

DISTRIBUCION DE ELEMENTOS MENORES Y TRAZAS EN CASITERITAS DE DISTINTOS

TIPOS DE YACIMIENTOS ESPAÑOLES:

MURCIEGO, A.^{1,2}; GARCIA SANCHEZ², A.; MARTIN POZAS¹, J.M.; GRACIA, A.S.³.

1. Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Univ. de Salamanca.
2. U.E.I. de Mineralogía y Petrografía, C.S.I.C. Apto. 257. Salamanca.
3. Junta de Castilla y León. Valladolid.



RESUMEN

En este trabajo se presenta, por primera vez, la composición química de muestras de casiteritas pertenecientes a distintos tipos de yacimientos españoles, localizados a lo largo del Macizo Hespérico.

Se establecen correlaciones entre los caracteres geoquímicos y genéticos, así como, entre el hábito y el color con la tipología del yacimiento:

Bipirámides de tonalidades oscuras, junto con una escasa ó nula maclación, son típicas de los depósitos de diseminación y pegmatíticos.

Prismas apuntados en pirámides, con una extensa gama de color y abundante maclación, son característicos de yacimientos filonianos.

SUMMARY

This study presents the chemical composition of cassiterites samples from different kinds of Spanish deposits, for first time.

The correlations between geochemical and genetic characteristics are presented, and also, between habit and colour with the type of deposit:

Bipyramids of dark tonalities with a little or null twining are characteristic of dissemination and pegmatitic deposits.

Pointed prisms in pyramid with a wide range of colours and abundant twining are characteristic of lode deposits.

INTRODUCCION

La casiterita, con caracteres anómalos en muchas de sus propiedades, ha sido bastante estudiada; sin embargo, aún quedan por precisar varias cuestiones relativas a variaciones en:

- El color (negro-marrón oscuro, marrón claro, rojizo, naranja, verdoso, amarillento, incoloro) y la distribución de éste en parches, moteado, segmentos y zonaciones.
- Brillo (adamantino, vítreo, graso, metálico).
- Pleocroísmo.
- Hábito cristalino.
- Caracteres ópticos.
- Parámetros cristalográficos.
- Grado de paramagnetismo.
- Grado de flotabilidad (importante en los procesos de extracción de concentrados).
- Composición química.

La casiterita admite en su red gran variedad de elementos menores y trazas, que pueden ser la causa determinante de las anomalías citadas.

- El margen de temperaturas de cristalización (desde ortomagmática a hidrotermal), lo que se traduce en gran variedad de asociaciones paragenéticas.

Los datos bibliográficos al respecto son, la mayoría de las veces, contradictorios. A continuación se resumen algunos de los diferentes puntos de vista acerca de los aspectos mencionados.

Color: Varios autores (NOLL, 1949, GRUBB and HANNAFORD, 1966, REMOND, G. 1973,

IVANOV et al., 1979, HALL and RIBBE, 1971, KANISHCHEVA and ROMANENKO, 1977, CLARK et al., 1976, BAHEZRE et al., 1961, SWART and MOORE, 1982) han relacionado la variación del color con la presencia de determinados elementos químicos; otros han propuesto que las variaciones del color son debidas a imperfecciones reticulares (GOTMAN, 1939, GONCHAROV and FILATOV, 1971, in TAYLOR, 1979). BERZINA and DOLOMANOVA, 1967 (in SWART and MOORE, 1982), citaban el Uranio como responsable de tales variaciones, ya que, al desintegrarse, originaba la destrucción de la red.

Atractiva es la hipótesis propuesta por IVANOV et al., 1979, estudiando un monocristal zonado de varios centímetros. La distribución de la mayor parte de los elementos traza (Fe, W, Ta, Ti, Nb, In, Sc,...) en el cristal, es conforme a la orientación de sus correspondientes capas de crecimiento. Las capas de crecimiento de las caras prismáticas tienen color más claro, mientras que, las capas de crecimiento de las caras piramidales son más oscuras.

