

ESTUDIO DE MINERALES Y ROCAS

Identificación y caracterización de un mineral oxidado complejo de Estaño, Hierro y Arsénico de la mina «Santa Elisa» (Zamora).

Por D. GOMEZ-LIMON, R. ALVAREZ y C. RUIZ (*)

RESUMEN

Se ha descrito la presencia de minerales del tipo óxido-hidróxido de estaño y hierro en varias minas del mundo, también conocidos bajo la antigua denominación de varlamofita. En la mina de «Santa Elisa» se ha detectado la presencia de este mineral, que contiene tres elementos principales: estaño, hierro y arsénico. El estaño es el elemento mayoritario, con contenidos aproximados del 70 por 100 expresado como SnO_2 , y que es similar a los registrados en las otras localidades donde se ha descrito anteriormente este mineral. El arsénico está presente en menor cantidad que el estaño y el hierro, con contenidos en As_2O_3 del 2,5 por 100. Su densidad es más alta que la dada en las referencias existentes, con una media de $3,7 \text{ g/cm}^3$, y es prácticamente amorfa. Su origen es probablemente debido a la alteración de la casiterita, como muestra el estudio en el microscopio electrónico de barrido.

Palabras clave: Oxido-hidróxido de estaño y hierro, Varlamofita, Propiedades físicas, Composición química.

ABSTRACT

The existence of tin and iron oxide-hydroxide minerals, also known as «varlamoffite» have been discovered from several mines in the world. In Santa Elisa mine this mineral contains three main elements: tin, iron and arsenic. The tin is the one which appears in a smaller quantity than the iron and the tin do. The varlamoffite's density, average of $3,7 \text{ g/cm}^3$, is higher than the other ones which are reported from the bibliography, and it's practically amorphous. It's a weathering product of cassiterite as the scanning electron microscopic study shows.

Key words: Tin-iron oxide-hydroxide, Varlamoffite, Physical properties, Chemical composition.

1. INTRODUCCION

El mineral óxido-hidróxido de estaño y hierro fue descrito por primera vez por VARLAMOFF (1948) (16) en el Congo Belga (actual Zaire), de ahí que se le conozca también con el nombre de varlamofita. Este tipo de mineral se ha descrito en Cornwall, (U. K.), según recoge RUSSEL (14); en Malaya, según BRADFORD (5) y ALEXANDER et al. (1); en Francia, por BONNICI et al. (4), y en Australia por TAYLOR et al. (15).

En España se han encontrado indicios de la presencia de este mineral en la mina del Trasquilón

y en el Cerro San Cristóbal, según reflejan GONZALEZ (8) y GUIJARRO (9), respectivamente, ambas en la provincia de Cáceres.

No existía ningún antecedente sobre la presencia de este mineral en la mina de Santa Elisa en Arcillera (Zamora) hasta que se ha realizado esta investigación.

2. LOCALIZACION

La mina de Santa Elisa está situada en un yacimiento de estaño del tipo stockwork en el cual las vetas de cuarzo mineralizadas atraviesan las pizarras del Paleozoico, que fueron estructuralmente deformadas durante la orogenia Hercíni-

ca. Se han publicado numerosas referencias geológicas sobre esta zona, entre las cuales se pueden destacar: el Estudio de Santa Elisa realizado por DENVER (6), y el Inventario Nacional de Recursos Minerales del Estaño del IGME (11).

Las vetas tienen en general una dirección N 60°-90° E y un buzamiento 80° S. El contenido en estaño en la zona estudiada es del 0,4 por 100, estando un 4,9 por 100, aproximadamente, de él bajo forma de óxido-hidróxido de estaño, hierro y arsénico. Este último mineral aparece en granos de muy pequeño tamaño, menores de 1-2 mm, no habiéndose encontrado tamaños superiores. Existe también pirita y en menos cantidad arsenopirita y óxidos de hierro.

