

Estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España)

Ascensión MURCIEGO MURCIEGO (1); José M^a MARTIN POZAS (1); Antonio GARCIA SANCHEZ (2); Francisco GONZALO CORRAL (3) & Yves DUSAUSOY (4)

- (1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n. 37008 SALAMANCA
- (2) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. CSIC. c/Cordel de Merinas, 40, 37008 SALAMANCA.
- (3) MYTA.c/ Independencia, 21, 3^o. 50001 ZARAGOZA.
- (4) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie. Faculté des Sciences. Université de Nancy I. Boite Postale n^o 239. 54.506 VANDOEUVRE-LES NANCY CEDEX (FRANCIA).

Abstract: The mineralogical and crystallochemical characteristics of cassiterite from the Barquilla deposit (Salamanca, Spain) are described in this paper. The analytical procedures have been microscopy, electron microprobe and electron paramagnetic resonance.

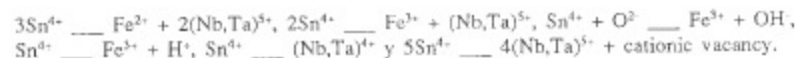
Two generations of this mineral have been recognized:

*Cassiterite I, corresponding to a pegmatitic episode, characterized by a high content of Fe (maximum 5% cationic), Nb and Ta (maximum 6% cationic) and lower of Ti (maximum 2% cationic). The analysis of zones and patches of different shades show the possible existence of coupling chemical-optical zoning.

*And cassiterite II, disseminated at sericite, mineral that corrodes the other minerals, in which Fe, Nb and Ta contents undergo an important decreased (maximum 1.8%, 3.6% and 0.88%, respectively) about cassiterite I.

Colour and morphology of both cassiterite crystals indicate high temperature environments (>500°C), probably lower for cassiterite II because its lesser content in rare elements.

The interpretation of interelement relationships, the cationic ratio Fe+Mn/Nb+Ta and the spectrometric results allow to propose and discuss the following substitutions for the incorporation of these elements at the cassiterite structure:



Key words: cassiterite, microanalysis, electron paramagnetic resonance, minor elements, coupled substitution.

Resumen: En este trabajo se realiza el estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita (SnO₂) del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España) mediante microscopía óptica, microsonda electrónica y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica. Se han distinguido dos generaciones de este mineral:

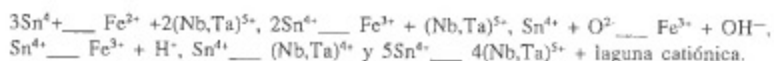
*Casiterita I, correspondiente a un episodio pegmatítico y caracterizada por un elevado contenido

en Fe (hasta el 5% catiónico), Nb y Ta (máximos 6%) y más bajo en Ti (máximo 2%). El análisis de zonas y parches de diferentes tonalidades revela la posible existencia del acoplamiento zonación química-zonación óptica.

*Y casiterita II, diseminada en la sericita, cuyos contenidos de Fe, Nb y Ta experimentan una importante disminución (máximos 1.8%, 3.6% y 0.88%, respectivamente) con respecto a la casiterita I.

El color y la morfología de los cristales de ambas casiteritas son indicativos de ambientes de alta T^* ($\geq 500^{\circ}\text{C}$), posiblemente más baja para la casiterita II debido a su menor contenido en elementos extraños.

Se proponen y discuten, en base al valor de la razón $\text{Fe}+\text{Mn}/\text{Nb}+\text{Ta}$, al coeficiente de correlación entre estos pares de elementos y a los espectros RPE del Fe^{3+} , las siguientes sustituciones homovalentes y heterovalentes para la incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita:



Palabras clave: casiterita, microanálisis, resonancia paramagnética electrónica, elementos menores, sustitución acoplada.

Introducción

La casiterita (SnO_2), principal mena del Sn, es isoestructural del rutilo. Numerosos trabajos se han dedicado a su caracterización mineralógica y cristalografía, tratando de correlacionar, en algunos de ellos (Stevenson & Taylor, 1973; Taylor, 1979), las propiedades físicas y la composición química con el tipo de yacimiento en el que aparece (de diseminación en granitos, pegmatítico, filoniano, etc...). Los análisis químicos de este mineral muestran que rara vez es puro, detectándose elementos menores y en trazas como el Ti, Fe, Mn, Nb, Ta, Zr, Hf, W, Sc, In, ... (Bahezre et al., 1961; Hall & Ribbe, 1971; Clark et al., 1976; Voronina et al., 1979; Moore & Howie, 1979; Izoret et al., 1985; Giuliani, 1987; Wang, 1988; Moller et al., 1988; Murciego, 1990) que pueden localizarse, ya sea en sustitución del Sn en la estructura de la casiterita o en inclusiones minerales del tipo columbo-tantalita, ilmenorutilo-estruverita, rutilo, tapiolita, microlita (Murciego et al., 1987; Wang et al., 1987; Cerny et al., 1985), wolframita (Moore & Howie, op. cit.), óxidos de Fe (Calas & Cottrant, 1982) e hidroxistannatos de Fe (Voronina et al., op. cit.). Diferentes tipos de sustituciones, unas homovalentes y otras

heterovalentes, se han propuesto para la incorporación de estos elementos en la estructura del citado mineral.

En este contexto se sitúa el presente trabajo, dedicado a la caracterización mineralógica y cristalografía de la casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca), de la que se han identificado dos generaciones. Tal caracterización incluye la descripción macroscópica y microscópica (en luz transmitida y reflejada), el análisis químico con microsonda electrónica y el estudio mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica del Fe^{3+} . A partir de estos dos últimos se discuten las diferentes sustituciones mediante las que podrían ser incorporados los distintos elementos menores en la estructura de la casiterita.

Situación geográfica y contexto geológico

El área minera de Barquilla está situada al SW de la provincia de Salamanca (hoja topográfica nº 525 de Ciudad Rodrigo y nº 500 de Villar de Ciervo), cerca de la frontera con Portugal. El principal acceso a ella es la carretera local de Ciudad Rodrigo a Barquilla y de aquí a las minas Aurora, Fuentes Villanas y La Inesperada (La Graciana), que constituyen la citada área minera.

Tres grupos de materiales geológicos afloran en la zona (Corretgé y López Plaza, 1976) (Fig.1): materiales detríticos recientes, rocas metasedimentarias infraordovícicas del denominado Complejo Esquisto-Grauváquico (grauvacas, conglomerados subarcósicos, calizas, cuarcitas, esquistos hornbléndicos, moscovíticos, biotíticos, sericiticos y cloriticos), afectadas por la tectónica hercínica, y rocas graníticas que constituyen la parte oriental del batolito de Guarda (Portugal), considerado como granito hercínico "Younger". En estas últimas se han reconocido ocho facies (Corretgé y López Plaza, 1977), parte de las cuales corresponden a la secuencia de diferenciación: granodioritas-granitos monzoníticos-leucogranitos.

El metamorfismo regional es de bajo grado, alcanzándose la isograda de la clorita (paragénesis cuarzo-albita-clorita). Coincidiendo con las zonas de deformación más intensa, donde ha actuado la fase II, aparece, de forma esporádica, la biotita. En las rocas calcosilicatadas la paragénesis es: cuarzo-tremolita/actinolita-clinozoisita-clorita.

