

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LAS “CALAMINAS” ASOCIADAS AL YACIMIENTO DE TIPO MVT DE RIÓPAR EN LA CUENCA BÉTICA MESOZOICA (SE DE ESPAÑA)

Luis Alberto Campos-Quispe (1), Dídac Navarro-Ciurana (1), Esteve Cardellach (1), David Gómez-Gras (1), Albert Griera (1), Elena Vindel (2), Linda Daniele (3), Mercè Corbella (1)

(1) Dpt. de Geologia. Edifici C. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (España). luis20geol@gmail.com, didac.navarro.ciurana@gmail.com, esteve.cardellach@uab.cat, david.gomez@uab.cat, albert.griera@uab.cat, mercè.corbella@uab.cat

(2) Dpt. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. c/ José Antonio Novais, nº12. 28040 Madrid (España). evindel@ucm.es

(3) Dpt. de Geología. Facultad de C. Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Plaza Ercilla nº803. Casilla 13518. Correo 21. Santiago (Chile). ldaniele@ing.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

El término “calamina” designa a un conjunto de minerales de origen secundario. Principalmente carbonatos de Zn (e.g.: smithsonita, $ZnCO_3$; hidrocincita, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) y silicatos de Zn (e.g.: hemimorfita, $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$; willemite, Zn_2SiO_4), localmente asociados con carbonatos de Pb (e.g.: cerusita, $PbCO_3$, hidrocerusita, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), carbonatos de Fe (e.g.: siderita, $FeCO_3$), óxidos (e.g.: hematite: Fe_2O_3) e hidróxidos (e.g.: goethita, $\alpha-FeO(OH)$) de Fe (Coppola et al., 2008). Éste tipo de yacimiento se asocia comúnmente con los depósitos de tipo Zb-Pb-(Fe) *Mississippi Valley-Type* (MVT).

En diferentes cuencas mesozoicas de la península ibérica se encuentran mineralizaciones de Pb-Zn-F-(Ba) de tamaños y morfologías muy diversas (e.g.: Granida et al., 2003a; b; Piquè et al., 2009). La antigua área minera de Riópar se ubica al SE de la península ibérica, justo en el límite entre el Prebético Interno y el Externo (Norte del Rift Mesozoico Bético, Fig. 1). La zona de estudio se caracteriza geológicamente por una secuencia (> 2000 m de potencia) de sedimentos carbonatados y detríticos de edad Triásica, Jurásica y Cretácica, parcialmente cubiertos por sedimentos Terciarios (Vera et al., 2004). Parte de la secuencia carbonatada Jurásica y Cretácica aparece fuertemente dolomitizada (Corbella et al., 2012; Navarro-Ciurana et al., 2013a; b). Estas dolomías conforman la roca de caja de las mineralizaciones de Zn-Pb-(Fe) de Riópar.

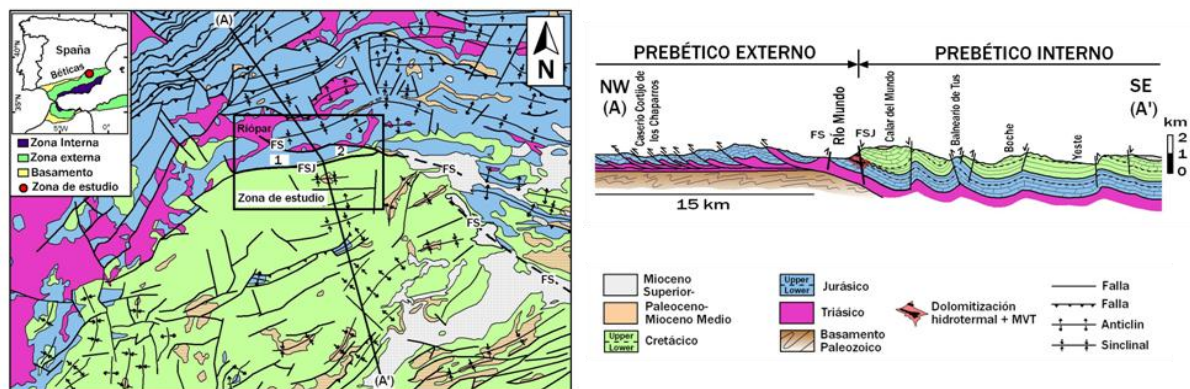


Fig. 1. Mapa y corte geológico esquemático de la zona de Riópar (FS: Falla de Socovos; FSJ: Falla de San Jorge; 1: Mina de San Jorge; 2: Mina de San Agustín y Rosita) (modificado de Navarro-Ciurana et al., 2013a).