3. CARACTERISTICAS DEL MINERAL

El descubrimiento de este mineral en una muestra de Santa Elisa fue realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido, pero para un mejor estudio con objeto de determinar sus propiedades fue necesario aislar cierta cantidad del mismo. En un estudio previo de concentración de la casiterita de esta mina, realizado por ALVAREZ et al. (2) se encontró que el tamaño de liberación de este mineral complejo era de aproximación 0,2 mm.

La mena se ha molido a menos de 1 mm, tratándose posteriormente en mesa de sacudidas tipo Wilfley. El concentrado se refinó en líquidos densos (bromoforno e ioduro de metileno). Por tratamiento magnético de los concentrados más pesados en un separador Frantz Isodynamic bajo condiciones adecuadas, se obtuvo un concentrado de propiedades magnéticas intermedias, donde se concentró el mineral considerado junto con óxidos de hierro y manganeso, turmalina y otros minerales en menores cantidades.

Para conseguir un mayor aislamiento de este mineral complejo fue necesario realizar un estrío manual bajo lupa binocular del concentrado menor de 0,25 mm. Puesto que los tamaños superiores contienen este mineral complejo formando mixtos con cuarzo, casiterita, óxidos de hierro, etc., que distorsionan sus propiedades.

Los granos de este mineral presentan un aspecto variable entre dos casos extremos: uno es amarillo pálido y poroso, y el otro es compacto

y está formado por bandas o vetas alternas de color amarillo pálido y naranja. Ambas variedades son blandas, pero la porosa lo es más.

La densidad media obtenida utilizando el método del picnómetro fue de $3,7 \text{ g/cm}^3$, que está de acuerdo con el hecho de que no se encuentran granos liberados flotando en ioduro de metileno (densidad $3,32 \text{ g/cm}^3$). Este valor es mayor que los obtenidos por otros autores, probablemente debido a una mayor pureza del mineral aislado (VARLAMOFF y GASTELLIER (16, 7) dan un valor para el mineral del Zaire de 3 g/cm^3 , el mismo que el que da ALEXANDER (1), para RUSSELL (14) $3,13 \text{ g/cm}^3$ y para BONNICI (4) desde 2,52 hasta 3 g/cm^3).

Este mineral es paramagnético, con una susceptibilidad magnética aproximada de $8,10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, calculada usando el gráfico de HESS (10) con las condiciones empleadas en el separador Frantz Isodynamic (15° de inclinación lateral y 9.500 Gauss). Este valor coincide con los de algunos óxidos de hierro y manganeso. No se ha encontrado ningún dato de esta propiedad en la bibliografía.

El índice de refracción medio es de 1,83 determinado por el método de inmersión en líquidos de diferentes índices, y que es muy similar al dado por ALEXANDER (1), 1,81.

El microscopio óptico por luz transmitida muestra su carácter criptocristalino con una prácticamente nula birrefringencia con prismas de Nicol cruzados. Con prismas de Nicol paralelos el color varía del amarillo verdoso - dorado al marrón rojizo. Estando las zonas más marrones enriquecidas en hierro y las amarillas en estaño.

4. COMPOSICION QUIMICA

Debido a la variabilidad de composición, los análisis químicos fueron realizados por microsonda electrónica sobre diferentes granos.

La mayoría de los granos muestran contenidos en estaño del orden del 70 por 100 (como SnO_2), mostrándose tres casos diferentes en la tabla 1. Estos resultados concuerdan bien con los obtenidos por VARLAMOFF y GATELLIER de un 78,45 por 100, y por RUSSELL de un 68,80 por 100, pero no tan bien con los análisis hechos por BONNICI de un 62 por 100 y por TAYLOR del 60 por 100

(*) Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid.

SnO₂, probablemente debido a las impurezas de arcillas en las muestras de estos dos últimos autores.

El contenido en arsénico en la muestra de «Santa Elisa» es del 2,5 por 100 (expresado como As₂O₃), mayor que el dado por TAYLOR (15) de 0,97 por 100, pero menor que el de RUSSELL (14) de un 7,13 por 100. Este contenido en arsénico es debido probablemente a la absorción de este elemento por la fase de gel durante la alteración de la casiterita. La posible presencia del arsénico necesario para la absorción está confirmada por la existencia de arsenopirita.