Campo filoniano de Barquilla

El haz filoniano de Barquilla está encajado en los materiales anteriormente descritos del Complejo Esquisto-Grauváquico si-

guiendo una dirección que oscila entre N-S y $\text{N}70^{\circ}\text{E}$ (más rara casi E-W) y buzando entre 5° y 80° al SE. El máximo de frecuencias corresponde a direcciones y buzamientos comprendidos entre $\text{N}10^{\circ}\text{-}50^{\circ}\text{E}$ y 15° y 50° al SE, respectivamente. Estos filones, cuya corrida es superior a 2 Km, están relacionados espacialmente con una fractura tardihercínica de dirección NE-SW que atraviesa la zona. Su potencia es muy variable, desde algunos milímetros a superior a 1 metro. Los acuífamientos y las bifurcaciones son frecuentes en ellos, así como la presencia de trozos de la roca encajante englobados en los bordes y centro de los filones. El límite filon-encajante es tanto neto como difuso. La intensa sericitización que afecta a los minerales de los filones y del encajante no permite distinguir, en muchas ocasiones, el límite entre ambos.

Esta red filoniana está desplazada a diferentes escalas (milimétrica a métrica) por fracturas que presentan una amplia dispersión en su dirección (N-S a $\text{N}170^{\circ}\text{E}$) y menor en su buzamiento, siendo la mayor parte subverticales a verticales. Se han podido distinguir cuatro sistemas de fracturas: NNE-SSW, NE-SW, E-W y NW-SE. De ellos, los mejor representados son los dos primeros, con máximos entre $\text{N}10\text{-}30^{\circ}\text{E}$ y $\text{N}40\text{-}50^{\circ}\text{E}$, respectivamente.

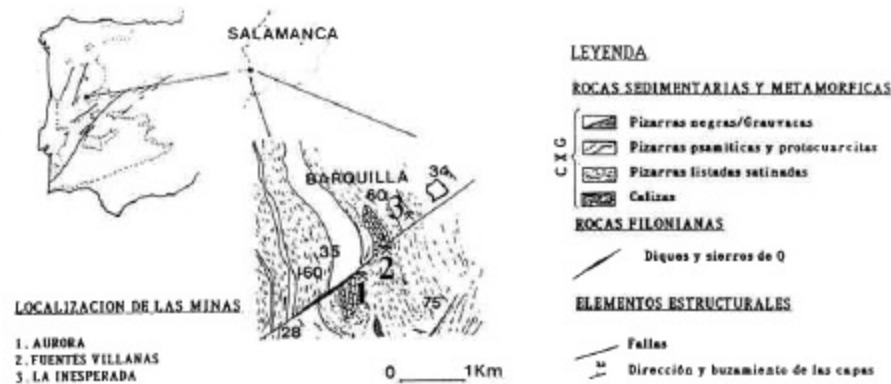


Figura 1. Situación geográfica y contexto geológico del área minera de Barquilla.

Asociación mineral

La observación macroscópica y microscópica de diferentes muestras de la red filoniana ha permitido reconocer la siguiente asociación mineral, en la que se distingue, por un lado, la ganga, formada por columbo-tantalita, microlita, apatito, albita, cuarzo, sericita y fluorita, y la mena, cuyos principales constituyentes son montebrasita y casiterita de la que se han identificado dos generaciones. La sericita corroe y reemplaza a los minerales de los filones, incluida la primera generación de casiterita (I), y a los del encajante próximo a ellos, apareciendo diseminada en ella la casiterita II, en ocasiones en las proximidades de la casiterita I.

En este yacimiento, de forma muy localizada, tanto en el filón como en el encajante próximo a él, y en pequeña cantidad, existe, también, una asociación de sulfuros del sistema S-(Cd,Fe,Zn)-(Sn,Ge) que bordean y rellenan fracturas en la casiterita I (Murciego et al., 1992c); éstos son el objeto de trabajos en curso, dado que algunos de ellos o son poco frecuentes o constituyen una rareza mineralógica.

Metodología

Los análisis químicos se han efectuado con una microsonda electrónica CAMECA SX-50 del Servicio Común de Microanálisis de la Universidad de Nancy I (Francia). La corriente sobre la muestra era de 20 nA y la tensión de aceleración de 20 Kv. Se han analizado los siguientes elementos, todos ellos susceptibles de entrar en la estructura de la casiterita: Sn, Ti, Fe, Mn, Nb, Ta, W y Zr. Los patrones utilizados así como las líneas de excitación, el tiempo de conteo y el límite de detección de cada uno de ellos han sido:

Sn (SnO_2 , $L\alpha$, 20 s, 125 ppm), Ti (FeTiO_3 , $L\alpha$, 60 s, 125 ppm), Fe (Fe_2O_3 , $L\alpha$, 40 s, 250 ppm), Mn (MnTiO_3 , $K\alpha$, 60 s, 150 ppm), Nb (LiNbO_3 , $L\alpha$, 80 s, 170 ppm), Ta (LiTaO_3 , $L\alpha$, 100 s,

285 ppm), W (CaWO_4 , $L\alpha$, 120 s, 380 ppm) y Zr (ZrSiO_4 , $K\alpha$, 80 s, 270 ppm).

Los espectros RPE del Fe^{3+} presentados en este trabajo se han obtenido en un espectrómetro Bruker, con cavidad Te102, y se han registrado las curvas derivadas de las líneas de absorción en banda X, entre 0 y 4000 Gauss, a temperatura ambiente, y con una frecuencia de modulación del campo magnético de 100kHz.

Estos espectros corresponden a muestras pulverizadas de la casiterita I, de la que se ha tomado la misma cantidad de muestra, 100 mg, con objeto de que los resultados sean comparativos. De la casiterita II, debido a su tamaño inframilimétrico y, sobre todo, a estar inmersa en masas muy compactas de sericita, no ha sido posible obtener muestra.

Resultados y discusión

Descripción macroscópica y microscópica de la casiterita

La observación macroscópica de más de un centenar de muestras de mano del haz filoniano, tomadas en galerías, calicatas y sondeos, ha permitido distinguir la existencia de dos generaciones de casiterita:

Casiterita I, la más temprana, presenta la morfología característica de la casiterita de alta T^ ($\geq 500^\circ\text{C}$), de acuerdo con las clasificaciones morfogenéticas de Schneider (1937), Ahlfeld (1954), Kukarenko (1961) y Cook (1977), entre otros: cristales bipiramidales, en los que sólo aparece la forma (111). Estos son de color negro, con brillo submetálico, y su tamaño varía desde algunos milímetros a 2 o 3 cm. Se encuentran tanto aislados como formando agregados cristalinicos en las salbandas e interior de los filones, rodeados por apatito, montebrasita, albita y cuarzo; todos ellos, incluida la casiterita, están corroídos por la sericita.