Paramagnetismo:

Se han propuesto diferentes causas para explicar este carácter anómalo en casiteritas:

- Paramagnetismo debido a microinclusiones de minerales magnéticos (magnetita, columbo-tantalita, ilmenita...).

Entre los autores que apoyan esta idea: RAMDOHR, 1961, (in GREAVES et al., 1971), GREAVES et al., 1971, PILLAI, 1971, MOORE and HOWIE, 1979, SWART and MOORE, 1982.

- Paramagnetismo debido al Fe ligado en la red de la casiterita (HANUS and KRS, 1965, sugirieron que el compuesto responsable podría ser $Fe_xSn_{1-x}O_2$; BANERJEE, 1969, propuso la presencia de impurezas de Fe en la forma Fe_2O_3 ó como $Fe_{2-x}Sn_xO_3$ superparamagnéticos; BANERJEE, 1970, sugirió diferentes compuestos para diferentes casos: Fe_2SnO_4 ó un compuesto, miem-

bro de la serie de soluciones sólidas $\text{Fe}_2\text{SnO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Parámetros cristalográficos

GONCHAROV and FILATOV, 1971 (in TAYLOR, 1979), postulan la variación de los parámetros de la celdilla con el color. Al pasar de las zonas claras a las oscuras, se produce una contracción anisotrópica del enrejado.

WALIA, 1971 (in CLARK et al., 1976), constataron un gradual incremento en los parámetros con el aumento en el contenido en Fe.

CLARK, FEJER, DONALDSON and SILVER, 1976, muestran que el volumen de la celdilla disminuía con los altos niveles en impurezas.

Hábito cristalino

Es ya un hecho generalizado la relación existente entre los distintos hábitos cristalinos y el tipo de génesis del yacimiento. Autores como SCHNEIDER, 1937, MIYAHISA, 1968 (in TAYLOR, 1979), informan del cambio de los hábitos al decrecer la T^a de deposición.

GONCHAROV and FILATOV, 1971 (in TAYLOR, 1979), establecieron la siguiente relación:

Niveles profundos de formación --- Cristales bipiramidales cortos.

Niveles intermedios ---- Prismáticos y maclados.

Niveles superficiales ---- Prismáticos.

AHFELD, 1954 (in COOK, 1977), estudiando los depósitos bolivianos, identificó cinco tipos morfológicos de casiteritas, correspondientes a distintas T^a de formación: Desde bipirámides sencillas, asociadas con pegmatitas, formas con abundante maclación en venas de alta T^a y neumatolíticas, variedades prismáticas de ambientes con presiones y T^a moderadas a bajas, hasta casiterita criptocristalina y coloidal de origen supergénico o primario.

ELEMENTOS TRAZA/ SIGNIFICADO GENETICO

<u>Elementos</u>	<u>Autores</u>	<u>Sig. Genético</u>
<u>Nb - Ta</u>	DUDYKINA,1959	>Concent. en venas pegmatíticas.
	STEVENSON and TAYLOR,1973. (in TAYLOR,1979)	<Concentr. en venas hidrotermales de Q-Casiterita y Sulf.- Casit
<u>Zr</u>	DUDYKINA,1959 (in TAYLOR,1979)	>Conc.----Permatitas <Conc.-----Venas Sulf/C
<u>Ti</u>	DUDYKINA,1959, (b)STEVENSON and TAYLOR,1973.	>Conc.---- Venas Q-Fd alta Tª <Conc.---- Dep.de sulfuros/Casit. (b) No encuentran ninguna relación entre Ti y génesis del Yacim.
<u>W</u>	DUDYKINA,1959 (b)STEVENSON and TAYLOR,1973.	>Conc.--- Sulf Casit. y Q/Sulf/Casit. <Conc.--- Pegmatitas. (b) No encuentran tal relación.
<u>Elementos Calcófilos</u>	STEVENSON and TAYLOR,1973. (in TAYLOR,1979)	>Conc.--- Depósitos de <u>baja Tª</u> . <Conc.--- Pegmatitas.