Los bajos totales de los análisis mostrados en la tabla 1 se deben a la imposibilidad de analizar el oxígeno y el hidrógeno con la microsonda. Estos totales concuerdan bien con las pérdidas por calcinación, que son de aproximadamente un 15 por 100, aunque fueron realizadas con un conjunto de granos, y por lo tanto es un valor medio y no excluye que algún grano no fuese totalmente puro.

TABLA 1

Análisis en microsonda electrónica de tres granos del mineral complejo (del tipo más frecuente)

	% peso	% peso	% peso
MnO	0,084	0,185	0,016
Fe ₂ O ₃	7,89	9,74	11,70
CuO	0,031	0,025	0,84
As ₂ O ₃	2,38	2,66	2,95
Al ₂ O ₃	1,53	1,35	1,37
Ta ₂ O ₅	0,090	0,036	0,065
WO ₃	0,072	0,257	0,062
ZrO ₂	0,009	0,018	0,148
Bi ₂ O ₃	0,047	0,014	0,026
SnO ₂	74,88	70,89	70,88
BaO	0,042	0,00	0,012
TiO ₂	0,009	0,00	0,032
SiO ₂	0,496	0,118	0,093
TOTAL	87,560	85,293	87,438

Hay otros granos, mucho menos frecuentes, que tienen un considerable mayor o menor contenido en estaño. Como el ejemplo mostrado en la tabla 2, donde el contenido en estaño expresado como SnO₂ es del 32,63 por 100, menor

que el contenido en hierro. Este análisis se realizó en la microsonda electrónica sobre un grano homogéneo.

TABLA 2

Ejemplo de un análisis en microsonda electrónica sobre un grano del posible mineral complejo con bajo contenido en estaño (% peso)

MnO (0,025), Fe ₂ O (40,01), CuO (0,140), As ₂ O ₃ (1,69)
Al ₂ O ₃ (0,70), Ta ₂ O ₅ (0,109), WO ₃ (0,611), ZrO ₂ (0,045)
Bi ₂ O ₃ (0,021), SnO ₂ (32,63), BaO (0,003), TiO ₂ (0,021)