*Y casiterita II, de subidiomórfica a idiomórfica (en cristales bipiramidales, como la casiterita I), de tamaño inframilimétrico,

que se encuentra finamente diseminada en la sericita, tanto dentro de los filones como en el encajante próximo y en el englobado en ellos, ambos sericitizados. A veces, esta casiterita aparece en bandas, definiendo el límite filón-encajante, enmascarado, frecuentemente, por el proceso de sericitización.

En luz transmitida, la casiterita I (Fig.2.A) presenta un parcheado de porciones muy pleocroicas, de marrón a marrón rojizo intenso, junto a otras de tonalidades claras (amarilla, naranja), débilmente pleocroicas, localizadas, sobre todo, en los bordes de los cristales. La zonación, cuando aparece, está poco definida; constituyen una excepción sobrecrecimientos zonados obser-

vados en algunos cristales. Las maclas son raras.

La casiterita II (Fig.2.B) es, en general, de tonalidad homogénea (marrón oscura rojiza), salvo algunos cristales que presentan o bien un núcleo de este color y un borde de tonalidades claras (amarilla, marrón clara) o bien parches de estas tonalidades.

En luz reflejada se observa que la casiterita I contiene numerosas inclusiones de columbo-tantalita (Fig.2.C y D):

—Unas son de tamaño variable, entre 50 y 300 μm , de subidiomórficas a xenomórficas, y están distribuidas al azar; podría tratarse de inclusiones primarias, es decir, columbo-tantalita que ha

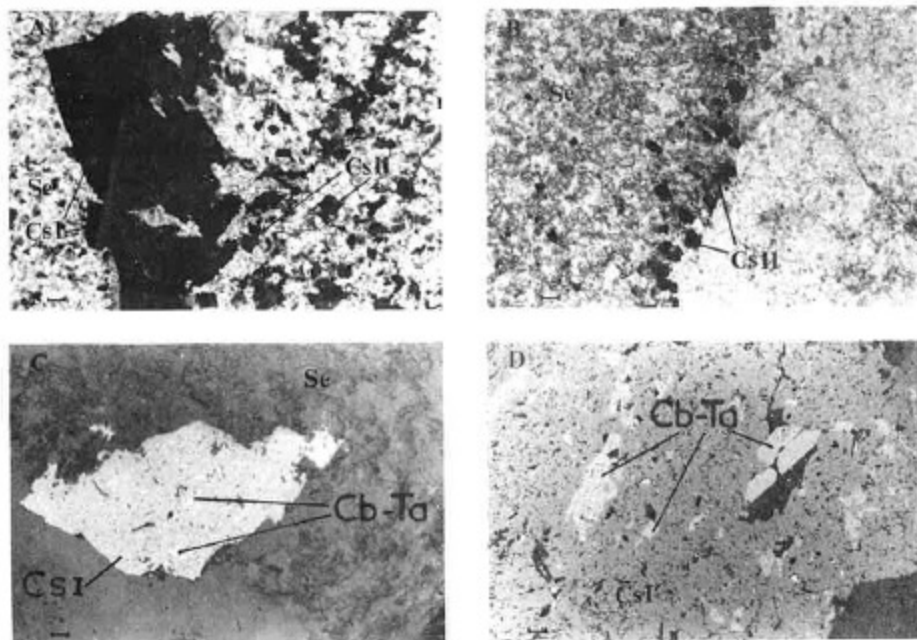


Figura 2. Fotomicrografías en luz transmitida (LT) o reflejada (LR). Escala gráfica (barra negra=100 μm). A) Cristales de casiterita I (CsI) (LT) corroídos por la sericita; en sus proximidades cristales de menor tamaño de casiterita II (CsII). B) Cristales de casiterita II dispuestos en el límite filón-encajante, ambos sericitizados. C) Cristal de casiterita I (LR) corroído por la sericita (Se), con inclusiones de columbo-tantalita (Cb-Ta) orientadas a lo largo de los planos de crecimiento (exsoluciones). D) Cristal de casiterita I (LR) con inclusiones (primarias o exsoluciones?) de columbo-tantalita. Minerales de la misma naturaleza, idiomórficos, enraizados y adosados a la casiterita I.

crystalizado con anterioridad a la casiterita I y que ésta, posteriormente, englobó. No se descarta, por ello, que algunas puedan ser exsoluciones.

—Y otras son de menor tamaño (1-10 μm), de forma tanto irregular como alargada, y se disponen a lo largo de los planos de crecimiento; estos criterios indican que se trata de exsoluciones. La presencia de estas microinclusiones está ligada, a veces, a la decoloración de la casiterita.

Minerales de la serie columbo-tantalita se encuentran, también, en los bordes de la casiterita, enraizados en ella y adosados, así como en las fracturas que la recorren, siendo en estos dos últimos casos idiomórficas. Existe, además, otro tipo de microinclusiones, difíciles de distinguir de la casiterita, menos numerosas que las de columbo-tantalita y de tamaño inframilimétrico (10-100 μm), que se encuentran tanto aisladas, con formas irregulares, como bordeando a la columbo-tantalita; éstas se identificaron como minerales del grupo del pirocloro.

La casiterita II, a diferencia de la casiterita I, suele estar desprovista de microinclusiones, y, si se observan, son, además de muy escasas, muy pequeñas (<10 μm), de ahí que no se hayan podido analizar; por sus propiedades ópticas parecen corresponder a minerales de la serie columbo-tantalita.

Tabla 1. Contenidos mínimos y máximos (% catiónico), media y desviación estándar de los elementos detectados en las dos generaciones de casiterita.

	CASITERITA I				CASITERITA II			
	Mín.	Máx.	\bar{X}	σ	Mín.	Máx.	\bar{X}	σ
W	l.d.	0.20	0.01	0.04	l.d.	0.18	0.05	0.06
Ti	l.d.	2.00	0.36	0.37	l.d.	1.60	0.68	0.52
Ta	l.d.	6.00	1.44	1.33	l.d.	0.88	0.10	0.22
Sn	99.90	83.50	94.12	4.25	99.70	92.95	96.99	1.96
Fe	l.d.	5.26	1.72	1.33	l.d.	1.80	0.63	0.52
Nb	l.d.	6.58	2.28	1.77	l.d.	3.60	1.48	1.07
Mn	l.d.	0.20	0.02	0.04	l.d.	0.10	0.02	0.03
Zr	l.d.	0.20	0.01	0.04	l.d.	0.26	0.03	0.05

Composición química

Casiteritas I y II

Se han efectuado 143 análisis sobre 14 muestras de casiterita I y 28 análisis sobre 3 muestras de casiterita II. La razón tanto del mayor número de análisis como de muestras analizadas de la casiterita I reside en el mayor tamaño de los cristales y en la presencia de parches y zonas de distinta coloración, mejor definidos que en la casiterita II. En la Tabla 1 se indican los contenidos máximos y mínimos de cada uno de los elementos analizados, así como la media y la desviación estándar en ambas casiteritas.