CASITERITAS ESTUDIADAS

Se han considerado para este trabajo muestras de unos treinta yacimientos españoles, distribuidos a lo largo del Macizo Hespérico (desde La Coruña hasta Córdoba) y pertenecientes a distintos tipos genéticos. En la Fig.1 se presenta la localización de tales yacimientos y el tipo genético al que corresponden; esto, en una primera aproximación, dado el escaso conocimiento de muchos de ellos.

Para la obtención de los concentrados de casiterita hemos seguido las etapas que se citan:

- Molienda y tamizaje en fracciones superiores a 0,6 e inferiores a 0,6 m.m.

Las técnicas empleadas con las distintas fracciones han sido:

Fracción $>0,6$ m.m. - Tratamientos químicos y ultrasonidos.

Fracción $<0,6$ m.m. - Separación densimétrica (empleo de Bromoformo), separación magnética y electromagnética.

Ambas fracciones se han controlado, sucesivamente, a la lupa binocular. Posteriormente los concentrados obtenidos han sido pulverizados.

El control de pureza se ha efectuado mediante lupa binocular y Difracción de Rayos X; este último nos ha permitido hacer las correcciones precisas, especialmente, de Wolframita, Columbo-Tantalita, Ilmenita, Rutilo, Piritita y Mispíquel, con un límite de detección del 1%.

Posteriormente, por Fluorescencia de Rayos X, se realizaron los análisis de Nb, Zr, As, W, Ta, Fe, Mn y Ti, directamente sobre el polvo del mineral, inferior a 70μ y respecto a patrones naturales y artificiales de la misma naturaleza.

Las Figs. 2) a,b,c,d,e,f,g,h presentan la distribución de las concentraciones de los elementos citados en sus respectivos histogramas.

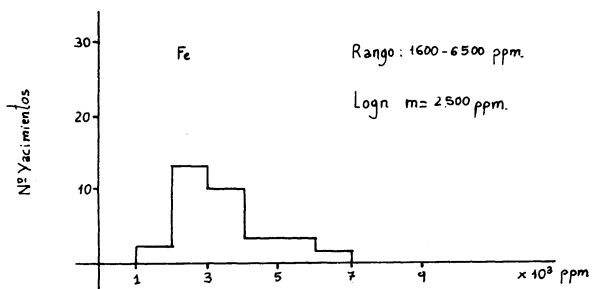


Fig. 2a.

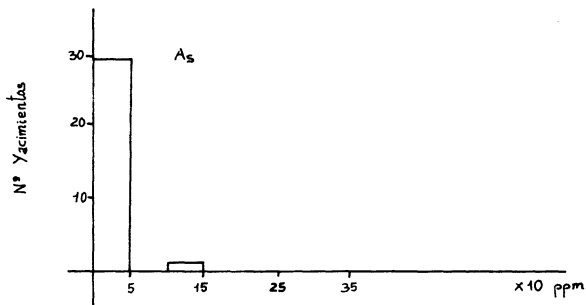


Fig. 2b.

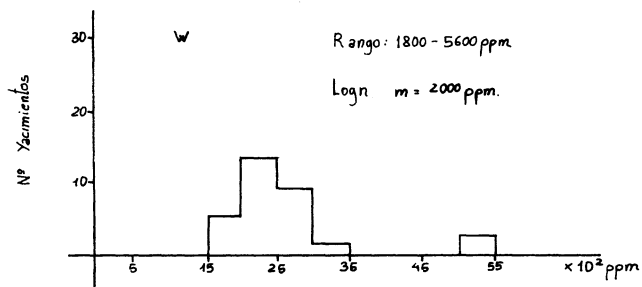


Fig. 2c.

