

Caracterización Química y Mineralógica de las Calaminas de las Minas de la Florida, Sierra de Arnero (Cantabria)

/ RAÚL PRADANA YUSTE (1*), OLAYA DORADO GARCÍA (1), PABLO FORJANES PÉREZ (2), DANIEL GÓMEZ-FRUTOS (1), CYNTHIA E. RIECKHOF RIVAS (2), MARÍA SOL LÓPEZ DE ANDRÉS (2)

(1) Departamento de Petrología y Geoquímica, c/ José Antonio Nováis, 2. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid (España)

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, c/ José Antonio Nováis, 2. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Las dolomías de la Fm. Reocín albergan un yacimiento de sulfuros Pb-Zn tipo Mississippi Valley (MVT) que fue explotado hasta 1978 (García et al., 2007). Las primeras etapas de la explotación minera se concentraron en la extracción del Pb y el Zn contenido en las calaminas; un término antiguo que hacía referencia a la hemimorfita ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$) y que actualmente se emplea para referirse a los minerales asociados a ésta última. Estos son principalmente silicatos y carbonatos producto de la alteración de la mineralización sulfurada de Pb-Zn (Tornos y Velasco, 2011). El objetivo del trabajo es precisamente el análisis de la calamina de las minas de la Florida, con el fin de realizar una caracterización mineralógica y textural de la misma.

CONTEXTO GEOLÓGICO

La muestra estudiada procede de las minas de la Florida de la Sierra de Arnero (Cantabria), 50 km al SW de Santander. En esta sierra, la Fm. Reocín que alberga la mineralización está formada por dolomías masivas (López-Cilla et al., 2009) que pasan a calizas marinas tanto hacia la base como hacia el techo. La formación tiene una dirección E-O y un buzamiento de 45° hacia el norte y yace discordante sobre el Buntsandstein, que forma los relieves de la Sierra del Escudo de Cabuérniga (Fig. 1B). Las dolomías albergan el yacimiento Pb-Zn explotado durante el s. XX. Este yacimiento es accesible gracias a la red de galerías abandonadas de las minas de la Florida, que permiten estudiar los materiales en un amplio rango de profundidades (Fig. 1A).

MATERIALES Y MÉTODOS

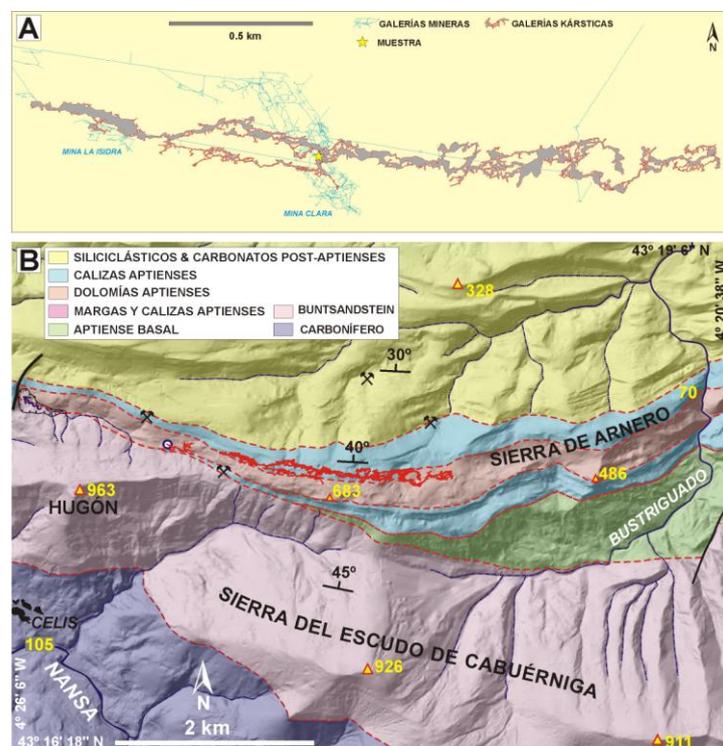


fig 1. A: Proyección en planta de las galerías mineras y kársticas con la situación de la zona de muestreo. B: Mapa geológico de la zona. Modificado de Rossi et al. (2016).

La muestra se extrajo de la rampa de explotación entre el nivel de la galería Maestra y el nivel de la galería Isidra de las citadas minas. Ésta se dividió en dos fracciones que fueron caracterizadas individualmente: una central bien cristalizada correspondiente a la calamina sin alterar y otra externa muy alterada debido a exposición aérea, recubierta por polvo blanco.

Para identificar los minerales de la muestra y establecer una relación textural entre ellos, se realizó una lámina transparente-pulida para su observación mediante microscopía óptica de luz reflejada y luz transmitida (MOR-MOT) en un microscopio Óptico

Zeiss Primotech. Para profundizar en el estudio de la mineralogía, se observó la misma lámina, tras metalizarla con C, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio JEOL JSM-820. Esta técnica permitió la obtención de datos composicionales puntales de determinados sectores de la lámina transparente-pulida, empleando para ello rayos X (EDX).