La casiterita I presenta una amplia variación en el contenido de Sn, desde el 99.9% catiónico en las partes más claras (tonalidad amarillenta) hasta el 83.5% catiónico en las más oscuras (marrón-rojizo intenso). Los principales elementos implicados en la disminución del Sn son: Fe, Nb, Ta y Ti, cuyos contenidos oscilan entre el límite de detección y 5.26%, 6.58%, 6% y 2%, respectivamente. Otros elementos, como Mn, W y Zr, están en concentraciones mucho más bajas, inferiores al 0.2% catiónico. Los contenidos en Nb_2O_5 y Ta_2O_5 (% en peso) son los más elevados de los citados hasta ahora en la bibliografía, correspondientes a casiteritas de diseminación en granitos y pegmatíticas (Fig.3).

El análisis químico de parches y zonas de diferentes tonalidades (amarilla, naranja, marrón rojiza clara, marrón rojiza oscura) pone de manifiesto que el contenido en Fe, Nb y Ta se incrementa, de forma notable, de las zonas claras a las oscuras (Fig.4), evidenciando la posible existencia del acoplamiento zonación óptica-zonación química.

La casiterita II muestra, también, una gran variación en el contenido de Sn, desde el 99.7% hasta el 92.95%, menor, sin embargo, que en la casiterita I. La concentración de los elementos anteriormente citados oscila entre el límite de detección y 1.6% de Ti, 1.8% de Fe y 3.6% de Nb. Un elemento que experimenta una importante disminución es el Ta, cuya concentración en la mayor parte de los análisis es inferior al límite de detección, salvo en un grupo de ellos en los que alcanza un máximo del 0.88% catiónico. Elementos como el Mn, Zr y W, al igual que en la casiterita I, se encuentran en trazas, con contenidos inferiores al 0.1%, 0.26% y 0.18%, respectivamente.

El valor de la razón $\text{Ti}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Nb}+\text{Ta})$ en ambas casiteritas (Fig.5 A y B) es, por lo general, inferior a la unidad, al igual que en

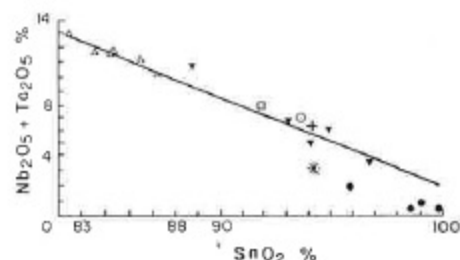


Figura 3. Contenidos máximos de Nb_2O_5 + Ta_2O_5 (% en peso) de la casiterita I del yacimiento de Barquilla (Δ) comparados con los de otras casiteritas pegmatíticas y de diseminación en granitos del mundo: casiterita del granito de Beauvoir (\circ facies B1, \square facies B2 y $+$ facies B3), * casiterita de granito con Nb y Ta (Peng, 1986), ● casiterita de granitos (Izoret et al., 1985; Gjulliani, 1987), ▼ casiterita de pegmatitas (Wise & Cerny, 1984; Cerny et al., 1985b; Ranorosa, 1986).

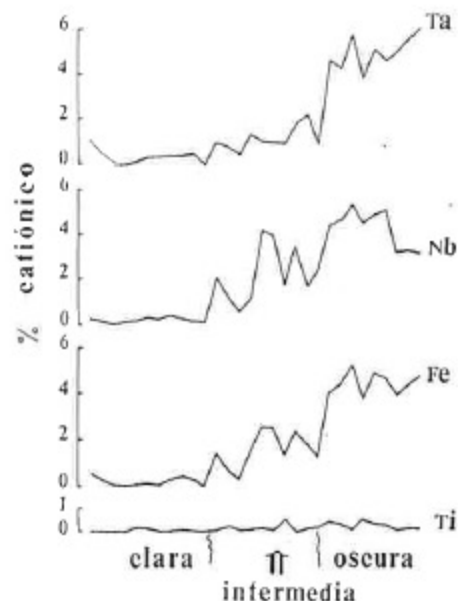


Figura 4. Variación del contenido en Ti, Fe, Nb y Ta con el color en la casiterita I.

otras casiteritas de origen pegmatítico (Stevenson & Taylor, op. cit.; Wang, op. cit.). El valor de esta razón se invierte en algunas casiteritas de origen hidrotermal, caracterizadas por un marcado carácter titanífero (Stevenson & Taylor, op. cit.; Murciego et al., op. cit.; Murciego et al. 1992(a) y (b)).

En el diagrama binario Ta/Nb (Fig.6) se constata el carácter niobífero ($\text{Ta}/\text{Nb} < 1$) de la casiterita II y tanto niobífero como tantalífero de la casiterita I.

Minerales de la serie columbo-tantalita y del grupo del pirocloro

La proyección de los análisis de las microinclusiones de columbo-tantalita (primarias+exsoluciones? y exsoluciones) y de los minerales de la misma naturaleza (Tabla 2) que bordean y rellenan fracturas en la casiterita I en el diagrama $\text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn}-\text{Ta}/\text{Nb}+\text{Ta})$ (Fig.7) muestra que la mayor parte se sitúan en el dominio de las ferrocolumbitas,

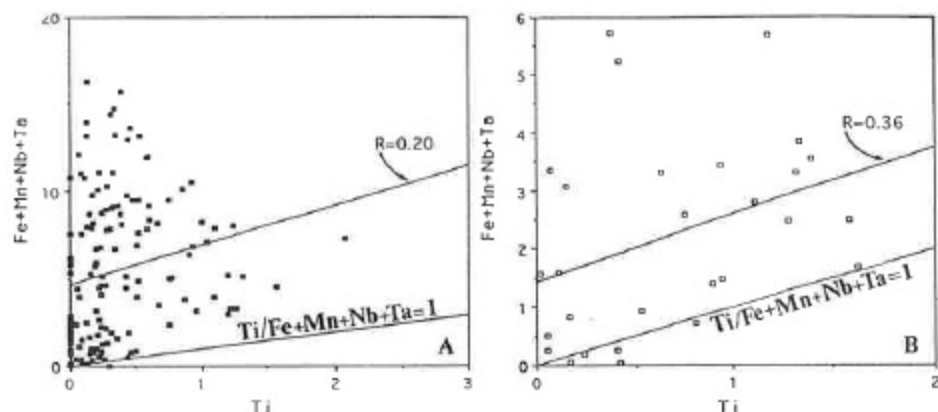


Figura 5. Proyección de los análisis de las casiteritas I (A) y II (B) en el diagrama binario $Ti/\sum Fe, Mn, Nb, Ta$.

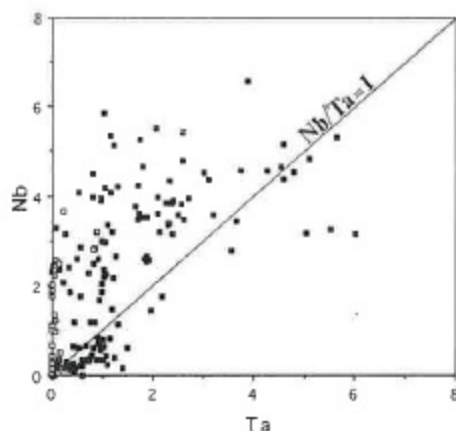


Figura 6. Proyección de los análisis de las casiteritas I y II en el diagrama binario Ta/Nb .

salvo algunos análisis que quedan proyectados en el de las mangano-columbitas. Destacar que los valores más bajos de la razón $Ta/Nb+Ta$ corresponden a las exsoluciones. En estos minerales el Ti, Sn, W y Zr presentan concentraciones variables (ver Tabla 2).