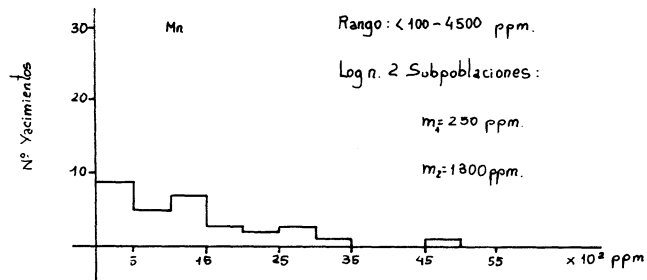


Fig. 2d.

Concentración

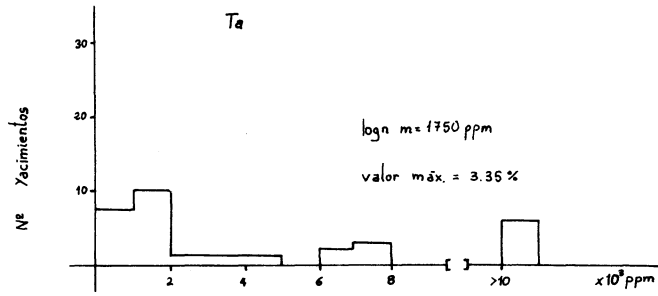


Fig. 2e.

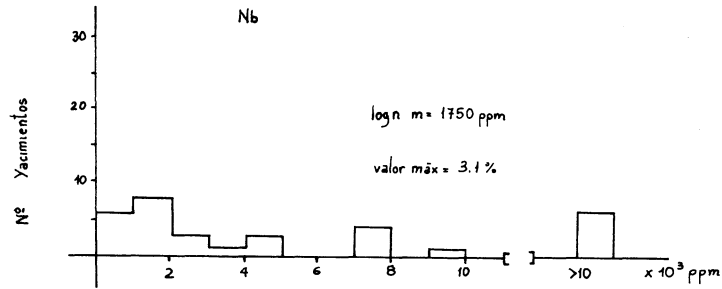


Fig. 2f.

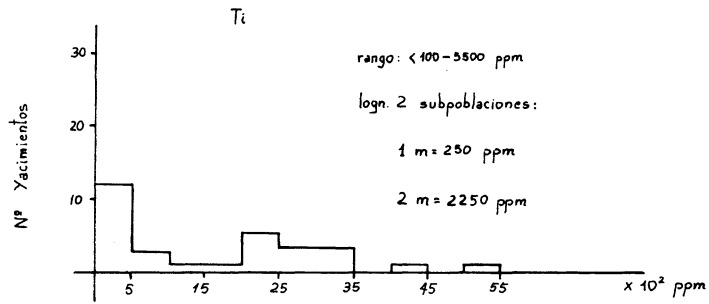


Fig. 2g.

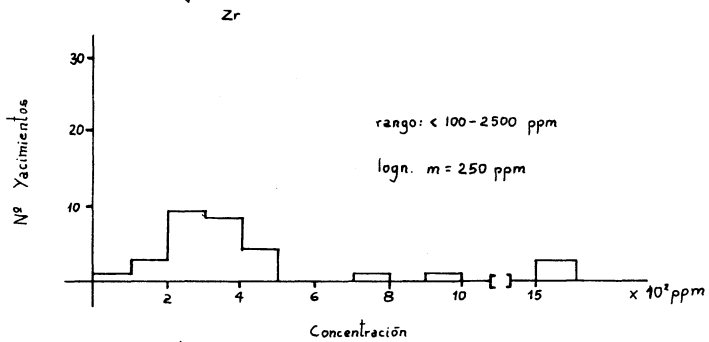


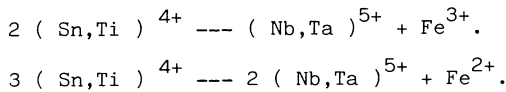
Fig. 2h.

