caoliníferas, granitos o gneises caolinitizados que es necesario procesar para enriquecer en minerales del grupo de la caolinita. El caolín además de poseer un contenido variable de minerales del grupo de la caolinita suele tener cuarzo, feldespatos y micas como las principales impurezas.

Los caolines pertenecen al grupo de las arcillas especiales, constituidas fundamentalmente por un solo tipo de mineral de la arcilla y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Los usos del

caolín son muy variados, en industrias tan dispares como la cerámica, el papel, las cargas y productos agrícolas, farmacéuticos o cosméticos.

Desde el punto de vista mineralógico, los minerales del grupo del grupo de la caolinita son filosilicatos 1:1 en los que capas tetraédricas alternan con capas octaédricas de naturaleza gibsítica, dando lugar a láminas neutras que se unen por puentes de H.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

Desde el punto de vista geológico, el yacimiento de Golpejas se encuentra en la Zona Centro-Ibérica del Macizo Ibérico, según Juliver *et al.* (1972) y de forma más concreta en las inmediaciones del borde SW de a Cuenca terciaria del Duero. El yacimiento está constituido por la Mina Bellita

y Mina Tita, cuyas labores mineras se desarrollaron en dos grandes cortas situadas a 2 km al NO de la localidad de Golpejas (Salamanca).

El yacimiento estannífero de Golpejas está constituido por varias láminas de un leucogranito albitico que da lugar a estructuras más o menos circulares atravesando los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico y las series del Ordovícico-Silúrico situadas al oeste de la provincia de Salamanca. El leucogranito (Fig.1) se originó en la etapa final de cristalización de un magma diferenciado intruyendo en niveles elevados de la corteza. Su formación sería consecuencia de la existencia de una cúpula granítica en profundidad, como afirmaron Arribas *et al.*, (1981).



FIGURA 1. Aspecto de detalle del leucogranito albitico de Golpejas.

Posteriormente al emplazamiento del granito, éste sufrió procesos de greisenización y caolinitización hidrotermal que contribuyeron, respectivamente, a aumentar la concentración de los minerales de Sn, Nb y Ta, así como el grado de alteración de las rocas encajantes. Arribas *et al.*, (1981) denominaron “Granito albitico de Golpejas” al conjunto de leucogranitos albiticos existentes en la zona del yacimiento. La lámina granítica que aflora al Norte del yacimiento está compuesta fundamentalmente por plagioclasa albitica, moscovita y cuarzo. El feldespato potásico, en forma de microclina, aparece en pequeña cantidad y está caolinitizado.

El leucogranito albitico que alberga la mineralización de estaño, niobio y tántalo muestra una fuerte caolinitización debido a la acción de fluidos hidrotermales y de la meteorización que han transformado los feldespatos en caolinita. Así pues, los leucogranitos albiticos portadores de la mineralización muestran una fuerte caolinitización que se produjo durante la fase final de la etapa mineralizadora, pudiendo incrementarse debido a la meteorización. La acción combinada de estos dos procesos ha dado lugar a una intensa alteración que llega a alcanzar más de 50 m de profundidad, y que afecta tanto a las rocas ígneas como a las metamórficas encajantes (Arribas *et al.*, 1981).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras recopiladas con nomenclatura GOL1, GOL2 y GOL3 se tomaron en Mina Bellita (Fig.2) y una última

muestra codificada como GOL4 se recogió en la balsa de lodos (escombrera).



FIGURA 2. Muestreo sobre la lámina subhorizontal del leucogranito albitico. Muestra GOL2 en la corta de Mina Bellita, situada al N de la localidad de Golpejas.

El estudio de la composición mineralógica se realizó mediante Difracción de Rayos-X, utilizando un difractor de polvo cristalino (BRUKER D8 ADVANCE ECO) con configuración theta-2theta. Se obtuvieron difractogramas de roca total desorientada, sobre la roca pulverizada obtenida por molienda manual de las muestras en mortero de ágata, y de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  siguiendo los tratamientos habituales en el estudio de los minerales arcillosos: agregado orientado, solvado con etilén-glicol y calentado a 550°C durante 2h. La comparación entre los difractogramas del agregado orientados, glicolado y el tratamiento térmico a 550°C permite la identificación de fases minerales.