Los análisis de las microinclusiones del grupo del pirocloro, que no se ajustan al

100% por no haber incluido elementos como Pb, Ba, Bi, Na, U, F y OH^- (Tabla 3), se han proyectado en el diagrama ternario $Ti/Nb/Ta$ (Fig.8), observándose que corresponden al subgrupo de la microlita ($A_{(2-m)} B_2O_6 (O, OH, F)_{1-m} \cdot pH_2O$; $A=Na, Ca, K, Sn, Ba, TR, Pb, Bi, U$ y $B=Nb, Ta, Ti$), en el que $Nb + Ta > 2Ti$ y $Ta \geq Nb$.

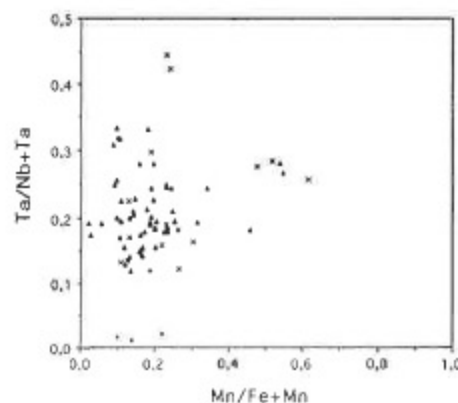


Figura 7. Proyección de los análisis de los minerales de la serie columbo-tantalita (\blacktriangle (primarias+exsoluciones), $+$ exsoluciones y X adosadas a la casiterita y en fracturas) en el diagrama $Mn/(Fe+Mn)-Ta/Nb+Ta$.

Tabla 2. Análisis químicos puntuales (% catiónico) representativos de los minerales de la serie columbo-tantalita que aparecen tanto en el interior de la casiterita I (¿inclusiones primarias + exsoluciones? y exsoluciones) como adosadas a sus bordes o en fracturas.

	W	Ti	Ta	Sn	Fe	Nb	Mn	Zr
	1.25	2.17	1.22	0.37	25.46	62.30	7.13	0.08
	2.51	2.93	0.77	0.27	29.47	60.58	3.27	0.16
	1.75	0.64	0.60	0.15	27.74	64.41	4.40	0.30
	0.61	5.10	6.76	1.06	25.07	55.20	5.73	0.44
EXSOLUCIONES								
Ld.	2.03	8.04	0.32	23.80	56.95	8.57	0.20	
0.11	2.72	11.70	0.72	24.31	52.66	7.60	0.15	
0.01	3.11	12.30	0.65	24.60	51.65	7.38	0.27	
0.05	2.78	11.84	0.56	23.52	52.67	8.43	0.14	
EN FRACTURA								
0.54	5.47	16.17	0.57	12.15	47.32	19.18	0.60	
0.18	5.24	10.37	0.83	21.25	52.48	9.32	0.30	
0.36	3.86	17.58	0.76	16.04	46.33	14.58	0.47	
ADOSADAS A LA CASITERITA								
0.09	1.80	13.10	0.53	28.96	52.10	3.07	0.34	
Ld.	2.50	12.67	0.37	21.70	52.20	9.97	0.55	
Ld.	2.50	18.17	0.46	27.00	46.40	5.03	0.45	
0.02	2.06	12.03	0.62	17.40	53.30	14.30	0.20	
Ld.	2.37	13.70	0.46	23.98	51.08	7.93	0.45	
0.38	2.17	18.17	0.92	14.56	46.79	16.98	Ld.	
0.38	2.40	17.21	0.75	14.38	47.45	17.40	Ld.	
Ld.	3.72	21.30	1.24	25.31	42.83	5.59	Ld.	
0.04	2.42	15.98	0.93	23.40	49.56	7.65	Ld.	
Ld.	10.30	15.09	1.48	26.50	43.80	2.80	Ld.	
0.18	6.84	11.45	1.15	24.24	50.13	6.00	Ld.	
0.27	9.02	10.60	1.22	23.56	48.44	6.86	Ld.	
0.10	9.00	10.56	1.52	23.50	48.08	7.23	Ld.	
0.30	5.53	11.83	0.91	30.18	49.44	1.80	Ld.	
Ld.	8.07	12.61	1.53	26.42	47.03	4.32	Ld.	
Ld.	8.45	12.13	1.68	25.93	47.86	3.93	Ld.	
Ld.	7.21	11.78	1.05	30.37	48.92	0.65	Ld.	
0.13	6.10	10.86	0.59	30.52	50.97	0.82	Ld.	
0.14	2.65	16.09	0.87	20.19	49.47	10.56	Ld.	
INCLUSIONES								

Sustitución del Sn por Ti, Zr, Fe, Mn y Ta en la casiterita

Los diferentes elementos analizados, por sus características cristalógicas afines a las del Sn^{4+} , pueden ser incorporados en la estructura de la casiterita mediante dos tipos de sustituciones: homovalentes y heterovalentes.

Así, sería factible la sustitución homovalente del Sn^{4+} por Ti^{4+} y Zr^{4+} (radios iónicos 0.69, 0.60 y 0.72 Å, respectivamente, según Shannon (1976)).

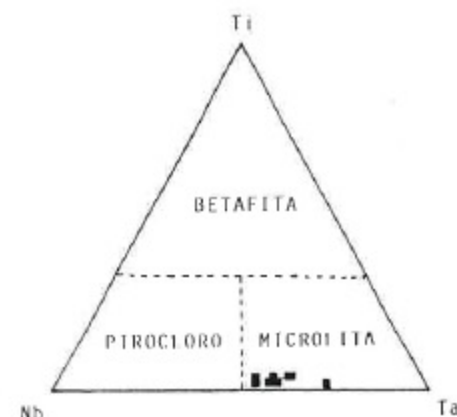


Figura 8. Proyección de los análisis (% atómico) de los minerales del grupo del pirocloro en el diagrama $Ti/Nb/Ta$.

La entrada en la estructura del citado mineral de elementos como Fe, Mn, Nb y Ta, dados sus estados de oxidación, puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos de compensación de cargas. El alto coeficiente de correlación observado entre los pares de elementos (Fe, Mn) y (Nb, Ta) (Fig.9 A y B) ($R = 0.99$ en la casiterita I y $R = 0.94$ en la casiterita II) indica que su incorporación se realizaría, principalmente, de forma acoplada. Por el contrario, el bajo coeficiente de correlación (ver Fig.5 A y B) ($R = 0.20$ y 0.36 en las casiteritas I y II, respectivamente) mostraría que la incorporación de uno y otros es independiente.

En base al valor de la razón $Fe+Mn/Nb+Ta$ (α) se proponen algunos de los posibles acoplamientos entre estos pares de elementos, así como otras sustituciones según las cuales éstos entrarían en la estructura de la casiterita de forma independiente.