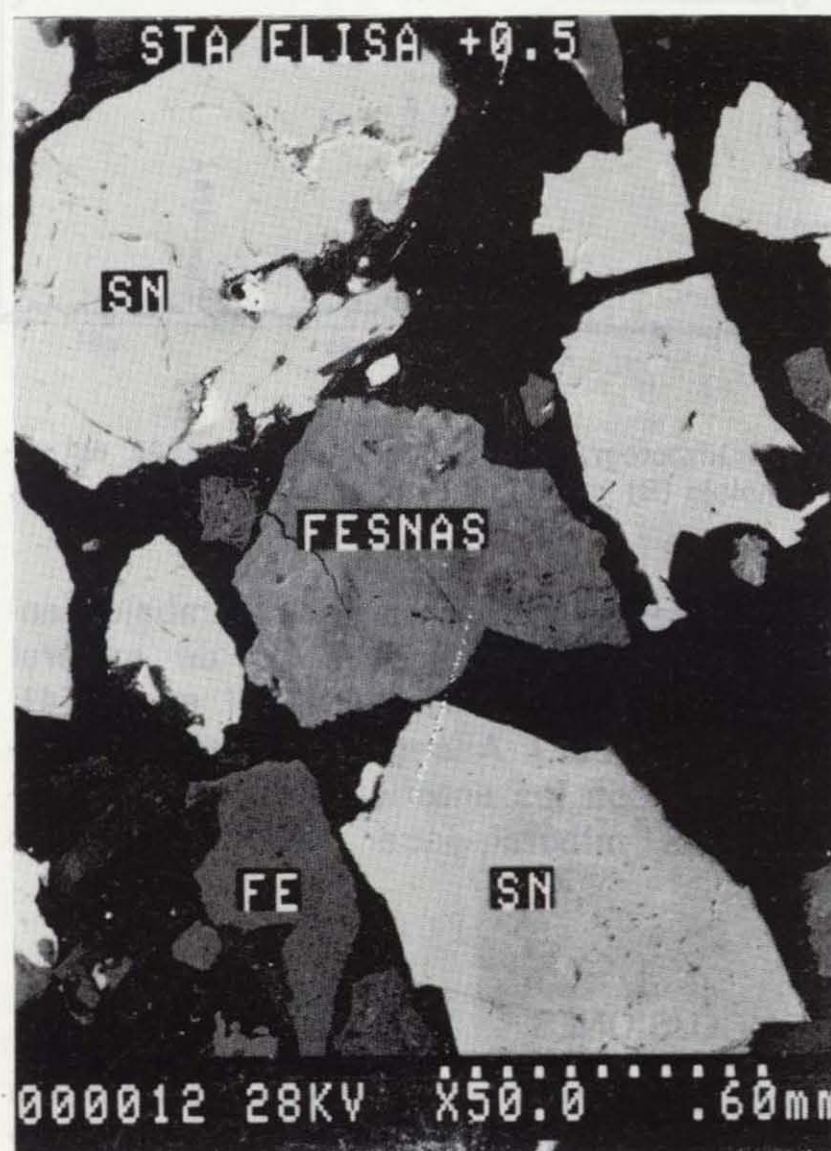
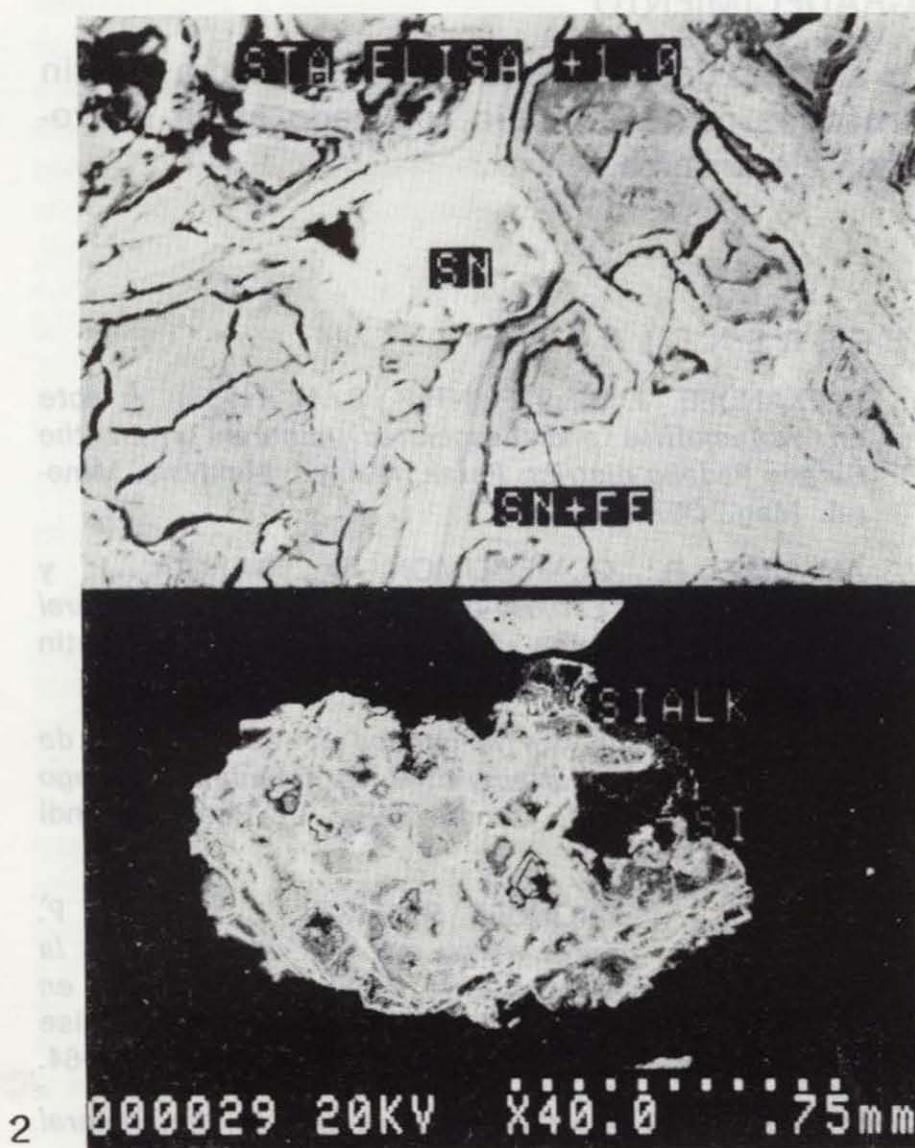