## ESPECTROSCOPIA VNIR-SWIR

La espectroscopia VNIR-SWIR se aplica a la caracterización mineral ya que las absorciones de diferentes longitudes de onda en este intervalo son absorbidas por los minerales en relación con vibración de los enlaces cristalinos o de transiciones electrónicas, siendo los distintos rasgos de absorción discriminativos de minerales o grupos de minerales. El análisis por espectroscopia se ha realizado en el infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta, es decir en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 400nm y 2400nm. Se ha utilizado un equipo ASD Field Spec 4 que tiene una resolución espectral de 1nm, utilizando Spectralon© como blanco de referencia. Previamente a la realización del análisis mediante la técnica de espectroscopia VNIR-SWIR, se debe realizar una preparación de las cuatro muestras tomadas en campo. La fracción pulverizada de las muestras se introduce en un portamuestras circular de 2cm de diámetro, se acerca a la sonda de contacto y se registra el espectro generado (promedio de 20 medidas) en un ordenador (Fig.3).

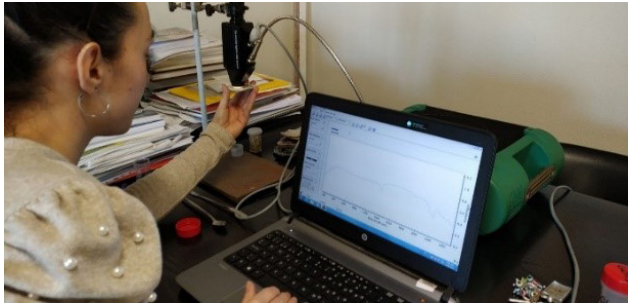


FIGURA 3. Medida sobre roca pulverizada con el espectrorradiómetro de campo en el laboratorio utilizando una sonda de contacto.

## RESULTADOS

Mediante los datos obtenidos en difracción de Rayos-X se ha realizado la identificación de fases cristalinas en los difractogramas. De forma general, los minerales mayoritarios son comunes a todas las muestras, excepto para la muestra GOL3, y son: caolinita que aparece con cantidades variables de cuarzo, mica, feldespatos y ocasionalmente, en la muestra GOL1, esmectita. Si bien las proporciones de estos minerales varían en las cuatro muestras estudiadas, la muestra GOL1 es la más rica en caolinita y también presenta esmectitas como mineral secundario. La cantidad de feldespatos en estas muestras es lógicamente menor que en el resto de las muestras y corresponderían a una zona donde el leucogranito estaba más alterado y caolinitizado. La muestra GOL3 es muy diferente al resto ya que presenta una pequeña cantidad de caolinita y de cuarzo y se asociaría con una zona de granito albitizado *fresco*, es decir, poco o nada caolinitizado, como ya se pudo ver en el trabajo de campo (Fig.4) ya que al desplazarse sobre una lámina de granito subhorizontal, la alteración y caolinitización del leucogranito albitico disminuye.



FIGURA 4. Muestra GOL3 en el leucogranito albitico poco alterado.

Todas las muestras presentan la reflexión 001 correspondiente a minerales del grupo de la caolinita en  $7.18 \text{ \AA}$  (Fig.5) y el valor de la reflexión 060 de los filosilicatos aparece a  $1.49 \text{ \AA}$ , característico de minerales dioctaédricos. La posición de la reflexión basal, correspondiente a

un espaciado ligeramente superior al de la caolinita podría indicar la presencia de uno de los politipos de caolinita, más concretamente, de nacrita.

La separación de la fracción menor de 2 mm y el estudio de los correspondientes difractogramas antes y después de los tratamientos permite identificar también la presencia de esmectitas en las muestras GOL2 y GOL4.