En la casiterita I (Fig. 9.A) una gran parte de los análisis están proyectados a lo largo de la línea $\alpha = 1/2$, valor compatible con una sustitución del tipo:



Tabla.3. Análisis químico a la microsonda electrónica (% en peso óxidos) de los minerales del grupo del pirocloro, subgrupo de la microlita, que se encuentran como inclusiones en la casiterita I.

WO ₃	SnO ₂	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	MnO	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Total
0.71	1.60	1.23	49.76	0.02	23.22	0.01	0.09	16.05	92.70
0.08	1.32	0.96	48.28	--	22.67	0.03	0.14	14.87	88.97
--	0.58	0.39	65.36	--	13.10	--	--	14.48	93.92
--	1.88	1.08	56.38	0.01	18.02	0.03	0.07	15.86	93.34
--	1.84	1.14	54.99	--	20.87	0.02	0.09	15.91	94.87
0.11	1.59	1.08	58.22	--	18.13	0.03	0.12	14.89	94.18
0.01	1.99	1.10	55.61	--	20.74	0.03	0.12	15.50	95.10
0.04	0.87	0.81	55.75	--	21.66	0.02	0.01	14.80	93.96
--	2.17	1.03	55.99	--	20.93	0.02	0.13	15.13	95.41

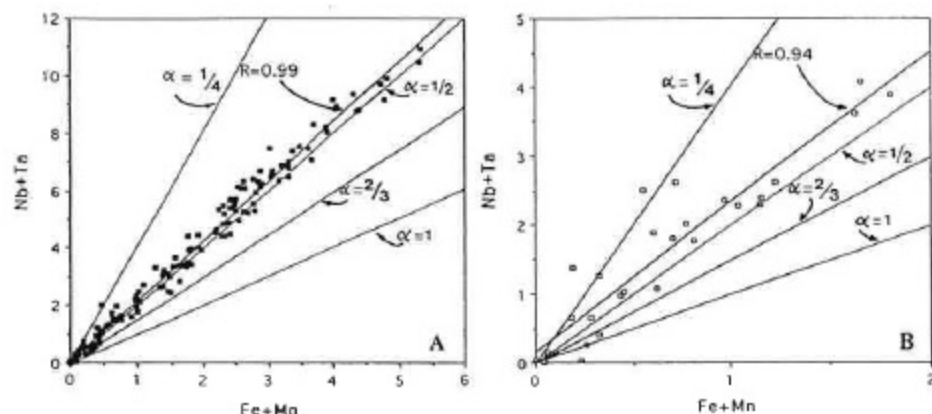
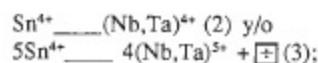


Figura 9. Variación de la razón Fe+Mn/Nb+Ta en las casiteritas I (A) y II (B).

que, de acuerdo con Moller et al., op. cit. representaría la sustitución isomórfica de Sn_2O_3 por $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, compuesto que existe en la naturaleza y se conoce con el nombre de minerales de la serie columbotantalita. Otra parte se sitúa a ambos lados de la línea $\alpha = 1/2$:

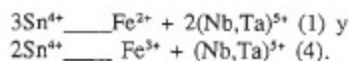
—Unos entre $\alpha = 1/2$ y $\alpha = 1/4$, lo que supone la existencia de un exceso de (Nb,Ta); para ellos se propone la sustitución (1) y la entrada del (Nb,Ta) no compensado por el $(\text{Fe,Mn})^{2+}$ de acuerdo con las sustituciones:



esta última implicaría la existencia de vacan-

tes catiónicas. La ecuación (2) representa un mecanismo de sustitución homovalente, la solución sólida del $(\text{Ta,Nb})\text{O}_2$ en SnO_2 . La presencia de TaO_2 y NbO_2 , con la estructura del rutilo, en la casiterita ya ha sido preconizada por varios autores, entre ellos, Morcau & Tramasure (1965) y Schrocke (1966).

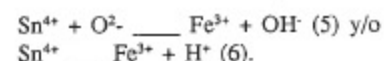
—Y otros entre las líneas $\alpha = 1/2$ y $\alpha = 2/3$, compatibles con la entrada de Fe, tanto divalente como trivalente, de forma acoplada con $(\text{Nb,Ta})^{5+}$, según las sustituciones:



La suma de estos dos mecanismos de

compensación de cargas da como resultante: $5\text{Sn}^{4+} \text{---} \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 3(\text{Nb,Ta})^{5+}$,

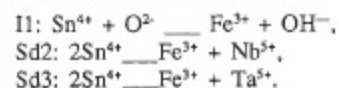
que correspondería al valor de $\alpha = 2/3$ y que implicaría la entrada de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la misma proporción. Que a se aproxime más a $1/2$ que a $2/3$, hecho que sucede en los análisis con los contenidos más elevados en (Fe,Mn) y (Nb,Ta), indicaría que la proporción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aumenta, es decir, que en las zonas más oscuras el Fe está, sobre todo, como Fe^{2+} , tal y como ha sido constatado por otros autores (Grubb & Hannaford, 1966; Ivanov et al., 1979). A medida que los contenidos en Fe, Mn, Nb y Ta disminuyen, el valor de α se aproxima más a $2/3$ y en las zonas más claras, donde el contenido de estos elementos desciende considerablemente, existe una mayor dispersión de los análisis, quedando proyectados algunos de ellos sobre la línea $\alpha=1$, valor compatible con la sustitución $2\text{Sn}^{4+} \text{---} \text{Fe}^{3+} + (\text{Nb,Ta})^{5+}$ (4), y otros en el dominio $\alpha>1$, lo que supondría la existencia de un exceso de Fe sobre (Nb,Ta) que podría ser incorporado en la estructura mediante sustituciones del tipo:



La sustitución (4) describiría el reemplazamiento isomórfico de Sn_2O_4 por $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$, compuesto que en la naturaleza se conoce con el nombre de minerales de la serie ilmenorutilo-estruverita $(\text{Ti,Nb,Ta,Fe}^{3+})\text{O}_2$ (Moller et al., op. cit.), no encontrados como microinclusiones en las casiteritas de Barquilla.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica del Fe^{3+} correspondientes a zonas y parches de tonalidades claras y oscuras de la casiterita I (Fig.10) ponen de manifiesto la presencia de este ión en la estructura del mineral ocupando cinco centros paramagnéticos: cuatro de ellos, SN, I1, Sd1 y Sd2, ya han sido encontrados en muestras de SnO_2 dopado con diferentes elementos, y el quinto, Sd3, sólo se ha observado en los espectros de casiteritas naturales (Ruck et al.,1989).

Cada uno de estos centros se creen debidos a la entrada del Fe^{3+} acoplado a diferentes iones, habiéndose propuesto para ellos los siguientes mecanismos de compensación de cargas (Ruck et al., op. cit.):



Para SN y Sd1 aún no han sido dilucidados.

Estas sustituciones heterovalentes ya se han propuesto anteriormente a partir de la razón Fe+Mn/Nb+Ta.