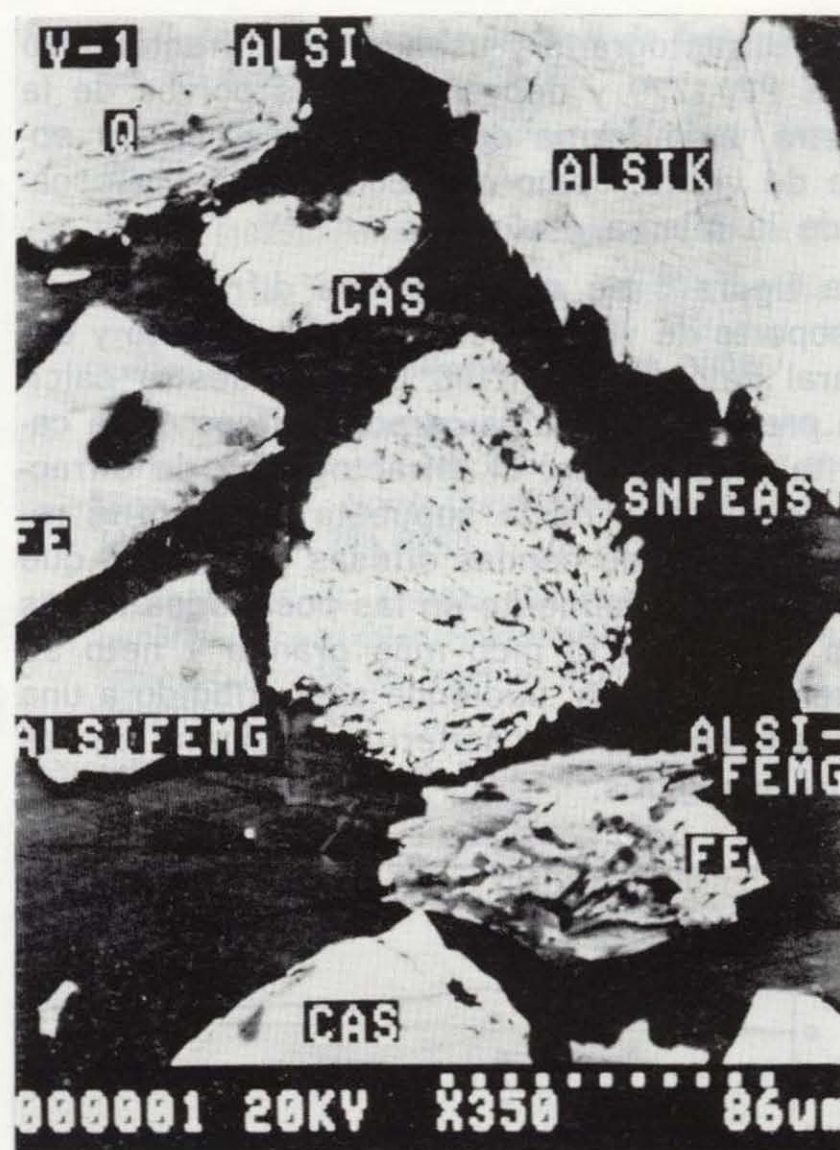
5. GENESIS DEL MINERAL