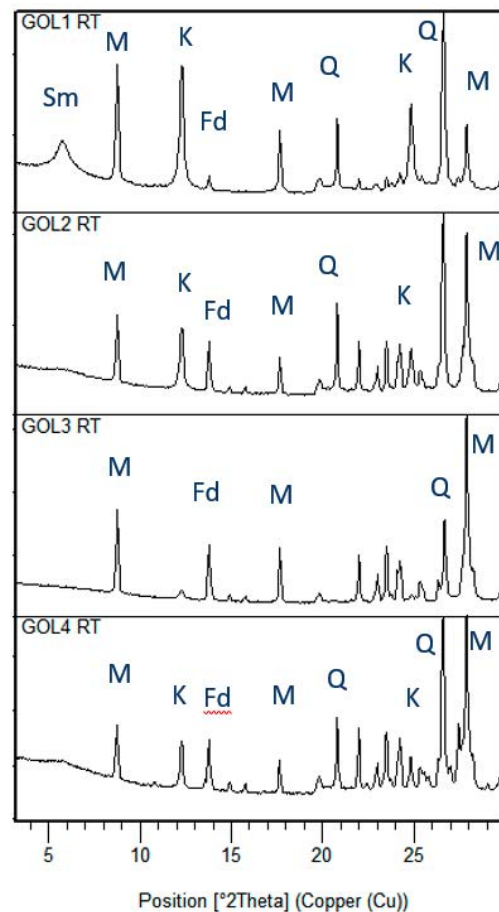


FIGURA 5. Difractogramas de roca total de las muestras procedentes de Golpejas. Sm: esmectita, M: mica, K: caolinita, Q: cuarzo y Fd: feldespatos.

Los espectros obtenidos se analizaron con el software informático ViewSpecPro donde son visualizados en función de la reflectancia o de la segunda derivada de dicha variable, que permite la normalización de las curvas y la identificación de rasgos discriminatorios de pequeña intensidad como son hombreras o pequeñas inflexiones en las curvas.

La identificación mineralógica ha podido ser llevada a cabo teniendo en cuenta los rasgos de absorción localizados en los espectros y comprendidos entre  $1150 \text{ nm}$  y  $2400 \text{ nm}$ . Los minerales principales, caolinita y sus politipos, tienen rasgos de absorción característicos localizados en longitudes de onda a  $1413 \text{ nm}$ ,  $1905 \text{ nm}$ ,  $2202 \text{ nm}$ ,  $2255 \text{ nm}$  y  $2295 \text{ nm}$  (Hunt y Salisbury, 1970). Los rasgos de absorción localizados a  $1476 \text{ nm}$  y  $2095 \text{ nm}$  se correlacionan positivamente con la caolinita (García-Vicente *et al.* 2019). La esmectita, presente en contenidos variables en tres de las

muestras, puede presentar rasgos de absorción localizados en 1346 nm, 1351 nm, 1387 nm y 1476 nm. El rasgo de absorción a 1470 nm se correlaciona con procesos vibracionales del agua, así como el rasgo de absorción localizado en 1413 nm se corresponde con las vibraciones del grupo hidroxilo. Los tectosilicatos (cuarzo y feldspatos) que aparecen en estas rocas no tienen respuesta espectral en el intervalo de longitudes de onda seleccionado.

Como puede observarse los espectros sin derivar (Fig.6) están claramente marcados por los modos de vibración de los grupos OH<sup>-</sup> de la caolinita, esmectitas y micas y los del agua de las esmectitas, presentando las tres típicas bandas de absorción de los filosilicatos centradas en 1400 nm, 1900 nm y 2200 nm.

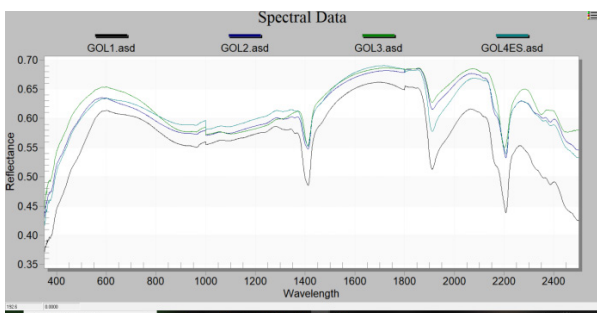


FIGURA 6. Espectros de reflectancia de las muestras GOL1, GOL2, GOL3 Y GOL4.