ANÁLISIS MULTIVARIANTE

El análisis factorial, considerando todos los elementos, nos ofrece las siguientes asociaciones:

- Fig. 3
- I) Ta, Nb, Fe.
 - II) Zr, Mn, W.
 - III) Ti (aparece desligado del resto de elementos).

Esta agrupación puede apoyar la hipótesis de la distribución de estos elementos en la red de la casiterita, no como microinclusiones, sino en sustituciones isomórficas según:



No descartamos la posible existencia de inclusiones submicroscópicas de algunos minerales como: Columbo-tantalita, Wolframita u otros. Análisis posteriores con el microscopio electrónico de barrido permitirán constatarlo.

En la Fig. 4 se presentan algunos resultados del mismo análisis factorial para el conjunto de muestras analizadas. Destacan en la parte inferior los yacimientos filonianos en asociación paragenética con el W y, en la parte superior, aquéllos que no lo están.

La Fig. 5. representa el análisis multivariante en el que se separan muy claramente los yacimientos de Penouta (PE), tanto de diseminación (PE-G), como filoniano (PE-F), Las Navas (LN), Navasfrías (NF), Sta^a Ma^a de Sando (SMS), Fregeneda (F), Golpejas (GO) y Puebla de Azaba (PAz.). Se trata, en general, de yacimientos pegmatíticos, de diseminación en la masa granítica y filonianos, que son zonas anómalas en Ta y Li.

CORRELACIONES INTERELEMENTALES

De todos los coeficientes de correlación binarios destaca el co-

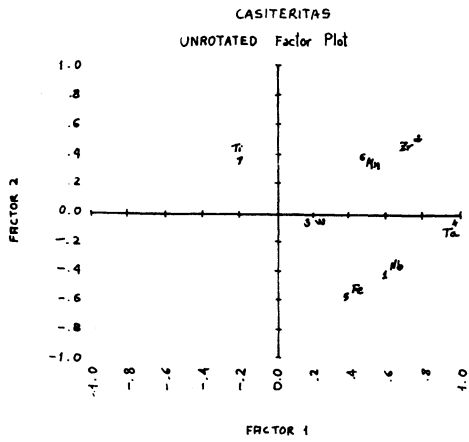


FIG. 3

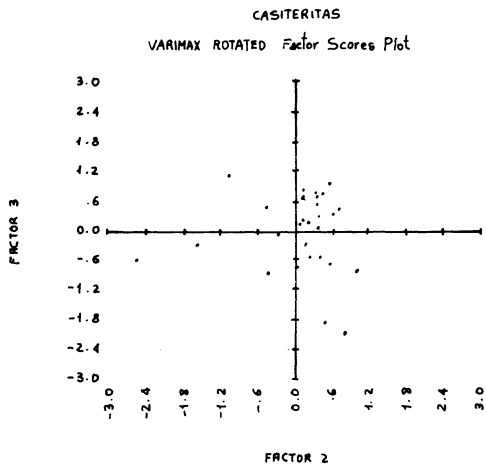


FIG. 4

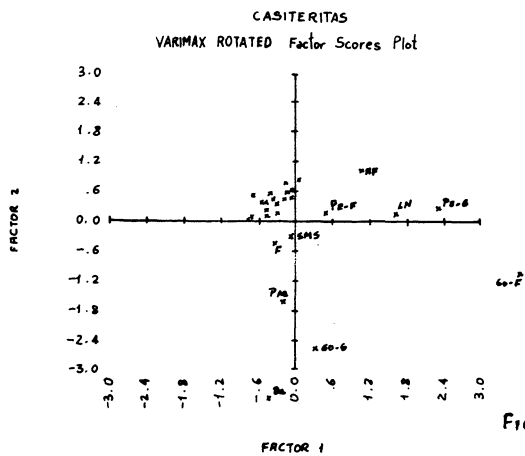


FIG. 5

correspondiente al Nb/Ta. En una nube densa de puntos se sitúan los yacimientos filonianos y aluvionares con bajos contenidos en Nb y Ta (Excepción: Yac. El Trasquilón) y en otra más dispersa, están aquellos yacimientos en los que los valores de Nb y Ta son superiores. Estos últimos son yacimientos de diseminación, pegmatíticos y filonianos asociados, con anomalías en Li en algunos de ellos.