Para determinar el origen de este mineral se han realizado observaciones en el microscopio de barrido sobre las muestras tomadas en diferentes fases del proceso de concentración. La imagen electrónica del mineral complejo es distinguible fácilmente de la casiterita pero más difícilmente de la de los óxidos de hierro. En caso de duda se han realizado espectros de dispersión de energías.

La fotografía 1 muestra un grano mixto del mineral complejo (marcado Sn+Fe), casiterita (Sn), cuarzo (Si) y óxido de hierro (Fe). Prácticamente todos los granos no liberados están formados por este mineral complejo en contacto con casiterita y óxidos de hierro. En algunos casos parece que la casiterita fue corroída por los óxidos de hierro, como sucede en el grano presentado en la foto 2, donde aparece un pequeño resto testigo de la casiterita corroída dentro del óxido-hidróxido de estaño y hierro. La foto 3 muestra un ejemplo de la fase porosa de este mineral y la foto 4 una de la fase compacta (FeSnAs) con pequeñas inclusiones de óxidos de hierro.

6. DIFRACCION DE RAYOS X

Para corroborar la adscripción de este mineral a la vieja denominación de varlamofita como figura en el Powder Diffraction File JCPDS de 1975 (13) o la nueva de óxido-hidróxido de estaño y hierro de la edición de 1986 (12), se han



hecho difractogramas usando un difractómetro Philips PW-1729 y depositando los polvos de la muestra, bajo forma de suspensión, en un soporte de vidrio, como consecuencia de la escasez de la misma.

En la figura 1 se muestran los difractogramas del soporte de vidrio, del mineral complejo y del mineral calcinado a 1.100° C. La muestra calcinada presenta los picos característicos de la casiterita y hematites. El difractograma de difracción de rayos X de la supuesta varlamofita revela una serie de bandas difusas y gruesas, que aparecen esencialmente en las posiciones de las de la casiterita. El pico más grande y neto se encuentra a 3,33 Å, pudiendo ser atribuido a una cantidad residual de casiterita en alguno de los granos escogidos.

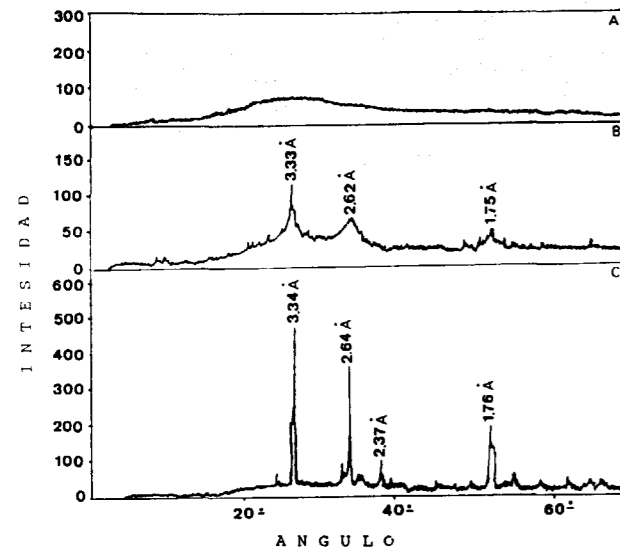


Figura 1.—Difractograma del soporte de vidrio (A), del mineral complejo (B) y de la muestra calcinada a 1.100° C (C).

Esto repite las experiencias de los trabajos anteriores realizados con este tipo de mineral (RUSSELL y VICENT (14); BONNICI et al. (4); GUIJARRO (9); etc.). Además este estudio coincide también con los anteriores en la baja cristalinidad del mineral, que es prácticamente amorfo.