Las minas de Riópar (San Agustín, Rosita y San Jorge), localizadas en las inmediaciones del Río Mundo, se alinean con la falla de San Jorge, de dirección O-E y vergencia hacia el S (Fig. 1) (Corbella et al., 2012). Además, la zona se encuentra afectada por la falla dextrorsa de Sócovos de dirección NO-SE (Navarro-Ciurana et al., 2013a; b). Al N de la falla de Sócovos afloran arenas y arcillas versicolores con alternancia de yesos de edad Triásica (Keuper) así como una secuencia carbonatada (calizas y dolomías) de edad Jurásica. Al S de la falla de San Jorge aparecen rocas detríticas del

Cretácico Inferior (Albiense: Fm. Utrillas) y carbonatadas del Superior (Cenomaniense-Senoniense). En las dolomías del Jurásico Medio (Dogger) hasta Cretácico Inferior (Aptiense) entre las fallas de Sócovos y San Jorge afloran las mineralizaciones de Zn-Pb-(Fe), que presentan texturas y mineralogías típicas de los yacimientos MVT (Navarro-Ciurana et al., 2013a). La mineralización de sulfuros primarios aparece fuertemente oxidada a carbonatos de zinc (“calaminas”) y plomo, de forma parecida a otros yacimientos (e.g.: Boni et al., 2003; 2009).

Hasta el presente no hay publicados estudios de detalle de la mineralogía de los depósitos de “calamina” de Riópar. Esta contribución muestra un estudio de los principales minerales de oxidación del yacimiento MVT de Riópar.

METODOLOGÍA

Se han obtenido un total de 100 muestras de interior de mina y de escombrera correspondientes a las minas San Agustín, Rosita y San Jorge. La caracterización mineralógica de los sulfuros primarios y de los minerales oxidados (“calaminas”) de Zn-Pb-(Fe) se ha realizado mediante: i) lámpara de fluorescencia; ii) reactivo Zinc Zap (ferricianuro potásico y dietilanilina disuelto en ácido oxálico 3%); iii) microscopía de luz transmitida y reflejada (*Nikon Eclipse*, modelo E400 POL) en el Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona; iv) catodoluminiscencia (CL) (*Technosyn Cold Cathodoluminescence*, modelo 8200 MkII) en la Universitat de Barcelona; v) difracción de rayos-X (DRX) (difractómetro automático de geometría Braag-Bentano *Philips X'Pert system*) en el Servei de Difracció de Raig X de la Univeristat Autònoma de Barcelona; y vi) microscopía electrónica de barrido con analizador de dispersión de energías (SEM-EDS) (*Zeiss EVO*, modelo MA10) en el Servei de Microscopía de la Universitat Autònoma de Barcelona.

DESCRIPCIÓN MINERALÓGICA

SULFUROS PRIMARIOS DE Zn-Pb-(Fe)

La mineralogía de los sulfuros primarios de Zn-Pb-(Fe) incluye esfalerita (ZnS), galena (PbS) y marcasita (FeS₂) en filones y zonas de brecha. La esfalerita es el sulfuro predominante, de color marrón pardo en muestra de mano, tiene tamaños de cristal comprendidos entre 100 µm y 2 cm, así como morfologías predominantemente euhedrales y texturas de tipo coloforme. Los cristales se alojan en las dolomías hospedantes de forma masiva, diseminada y en venas de orden milimétrico a centimétrico. Bajo microscopía óptica, la esfalerita muestra una marcada zonación en bandas de colores marrones, ocre, rojizos y amarillentos. Los cristales de galena, de hábito cúbico y formas euhedrales, presentan tamaños comprendidos entre 50 µm y 2 mm. Se encuentra diseminada en la dolomía encajante, así como asociado a la cristalización de esfalerita. La marcasita es el principal sulfuro de Fe identificado, con tamaños de cristal comprendidos entre 50 µm y 1mm. Presenta texturas coloformes en bandas o cristales radiales asociados a esfalerita, en venillas milimétricas y diseminada en la dolomía hospedante.

MINERALES SECUNDARIOS DE Zn-Pb-(Fe)

Las principales fases minerales secundarias de Zn-Pb-(Fe) son smithsonita (ZnCO₃), hidrocincita (Zn₅[(OH)₃CO₃]₂), cerusita (PbCO₃) y goethita (FeO(OH)). No se descarta la presencia de otros minerales como óxidos de hierro. La smithsonita es el mineral más abundante en las “calaminas” de Riopar. Tanto en muestra de mano como bajo microscopía óptica y de catodoluminiscencia se han podido diferenciar dos tipos de smithsonita: i) de tipo botroidal; y ii) de tipo microcristalina.