TIPOMORFIA Y COLOR

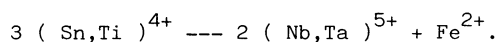
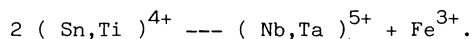
Para este apartado hemos elaborado un cuadro-resumen en el que se establecen las relaciones entre las formas (hábitos), color y su distribución, con la génesis del yacimiento.

<u>Tipos de yacimiento</u>	<u>Color y su distribución</u>	<u>Formas</u>
<u>PEGMATITAS</u>	Negro-marrón oscuro. Colorido ± uniforme. Parches y moteado de tonalidades claras escasas.	Bipirámides. (Eje c corto).
<u>ALUVIONES</u>	Amplia gama de tonalidades: Desde negro-marrón a incoloro. Distribución en hilos, parches, zonas y moteado.	Prismas Pirámides
<u>DISEMINACION</u>	Tonos negro-marrón oscuro. Homogeneidad. Moteado, parches y zonas irregulares de tonos más claros poco abundantes.	Bipirámides. Prismas. Pirámides
<u>FILONES</u>	Gama amplia dentro de los marrones, hasta incoloro. Moteado, parches y zonación abundantes.	Prismas apuntados en pirámides.

CONCLUSIONES

Como primera aproximación al problema, se puede resumir lo siguiente:

- Las asociaciones de los elementos-traza, resultado del análisis factorial, parecen indicar que algunos de estos elementos están distribuidos dentro de la red de la casiterita de acuerdo con las siguientes sustituciones isomórficas:



Posteriores análisis con microscopio electrónico de barrido y otras técnicas permitirán demostrar si, en realidad, se trata de sustituciones isomórficas ó de inclusiones submicroscópicas de otros minerales.

- El análisis químico de concentrados de casiteritas "claras" y "oscuras" pertenecientes a distintos yacimientos e, incluso, al mismo yacimiento, ha revelado contenidos similares en Fe, por lo cual, consideramos que este elemento no puede ser el responsable de la coloración. Contrariamente, sí hemos observado un aumento en los contenidos de W, Ta y Nb en los concentrados que presentan tonalidades más oscuras.

- Se ha observado la siguiente variación de la morfología de las casiteritas respecto al tipo de yacimiento:

Bipirámides de tonalidades oscuras, junto con una escasa ó nula maclación, son típicas de los depósitos de diseminación y pegmatíticos.

Prismas apuntados en pirámides que presentan una gama muy extensa de color y abundante maclación, son característicos de ambientes filonianos.

Finalmente, cabe señalar que es el tipo de yacimiento el que condiciona, primordialmente, forma y color de casiteritas.

RELACION DE YACIMIENTOS

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1.- MATAMALA | 16.- EL SERRANILLO |
| 2.- FREGENEDA | 17.- STA ELISA |
| 3.- EL CUBITO-FILONES | 18.- LAS NAVAS |
| 4.- GOLPEJAS-FILONES | 19.- BARQUILLA |
| 5.- CERRO GORDO | 20.- NAVASFRIAS |
| 6.- TEBA | 21.- PENOUTA-GRANITO |
| 7.- STA M ^a DE SANDO | 22.- GOLPEJAS-GRANITO |
| 8.- PUEBLA DE AZABA | 23.- SULTANA |
| 9.- PENOUTA-FILONES | 24.- LUMBRALES |
| 10.- GARCIRREY | 25.- MONTEJO |
| 11.- MONTENEME | 26.- BARJA |
| 12.- LA PARRILLA | 27.- S. FINX |
| 13.- S. PEDRO DE ROZADOS | 28.- EL TRASQUILON |
| 14.- CALABOR | 29.- STA COMBA |
| 15.- EL GEJO | 30.- EL CUBITO-ALUVIONES. |

SIGNOS CONVENCIONALES PARA EL TIPO DE YACIMIENTO

+ YAC. DE DISEMINACION

△ YAC. PEGMATITICOS

O ALUVIONES

* YAC. FILONIANOS.