La comparación de los espectros de la Fig.10 muestra que:

—La intensidad de los centros Sd1 e I1 es mayor en los espectros de las zonas claras, llegando I1 casi a desaparecer en los de las oscuras; esto indicaría que el Fe^{3+} en estas últimas estaría acoplado en muy pequeña proporción a grupos OH^- y en mayor proporción al Nb^{5+} y al Ta^{5+} , como muestra la

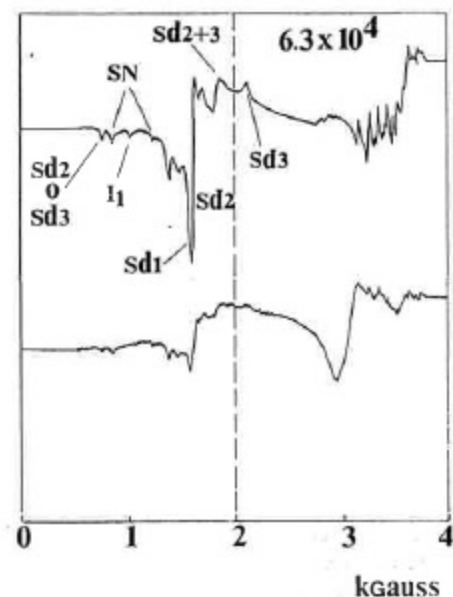


Figura 10. Espectros RPE del Fe^{3+} de zonas claras y oscuras de la casiterita I.

presencia de los centros Sd2 y Sd3; esta deducción es acorde con la obtenida a partir de la interpretación de la razón Fe+Mn/Nb+Ta en ellas.

—La intensidad del espectro de las zonas oscuras es mucho menor que la del correspondiente a las zonas claras, sin embargo, como hemos podido comprobar, son las zonas oscuras las que presentan los contenidos más elevados en Fe, Nb y Ta, lo que corroboraría la conclusión obtenida a partir de la interpretación de los datos analíticos: la mayor parte del Fe en las zonas o parches de tonalidades más oscuras estaría como Fe²⁺, en cambio, en los de tonalidades más claras el valor de la razón Fe³⁺/Fe²⁺ se incrementa.

Fe,Mn,Nb y Ta: ¿en solución sólida o como inclusiones de fases discretas?

Si asumimos que el contenido en elementos como Fe, Mn, Nb y Ta se debe a la contaminación por inclusiones minerales del tipo (Fe, Mn)(Nb,Ta)₂O₆, entonces, es de esperar una correlación a lo largo de la línea $\alpha = 1/2$. Algunos análisis, como hemos visto, están proyectados en esta línea pero otros presentan un exceso de (Nb,Ta) o de (Fe,Mn), con lo que no todo el contenido de éstos estaría controlado por inclusiones; así lo indican, además, los espectros RPE. Moller et al. (op. cit.) señalaron que la sustitución $3\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2(\text{Nb,Ta})^{5+}$ (1) representaría el reemplazamiento isomórfico de Sn₃O₆ por (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆, compuesto que existe en la naturaleza como columbo-tantalita. Desafortunadamente, ni el Fe²⁺ en posiciones octaédricas, que observaron por espectroscopía Mossbauer, ni el valor de α se pueden utilizar para refutar la presencia de columbo-tantalita como inclusiones inframicroscópicas en la casiterita. Sin embargo, la distribución de estos elementos parece ser homogénea, de acuerdo con algunas imágenes X obtenidas, lo que podría estar a favor de un mecanismo de solución sólida más que de una exclusiva presencia de inclusiones sólidas discretas. Wise et al. (1988) ya han mostrado que la sustitución $\text{Fe}^{2+} + 2(\text{Nb,Ta})^{5+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$ exis-

te en la estructura del rutilo y de la columbo-tantalita sintética. El problema del límite de incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita queda aún por resolver. Los datos experimentales de Zhao et al. (1977) muestran una influencia muy neta del descenso de la temperatura sobre los contenidos de Nb y Ta en las casiteritas sintéticas: 0.48% de Ta₂O₅ para las casiteritas obtenidas a 350°C y 5.49% para las conseguidas a 450°C. Maximiyuk & Lebedeva (1968) (in Foord, 1982) consideran que el límite en (Nb₂O₅+Ta₂O₅) susceptible de entrar en la casiterita es del 4.1%, sin embargo, en muchas de ellas este límite es sobrepasado: Cerny et al. (1985) citan una casiterita proveniente de la pegmatita granítica de Peerless (USA) que contiene 12.4% de (Nb,Ta)₂O₅, Wang (1988) encontró contenidos máximos de estos elementos en las casiteritas del granito de Beauvoir (Francia) del orden del 7% y en una de las casiteritas (casiterita I) objeto de estudio el máximo se sitúa en torno al 14%, el más elevado de los hasta ahora citados en la bibliografía.

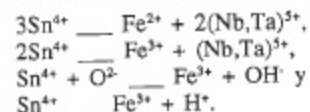
Finalmente, términos como ainalita, casiterita excepcional con casi un 9% en peso de Ta₂O₅ (Quensel, 1941), y estaringita, correspondiente a una solución sólida casiterita (0.75)-tapiolita (0.25) (Burke et al., 1969), son considerados por Cerny & Ercit (1985) confusos, siendo conveniente revisarlos.

Conclusiones

La morfología (cristales bipiramidales) y el color de las dos generaciones de casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca) así como su elevado contenido en Fe, Nb y Ta, sobre todo en la primera generación, implicarían un ambiente de formación de alta temperatura ($\geq 500^\circ\text{C}$).

El mayor tamaño de los cristales y la abundancia de microinclusiones (exsoluciones) en la casiterita I supondrían una velocidad de enfriamiento más lenta en su cristalización que la correspondiente a la casiterita II.

La razón interelemental Fe+Mn/Nb+Ta y la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica del Fe³⁺ indican diferentes estados de oxidación del Fe en la casiterita, implicando la existencia de mecanismos de compensación de cargas tales como:



Aunque en función del valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta y de los espectros RPE del Fe³⁺ se pueden proponer diferentes mecanismos de compensación de cargas para la incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita, no se ha establecido aún el límite de solubilidad de éstos en ella, con lo que no se puede descartar la presencia de fases discretas inframicroscópicas de columbo-tantalita, no visibles a la microsonda, hasta que no se disponga de estudios experimentales que prueben definitivamente la solución sólida Sn₃O₆-(Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆. No obstante, la elevada temperatura de formación de la casiterita, que permitiría una mayor tasa de incorporación de elementos extraños en su estructura y la distribución homogénea de estos elementos, de acuerdo con las imágenes X, abogarían por la posible existencia de tal solución sólida.

Referencias

- Ahlfeld, F. (1954): Los yacimientos minerales de Bolivia. Bilbao. Imprenta Industrial, 227 p.
- Bahezre, C., Capitant, M. & Phan Kieu Duong (1961): Analyse ponctuelle d'une cassitérite zonée. *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **84**, 321-322.
- Calas, G. & Cottrant, J.F. (1982): Cristallochimie du fer dans les cassitérites bretonnes. *Bull. Minéral.*, **105**, 598-605.
- Cerny, P., Roberts, W.L., Ercit, T.S. & Chapman, R. (1985): Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington County, South Dakota. *Amer. Mineral.*, **70**,

1044-1049.