La smithsonita de tipo botroidal presenta coloraciones blanquecinas y translucidas, morfologías anhedral y tamaños comprendidos entre 100 µm y 1 mm. Preferentemente, cristaliza en zonas brechificadas, así como en pequeñas fracturas sobrecreciendo cristales de dolomita y esfalerita. Las observaciones mediante la lámpara de fluorescencia muestran colores blancos con tonos amarillentos. Además, la reacción que experimenta ésta smithsonita en contacto con el reactivo *Zinc Zap* es débil, mostrando coloraciones rojizas de tonalidades claras. Las imágenes de catodoluminiscencia muestran marcadas zonaciones con bandas azuladas y otras violáceas (Fig. 2a), indicando variaciones composicionales según la relación Fe/Mn.

La smithsonita de tipo microcristalina tiene coloraciones grisáceas con tonalidades pardas, tamaños comprendidos entre 10 y 50 μm y morfologías anhedrales. Preferentemente, ésta fase mineral se presenta reemplazando cristales de esfalerita y formando costras. Además, es habitual la presencia de smithsonita microcristalina relleno de cavidades y asociada con cristales de dolomita, así como cementando brechificaciones y pequeñas fracturas. Las observaciones mediante la lámpara de fluorescencia no han permitido diferenciarla de la smithsonita de tipo botroidal, ya que presentan las mismas coloraciones blanquecinas. En cambio, diferencias notables entre éstas dos fases se observan mediante el uso del reactivo *Zinc Zap*, ya que la smithsonita de tipo microcristalina reacciona más fuertemente, mostrando coloraciones más anaranjadas intensas. Bajo microscopía de catodoluminiscencia, se han podido observar coloraciones azuladas sin presencia de zonaciones ni bandeados (Fig. 2b).

La hidrocincita se presenta en forma de agregados botroidales de cristales de color blanco y tamaños comprendidos entre 100 y 300 μm . Éste tipo de calamina reemplaza las diferentes fases de smithsonita así como dolomita y en menor medida cristaliza en cavidades. Los cristales presentan colores blancos brillantes mediante el uso de la lámpara de fluorescencia. Típicamente, la hidrocincita reacciona muy fuertemente con la aplicación del reactivo *Zinc Zap*, mostrando coloraciones rojas muy intensas. Las observaciones realizadas mediante el microscopio de catodoluminiscencia evidencian coloraciones rosadas (Fig. 2a, c). La cerusita es microcristalina e incolora con tamaños de cristal de 10 a 100 μm y comúnmente se observa como reemplazamiento parcial de los cristales de galena. Éste reemplazamiento sucede siempre a partir de las caras y los planos de exfoliación de la galena. En imágenes catodo luminiscencia expone colores celestes (Fig. 2b). La goethita se presenta de forma masiva, coliforme, en agregados botroidales de rango micrométrico a centimétrico, en pequeñas venas de orden milimétrico y en menor medida como cristales diseminados. Siempre se encuentra como reemplazamiento parcial o total de marcasita.