YACIMIENTOS DE LAS CASITERITAS ESTUDIADAS

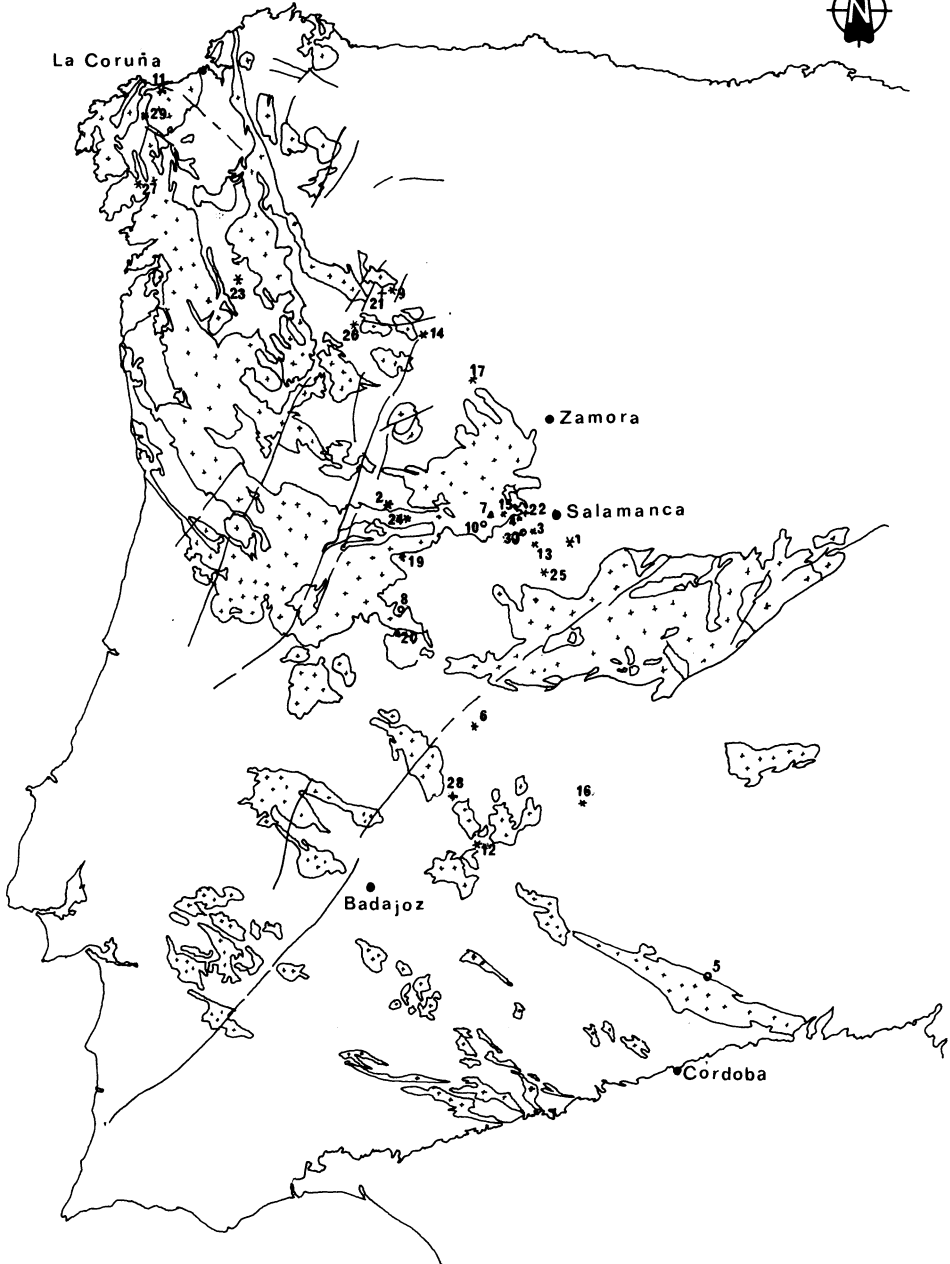


FIG.1

0 40 80 140 Kms

BIBLIOGRAFIA

- BAHEZRE, C., CAPITANT, M. et PHAN KIEU DUONG (1961). Analyse ponctuelle d'une cassitérite zonée. Bull.Soc.Franç.Minér.Crist. LXXXIV, 321-322.
- BANERJEE, K., JOHNSON, C.E., KRS, M. (1970). Mössbauer study to find the origin of weak ferromagnetism in cassiterite. Nature, 225, pp. 173-175.
- CLARK, A.M., FEJER, E.E., DONALDSON, J.D., SILVER, J. (1976). The Sn Mössbauer spectra, cell dimension and minor element contents of some cassiterites. Mineralogical Magazine, vol.40, pp. 895-898.
- COOK, R.B. (1977). Morphology and occurrence of Bolivian Cassiterite. The Mineralogical Record. En-Feb. pp.52-57.
- GOTMAN, Ya D., 1939. "Some anomalies in the properties of cassiterite". Compte Rendu de l'Académie des Sciences de L'URRS 23:470-472. Chemical Abstracts, 33:8-145.
- GREAVES, G., STEVENSON, B.G. and TAYLOR, R.G. (1971). Magnetic cassiterites from Herberton, North Queensland, Australia. Economic Geology, vol. 66, pp. 480-487.
- GRUBB and HANNAFORD, 1966. "Magnetism in cassiterites".Mineralium Deposita, 2:148-171.
- HALL, M.R. and RIBBE, P.H. (1971). An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. The American Mineralogist, vol.56, pp. 31-45.