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractorómetro Bruker D8 Advance y la cuantificación se hizo con el software EVA (Chung, 1974). Complementariamente, se analizaron químicamente las dos fracciones

mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) con un espectrómetro *Bruker S2 Ranger*. Finalmente, se estudió el comportamiento térmico en un equipo SDT Q600 de *TA Instruments*, lo que permitió identificar los minerales que con las técnicas anteriores no habían podido ser identificados. La muestra se estudió entre temperatura ambiente y 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de N₂ con un flujo de 100 mL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La observación de la muestra mediante MOT permitió apreciar un predominio de minerales claros con tonalidades pasteles y colores de interferencia de órdenes muy altos, propios de los carbonatos. Se diferenciaron áreas claras formadas por mosaicos de cristales anisótropos de gran tamaño y hábito romboédrico, probablemente dolomita (CaMg(CO₃)₂) (Fig. 2); y por otro lado, zonas más oscuras formadas por núcleos de mosaicos cristalinos intercrecidos con micrita. Estos núcleos estaban rodeados por anillos fibrosos de composición no identificable con MOT.



fig 2. Cristales de dolomita con hábito romboédrico (MOT. Nícoles Cruzados)

Los análisis EDX realizados con SEM permitieron confirmar la existencia de calcita y dolomita rica en Fe. Las zonas oscuras estaban formadas por un núcleo de smithsonita (ZnCO₃) rodeado de hidrocincita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) (Figura 3). Ésta, a su vez, apareció formando parte de intercrecimientos con minerales minoritarios imposibles de identificar a esta escala. Por último, cabe destacar la presencia de minerales minoritarios e idiomorfos, como esfalerita primaria (Zn,Fe)S) y óxidos de Fe, coherentes con el contexto geológico de la zona.

Mediante DRX se identificaron las dos fracciones, correspondientes a la calamina primaria y a la alteración adyacente. En el primer caso, los minerales identificados fueron: **calcita**

(49%), **dolomita** (41%) (ankerita podría explicar las mismas reflexiones), **smithsonita** (7%) e **hidrocincita** (3%). En la fracción alterada, la **dolomita** (o ankerita) constituía el mineral más abundante (78%), seguida de **smithsonita** (10%), **hidrocincita** (6%) y **calcita** (6%).



fig 3. Núcleo de smithsonita rodeado de hidrocincita criptocristalina (SEM, BSE).

Los datos de FRX indicaron un claro predominio del Ca en ambas fracciones, especialmente en la cristalina (77,8% frente a 56,7%). Ambas presentaron también altos porcentajes de ZnO, MgO y Fe₂O₃, especialmente en el caso de la fracción alterada (26,2%, 9,3% y 6% frente a 15,9%, 3,2% y 1,8%). Estos datos evidenciaron la presencia de distintos tipos de carbonatos. Los datos obtenidos fueron proyectados en el triángulo de Anovitz y Essense (1987), demostrando que ambas fracciones presentaban tanto calcita como dolomita en su composición, y que la presencia de hierro en los análisis se debía a la componente ferrosa de la dolomita, como ya revelaban los estudios de Bustillo et al. (1987) y Rossi et al. (2010).

Para respaldar los resultados obtenidos, se realizó el análisis térmico de la fracción alterada de la muestra. Las curvas TG, DTG y ATD obtenidas indicaron cuatro reacciones químicas de carácter endotérmico, las tres primeras con pérdida de peso asociada. La primera de ellas se debe a la decarbonatación y deshidratación de la hidrocincita (288°C), responsable del 21% de pérdida de peso de la muestra total. El efecto endotérmico a 425°C, se debe a la decarbonatación de la smithsonita con una pérdida de peso asociada de 3,25%. La tercera reacción se producía a 675°C como resultado de la decarbonatación de la calcita, con una pérdida del 4,5% en peso. Por último, la dolomita en estas condiciones se disociaba a 960°C, sin pérdida de masa. Se observó una desviación de las

temperaturas con respecto a los modelos monominerales estudiados por Smykatz-Kloss (1974) y Frost et al. (2008). Esto se debe a las diferentes proporciones de los minerales en la fracción estudiada, provocando que los que estaban en menor proporción reaccionasen a menor temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el CAI de Técnicas Geológicas de la Facultad de CC. Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) en la asignatura de Técnicas de Caracterización Mineral. Los autores agradecen a los técnicos del CAI su inestimable ayuda. Se agradece al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la UCM la financiación de este trabajo.

REFERENCIAS

- Anovitz, L.M. & Essense, E. J. (1987): Phase-equilibria in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃. *Journal of petrology*, **28**, 384-415.
- Bustillo, M., Fort, R., Ordóñez, S., (1992): Genetic implications of trace element distributions in carbonate and non-carbonate phases of limestones and dolostones from western Cantabria, Spain. *Chemical Geology*, **97**, 273-283.
- Chung, FH. (1974): Quantitative interpretation of XRD patterns of mixtures. *J Appl Crystallogr*, **7**, 519-525 and 526-531.
- Frost, R. L., Hales, M. C., Martens, W. N., Vagvolgyi, V., Kristof, J., Horvath, E. (2008): Dynamic and Controlled Rate Thermal analysis of hydrozincite and smithsonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92(3)**, 911-916.
- García, G., Palero, F.J., Rabadán, J., Medrosa, M. (2007): La Florida. *Bocamina*, **20**, 14-79.
- López Cilla, I., Rosales, I., Najarro, M., Martín Chivelet, J., Velasco, F., Tornos, F. (2009): Etapas de formación de dolomías masivas del entorno de La Florida-El Soplao, Cantabria. *Geogaceta*, **49**, 65-68.
- Rossi, C., Lozano, R.P. Isanta, N., Hellstrom J. (2010): Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). *Geology*, **38**, 1119-1122.
- Rossi, C., Villalain, J.J., Lozano, R.P., Hellstrom, J. (2016): Paleo-watertable definition using cave ferromanganese stromatolites and associated cave-wall notches (Sierra de Arnero, Spain). *Geomorphology*, **261**, 57-75.
- Smykatz-Kloss, W. (2012): *Differential thermal analysis: application and results in mineralogy* (Vol. 11). Springer Science & Business Media.
- Tornos F. & Velasco F. (2011): Un yacimiento mineral muy especial. En: *El Soplao: una ventana a la ciencia subterránea*. Gobierno de Cantabria, 54-68.