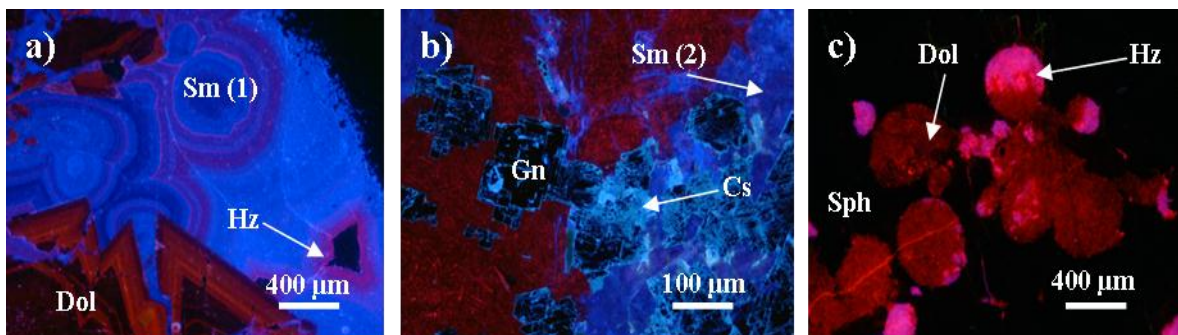


Fig. 2. Imágenes de microscopía de catodoluminiscencia (CL) de las fases de las calaminas: a) smithsonita de tipo botroidal ocupando parte de la porosidad en zona de brechificación; b) smithsonita de tipo microcristalino reemplazando esfalerita y cerusita reemplazando galena; y c) hidrocincita reemplazando ooides dolomíticos (Sm(1): smithsonita botroidal; Dol: dolomita; Hz: hidrocincita; Sm(2): smithsonita microcristalina; Gn: galena; Cs: cerusita; Sph: esfalerita).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Existen dos secuencias paragenéticas: i) una correspondiente a la mineralización primaria; y ii) otra que corresponde a la mineralización secundaria. La secuencia de cristalización de los sulfuros primarios corresponde a esfalerita, galena y marcasita. El primer mineral en formarse en la secuencia paragenética secundaria es la goethita como producto de oxidación de la marcasita. Posteriormente, y según relaciones texturales, la smithsonita sucede como oxidación de la esfalerita en agregados botroidales y en microcristales ocupando parte de la porosidad de la roca encajante. La hidrocincita es posterior puesto que reemplaza smithsonita. No hay evidencias texturales que permitan ordenar paragenéticamente la cerusita que se observa como un reemplazamiento parcial de los cristales de galena.

La marcasita es un mineral inestable en condiciones ambientales, por lo que su oxidación genera la acidez suficiente para acelerar la alteración de los demás sulfuros. Observaciones parecidas han sido descritas en los depósitos de Zn y Pb tipo calamina de Bélgica (Dejonghe y Boni, 2004). La formación de las “calaminas” está controlada por la secuencia paragenética primaria, y al menos dos factores importantes (Coppola et al., 2008): i) exposición atmosférica de los sulfuros primarios, ayudados por los procesos tectónicos de la fase alpina; y ii) condiciones climáticas favorables húmedas, que proporcionan las aguas oxidantes capaces de alterar marcasita y posteriormente esfalerita y galena.

REFERENCIAS

1. Boni, M., Gilg, H.A., Gaspare, A., Balassone, G. (2003): The “Calamine” of Southwest Sardinia: Geology, Mineralogy, and Stable Isotope Geochemistry of Supergene Zn Mineralization. *Economic Geology*, **98**, 731–748.
2. Schmidt, P.R., De Wet, J.R., Singleton, J.D., Balassone, G., Mondillo, N. (2009): Mineralogical signature of nonsulfide zinc ores at Atccha (Peru): A key for recovery. *Int. J. Miner. Process.*, **93**, 267-277.
3. Corbella, M., Gómez-Gras, D., Cardellach, E., Griera, A., Daniele, L., Gómez-Rivas, E., Vindel, E. (2012): Zn mineralization and associated dolomitization in the Río Mundo Area (Albacete). *Macla*, **16**, 208-209.
4. Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Dejonghe, L. (2008): The “calamine” nonsulfide Zn–Pb deposits of Belgium: Petrographical, mineralogical and geochemical characterization. *Ore Geology Reviews*, **33**, 187–210.
5. Dejonghe, L. y Boni M. (2004): The “Calamine”-Type Zinc-Lead deposits in Belgium and West Germany: A product of mesozoic palaeoweathering processes. *Geologica Belgica*, **8(3)**, 3-14.
6. Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A. (2003a): Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin (Eastern Spain): Fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.*, **98**, 933-954.
7. Canals, À., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J. (2003b): Origin of Ore-Forming Brines in Sediment-Hosted Zn-Pb Deposits of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.*, **98**, 1397-1411.
8. Navarro-Ciurana, D., Codina-Miquela, R., Cardellach, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Daniele, L., Vindel, E., Corbella, M. (2013a): Dolomitization Related to Zn-(Pb) Deposits in the Río Mundo Area (Riópar, Albacete). *Macla*, **17**, 79-80.
9. Piqué, À., Canals, À., Disnar, J.R., Grandia, F. (2009): In situ thermochemical sulphate reduction during ore formation at the Itxaspe Zn-(Pb) MVT occurrence (Basque-Cantabrian basin, Northern Spain). *Geologica Acta*, **7(4)**, 431-449.
10. Vera, J.A., Arias, C., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Martín-Chivelet, J., Molina, J.M., Rivas, P., Ruiz-Ortiz, P.A., Sanz de Galdeano, C., Vilas, L. (2004): Las zonas externas béticas y el paleomargen sudibérico. In: *Geología de España*. J.A. Vera. ed., 354-360.