- HANUS and KRS, 1965. "Cassiterite as a corrier of paleomagnetism". Nature, 5011, v. 208, pp.675-677.
- IVANOV, O.P. et al. (1979). Variation in composition and properties of a natural cassiterite crystal during growth. Geochemistry.DOKLADY AKAD. NAUK. SSSR. vol.251, pp.153-156.
- KANISHCHEVA, L.I. and ROMANENKO, I.M. (1977). Zoning of cassiterite in tourmaline type tin-oredeposits of the Maritime region. DOKLADY AKAD. NAUK. SSSR, vol.236, pp.176-178.
- MOORE and HOWIE, 1979. "Geochemistry of some cornubian cassiterites". Mineralium Deposita, 14: 103-107.
- NOLL, W., 1949. "Crystal chemistry of cassiterite". Heidelberg. Beitrag Zur Mineralogie und Petrografie. 1:593-625. Chemical Abstracts, 44 (1950).
- PILLAI, S.P., 1971. "Mineralogical study of some magnetic cassiterite from Perak, Malaysia". Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B, 80, B18-B26.
- REMOND, G. (1973). Exemples d'identification et localisation des elements en traces dans des minéraux luminescents (Cassiterites) à l'aide de l'analyseur ionique. Bull. Soc. Franç.Minéral.Cristallog., 96: 183-198.
- SWART, P.K. and MOORE, F. (1982). The occurrence of Uranium in association with cassiterite, wolframite and sulphide mineralization in South-West England. Mineralogical Magazine, vol. 46:211-215.
- TAYLOR, R.G. (1979). Geology of tin deposits.