Gracias a la segunda derivada de la curva de la reflectancia (Fig.7) se ha podido identificar el rasgo de absorción localizado en 1450 nm como una pequeña hombrera que correspondería a esmectita, observando en los espectros la influencia esmectítica presente en algunas de las muestras (Fig.8). Por otra parte, la muestra GOL3 presenta algunas diferencias derivadas de la mayor proporción de mica y de la escasa cantidad de caolinita presente. En el espectro de esta muestra se observa la ausencia de la hombrera a ~1900 nm, característica de la caolinita, así como la diferente posición e intensidad de algunos de los picos de la segunda derivada de la curva.

A pesar de la presencia de caolinita, los espectros no muestran el rasgo de absorción doble en la zona de 1490 nm característico de este mineral. Ello puede ser debido a la presencia de otro polimorfo como ya se ha dicho, si bien son precisos estudios de detalle para corroborarlo.

Así pues, los datos de intensidad relativa obtenidos a partir de la segunda derivada permiten asociar los rasgos de absorción con el contenido en los distintos filosilicatos de las muestras. La respuesta espectral del caolín del yacimiento de Golpejas está marcada por las impurezas de los otros filosilicatos presentes. Puesto que esmectitas y micas también tienen rasgos de absorción en las mismas regiones del espectro, el rasgo discriminante de la presencia de minerales del grupo de la caolinita en estas muestras el situado a 2160 nm.

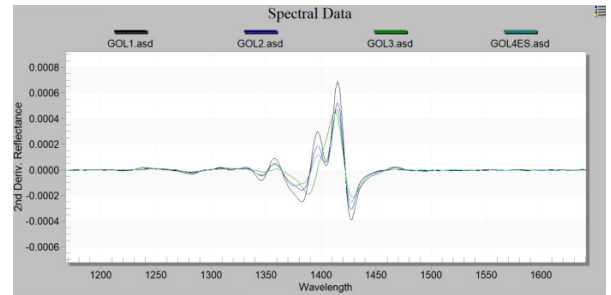


FIGURA 7. Segunda derivada de las muestras GOL1, GOL2, GOL3 Y GOL4, intervalo entre 1200nm y 1700nm.

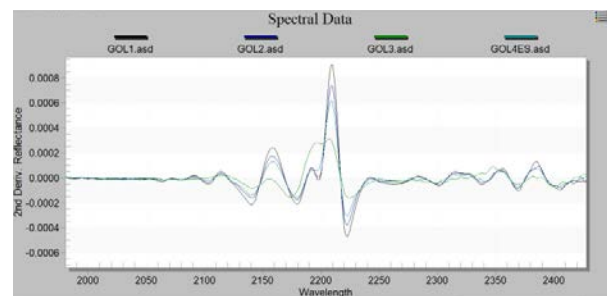


FIGURA 8. Segunda derivada de las muestras GOL1, GOL2, GOL3 Y GOL4, intervalo entre 2000nm y 2400nm.

## CONCLUSIONES

El análisis de los espectros de las muestras de Golpejas y su comparación con difracción de rayos X permite afirmar que el contenido en filosilicatos está directamente relacionado con la respuesta espectral del granito caolinitizado.

Tanto la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X como la espectroscopía VNIR- SWIR indican la posible existencia de diferentes politipos de caolinita. La espectroscopía VNIR-SWIR ha resultado ser un método válido para el análisis de los filosilicatos en los materiales estudiados, con gran ventaja sobre otros por la rápida adquisición y tratamiento de datos en laboratorio.

## REFERENCIAS

- Arribas, A., Gonzalo, F., Iglesias, M. (1981): *Génesis de una mineralización asociada a una cúpula granítica: el yacimiento de estaño de Golpejas (Salamanca)*.
- García-Vicente, A., Lorenzo, A., Morales, J., García-Meléndez, E., García-Romero, E., Suárez, M. (2019): Estudio mineralógico mediante espectrorradiometría de campo de arcillas especiales de Tamame de Sayago (Zamora). *Libro de resúmenes Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas 2019*, 58p.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1970): Visible and Near Infrared Spectra of Mineral and Rocks: I. Silicate Minerals. *Modern Geology*, 1, 283-300.
- Juliver, M., Fontbote, J.M., Ribeiro, A. y Conde, L. (1972): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:100.000. IGME, Memoria explicativa, 113p.