7. CONCLUSIONES

El mineral descrito en este estudio presenta una gran variabilidad de composición química como

demuestran los análisis realizados mediante microsonda electrónica sobre granos individuales, para eliminar el posible error que introduciría el análisis clásico que no eliminaría totalmente las impurezas debido a ser un resultado promedio de la muestra aislada.

La densidad de este mineral es más alta que las indicadas en anteriores referencias, probablemente debido a una mayor pureza de los granos aislados, aunque el índice de refracción sí concuerda bien con ellas.

La susceptibilidad magnética es del orden de $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, por lo que se le puede considerar como un mineral paramagnético.

La difracción de rayos X muestra la baja cristalinidad de este mineral, dada la relativamente poca altura de los picos.

El probable origen de la varlamofita es debido a la alteración de la casiterita por fluidos que contenían hierro. El arsénico fue absorbido por los ácidos estánicos durante su formación.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean recordar su gratitud a Martín Fernández por el estudio realizado en la microsonda electrónica.

REFERENCIAS

- ALEXANDER, J. B., y FLINTER, B. H. (1965): *A note on varlamoffite and associated minerals from the Batang Padang district, Perak, Malaya, Malaysia*. Mineral. Mag., 35, 622-7.
- ALVAREZ, R.; GOMEZ-LIMON, D.; GARCIA, J., y RUIZ, C. (1988): *Estudio de concentración del mineral de estaño de la mina «Santa Elisa» (Zamora)*. Boletín Geológico y Minero, I. XCIX, V, 770-6.
- ANTUN, P. (1960): *Sur la genese et les propletés de stannines et de varlamoffites du Maniema (Congo Belge)*. Serv. Geol. Congo Belge et Ruanda-Urundi Bull., 9, I, 31.
- BONNICI, J. P.; DOUCET, S.; GOÑI, J., y PICOT, P. (1964): *Etude géochimique et minéralogique sur la dégradation de la cassitérite. Evolution du gel qui en dérive (Varlamoffite)*. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de cristallographie, vol. 87, 335-64.
- BRADFORD, E. F. (1957): *Contribution to the General*

- Symposium on Tin and Tungsten Deposits of the Pacific Area. Ninth Pacific Science Congress, Bangkok.
- DENVER, J. E. (1978): *Santa Elisa Consultant's Property Examination Report*.
- GASTELLIER, S. (1950): *Note sur un minéral jaune trouvé par M. Varlamoff*. Bull. des Seancés, Inst. Roy. Colonial Belge, 21, 412-9.
- GONZALEZ, T. (1985): *Granitos especializados del macizo Hespérico: cúpulas graníticas de Extremadura*. Tesis Doctoral, 414-53.
- GUIJARRO, J.; CASAS, J., y HOYOS, M. A. (1982): *Estudio de la alteración de minerales de estaño en el yacimiento del Cerro de San Cristóbal (Cáceres)*. Anales de Edafología y Agrobiología, 41, 1921-31.
- HESS, H. H. (1956): *Notes on operation of Frantz Isodynamic separator*. S. G. Frantz Co.
- IGME (1979): *Inventario nacional de recursos minerales del estaño*. 1.ª Fase, 25-42.
- JCPDS (1986): *Mineral Powder Diffraction File (Data Book)*.
- JCPDS (1975): *Powder Diffraction File (Data Book)*.
- RUSSELL, A., y VICENT, E. A. (1952): *On the occurrence of varlamoffite (partially hydrated stannic oxide) in Cornwall*. Mineral Mag., 29, 817-26.
- TAYLOR, R. G.; MORGAN, W. R., y PHILLIPS, D. N. (1970): *On the occurrence of varlamoffite at the Sardinie tin mine, North Queensland, Australia*. Mineral Mag., 37, núm. 289, 624-8.
- VARLAMOFF, N. (1948): *Matériaux pour l'étude du minéral jaune d'étain (varlamoffite): occurrence, géologie et origine du minéral*. Ann. (Bull.) Soc. Géol. Belgique, 72, B41-6.

Original recibido: Mayo de 1993.

Original aceptado: Junio de 1993.