- Cerny, P. & Ercit, T.S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-elements granitic pegmatites. *Bull. Minéral.*, **108**, 499-532.
- Cook, R.B. (1977): Morphology and occurrence of Bolivian cassiterite. *The Mineralogical Record*, **Jan-Fe**, 52-57.
- Corretgé, L.G. & López Plaza, M. (1976): Geología del área granítica y metamórfica al oeste de Ciudad Rodrigo (Salamanca): I. El Complejo Esquisto-Grauváquico: Su estratigrafía, metamorfismo y deformación. *Stvd. Geol.*, **11**, 121-149.
- _____ & _____ (1977): Geología del área granítica y metamórfica al oeste de Ciudad Rodrigo (Salamanca): II. Las rocas graníticas. *Stvd. Geol.*, **12**, 47-73.
- Foord, E.E. (1982): Minerals of Sn, Ti, Nb and Ta in granitic pegmatites. In *Mineral. Assoc. Canadá. Short Course Handbook*, **8**, 187-238.
- Grubb, P.L.C. & Hannaford, P. (1966): Magnetism in cassiterite. Its source and paragenetic significance as exemplified by prominent Malayan tin deposit. *Min. Depos.*, **2**, 148-172.
- Hall, M.M. & Ribbe, P.H. (1971): An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. *Am. Mineral.*, **56**, 31-46.
- Giuliani, G. (1987): La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaer, Maroc Central): composition chimique et phases fluides associées. *Min. Depos.*, **22**, 251-253.
- Ivanov, O.P., Vorob'yev, Yu.K., Yefremenko, L.Ya, Suknev, U.S. & Shcherbakova, M.Ya. (1979): Variation in composition and properties of a natural cassiterite crystal during growth. *Geochemistry. Doklady Akad. Nauk., SSSR*, **251**, 153-159.
- Izoret, L., Marnier, G. & Dusausoy, Y. (1985): Caractérisation cristallographique de la cassitérite de Galice, Espagne. *Can. Mineral.*, **23**, 221-231.

- Kukarenko, A.A. (1961): Minéralogie des gisements alluvionaires. 2T. Gosgeoltekhizdat, Moscou. Traductions BRGM, nº 4453 y 5149.
- Maximiyuk, I.Ye. & Lebedeva, S.I. (1968): A study of the physical properties of cassiterites to elucidate the forms taken by tantalum and niobium in them. In physical properties of rare metal minerals and methods of examining them. Izd-vo Nauka, Moscow, 31-43.
- Moller, P., Dulski, P., Szacki, W., Malow, G. & Riedel, E. (1988): Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1497-1503.
- Moore, F. & Howie, R.A. (1979): Geochemistry of some cornubian cassiterites. *Mineral. Depos.*, **14**, 103-107.
- Moreau, J. & Tramasure, G. (1965): Contribution à l'étude des séries columbite-tantalite et tapiolite-mossite. *Amer. Soc. Geol. Belg.*, **88B**, 303-392.
- Murciego, A., García Sánchez, A. & Martín Pozas, J.M. (1987): Microinclusiones en casiteritas en distintos tipos de yacimientos del centro-oeste de España. *Cuad. Lab. Laxe*, **12**, 273-287.
- Murciego, A. (1990): Estudio mineralógico y cristalológico de la casiterita. Relación con su génesis. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, 613 p.
- Murciego, A., Martín Pozas, J.M. & García Sánchez, A. (1992a): Etude minéralogique et cristalochimique comparée des cassiterites pegmatitiques et filonienne du gisement "El Cubito" (Salamanca, Espagne). *14e Réunion des Sciences de la Terre*. Toulouse, 11.
- Murciego, A.; Martín Pozas, J.M.; García Sánchez, A. & Gonzalo Corral, F.J. (1992b): Estudio mineralógico y cristalológico de la casiterita del yacimiento de Lumbrales (Salamanca, España). *Actas de las Sesiones Científicas del III Congreso Geológico de España. XII Reunión de la SEM*, **3**, 228-232.
- Murciego, A.; Pascua, I.; Pellitero, E.; Babkine, J.; Dusrusoy, Y. y Gonzalo, F. (1992): Estudio mineralógico y químico de la asociación de mefuros del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España). *Actas III Congreso Geológico de España. XII Reunión de la SEM*, tomo 3, 238-242.
- Peng, M.S. (1986): Study of vibrational spectroscopy and genesis of cassiterite. *Spectr. Ana.*, **6**, 3, 10-17.
- Ranorosoa, N. (1986): Etude minéralogique et microthermométrie des pegmatites du champ de la Sahatany (Madagascar). Thèse Doct., UPS, Toulouse, 222 p.
- Ruck, R., Dusausoy, Y., Nguyen Trung, C., Gaité, J.M. & Murciego (1989): Powder EPR study of natural cassiterites and synthetic SnO₂ doped with Fe, Ti, Na and Nb. *Eur. Journ. Mineral.*, **1**, 343-352.
- Schneider, Yu.A. (1937): Morphological and genetic scheme of the habits of cassiterite. *Problems of Soviet Geology*, **7**, 187-199.
- Schrocke, A. (1966): Über Festkörpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolitgruppe, sowie der Columbit-Tapiolitgruppe mit YTi(Nb,Ta)O₆, Euxenit, und mit FeNbO₄. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, **106**, 1-54.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-767.
- Stevenson, B.G. & Taylor, R.G. (1973): Trace element content of some cassiterites from Eastern Australia. *Proc. R. Soc. Queensland*, **84(3)**, 43-54.
- Taylor, R.G. (1979): *Geology of tin deposits*. Elsevier Scientific Publishing Company, 544 p.
- Voronina, L.B., Gaydukova, V.S., Dobrovolskaya, N.V. & Korovushkin, V.V. (1979): Forms of occurrence of iron in cassiterite. *Geochem. Intern.*, **15**, 5, 128-143.
- Wang, R.C., Fontan, F. & Monchoux, P. (1987): Interrelations et évolution comparée de la cassitérite et des niobotantalates dans les différents faciès du granite de Beauvoir (Massif d'Echassières). *Géologie de la France*, **2-3**, 237-245.
- _____ (1988): Etude minéralogique et cristalochimique de cassitérite, niobotantalates et minéraux disséminés du granite de Beauvoir (Allier): Implications métallogéniques. Thèse Univ. P. Sabatier, Toulouse (France), 204 p.
- Wise, M.A. & Cerny, P. (1984): First U.S. occurrence of wadginite from Powhatan country, Virginia. *Amer. Mineral.*, **69**, 807-809.
- Wise, M.A., Leroux, M., Cerny, P. & Turnock, A.C. (1988): The FeNb₂O₆-TiO₂ and Fe-FeTa₂O₆-TiO₂ systems: phase relationships at 1 atm. pressure. Joint Annual Meeting GAC, MAC, CSPG (Canada), A136.
- Zhao, B., Li, W.X. & Cai, Y.J. (1977): Conditions of formation of wolframite, cassiterite, columbite, microlite and tapiolite and experimental studies on the variation of Nb and Ta in wolframite and cassiterite. *Geochimica*, **2**, 123-135.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991
 Aceptado: Junio 1992