



Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN EXPLORACIÓN
DE HIDROCARBUROS Y RECURSOS
MINERALES**

Curso 2024-2025

**Caracterización de metales críticos (Ti-Nb-Ta) en
mineralizaciones pegmatíticas y filonianas en el
distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca)**

**Characterization of critical metals (Ti-Nb-Ta) in
pegmatitic and vein mineralizations in the Morille-
Martinamor mining district (Salamanca)**

HÉCTOR SANZ GARCÍA

TUTOR/ES DEL TRABAJO: - Lorena Ortega Menor
 - Elena Crespo Feo



Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN EXPLORACIÓN
DE HIDROCARBUROS Y RECURSOS
MINERALES**

Curso 2024-2025

**Caracterización de metales críticos (Ti-Nb-Ta) en
mineralizaciones pegmatíticas y filonianas en el
distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca)**

**Characterization of critical metals (Ti-Nb-Ta) in
pegmatitic and vein mineralizations in the Morille-
Martinamor mining district (Salamanca)**

HÉCTOR SANZ GARCÍA

TUTOR/ES DEL TRABAJO: - Lorena Ortega Menor - Elena Crespo Feo

Fdo.:

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

Héctor Sanz García con NIF 70262843M, estudiante de Máster de Exploración de Hidrocarburos y Recursos Minerales en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2024-2025, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado “Caracterización de metales críticos (Ti-Nb-Ta) en mineralizaciones pegmatíticas y filonianas en el distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca)” y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo/s tutor/es es/son: Lorena Ortega Menor y Elena Crespo Feo.

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 14 de Enero de 2025

Fdo.:

Agradecimientos

Quiero dedicar este trabajo a mis abuelos porque, aunque ni se acuerden ya de que esto existe, se lo merecen todo, y aunque pobre, es el primero de muchos logros en los que me podré acordar de ellos.

Me gustaría agradecer, antes que nada, a Daniel Bermejo, por guiarme durante todo este proceso, desde el principio hasta el final, preocupándose de que aprenda cosas y de que las entienda, acompañándome a realizar las técnicas y revisándome el texto para reorganizar las lluvias de ideas que, en ocasiones, plasmo alocadamente sobre el papel. De verdad, muchas gracias por aguantarme estos meses, sé que soy muy cansino a veces.

Por supuesto quiero agradecer a mis tutoras, Lorena Ortega y Elena Crespo. A Lorena por las duras e importantes correcciones, pasando la guadaña para recortar toda la paja y poniendo buenos cimientos para estabilizarlo todo, que me han ayudado a comprender mejor como enfocar y estructurar este tipo de textos, y por aguantar todas mis dudas y preguntas pegadas en incontables post-its amarillos. Y a Elena por tenerme en cuenta desde un principio e introducirme en este proyecto cuando acudí buscando un tema de trabajo, y por estas últimas correcciones en las que he visto que hasta los más pequeños detalles de última hora pueden ser muy relevantes.

Quiero agradecer a mi familia, a mis padres, por todo el apoyo que me dan, aun no sabiendo muy bien de lo que trata esto. Por el apoyo que me llevan dando toda la vida, porque aquí, con este trabajo, acaba mi ciclo de formación como estudiante, una formación que comenzó hace 21 años y que ha sido siempre posible gracias a ellos y al apoyo que me han dado cuando he tenido que elegir que camino seguir, un camino que al final me ha llevado a hacer lo que más me gusta.

Gracias a todos mis compañeros y amigos que he hecho en esta facultad y en este máster, porque cada absurda discusión geológica, cada día de campo y cada cerveza (tras otra) que nos hemos tomado han sido clave en este camino que me ha llevado hasta aquí.

Y por último, me gustaría agradecer a la persona que me acompaña siempre, en todo momento, la persona con la que comparto todos mis días, todas mis alegrías y mis penas, todos mis triunfos y derrotas, y esto sin duda es un triunfo que quiero compartir con ella. Gracias por estar siempre ahí, por preocuparte tanto por mi y querer ayudarme siempre aunque que no te deje, porque incluso la gente cerrada y hermética necesitamos saber que hay alguien dispuesto a dar el hombro o hincar rodilla por ti si es necesario, sin saber cuál es el motivo. Gracias de corazón por el amor que me das y la calma que me transmites, porque son la clave de mis triunfos, y todos los logros son mejores si los puedo compartir contigo.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	7
2.- OBJETIVOS	8
3.- ANTECEDENTES	9
3.1 Sistemas minerales de Sn-W (\pm Nb-Ta)	9
3.1.1 Tipos de mineralizaciones	9
3.1.2 Minerales que albergan los metales críticos	11
3.2 Mineralizaciones de Sn-W \pm Nb-Ta en el Macizo Ibérico	12
4.- MARCO GEOLÓGICO	15
5.- METODOLOGIA	18
5.1 Microscopía óptica	18
5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
5.3 Catodoluminiscencia	19
5.4 Microsonda (EPMA)	20
5.5 Procesado de datos	21
6.- RESULTADOS	22
6.1 Descripción petrográfica de los cuerpos mineralizados	22
6.2 Mineralogía de menas	26
6.3 Química mineral	31
7.- DISCUSIÓN	39
7.1 Minerales que concentran Nb y Ta	39
7.2 Comparación de contenidos de Nb y Ta	40
7.3 Distribución de Nb y Ta en el domo metamórfico	41
7.4 Criterios de exploración	44
8.- CONCLUSIONES	46
9.- BIBLIOGRAFÍA	47

Resumen

Este estudio presenta un análisis detallado de las fases de Ti-Nb-Ta en las minas de Arroyo del Prado y Mimosa, ubicadas en el distrito minero de Morille-Martinamor, Salamanca. A través de un estudio químico y mineralógico, se identificaron los principales minerales que concentran cantidades considerables de Nb y Ta, que son rutilo y columbita, con diferencias notables en su distribución y concentración entre las dos minas. Estas fases minerales aparecen generalmente en forma de inclusiones en casiterita y se ha observado que su formación está asociada a procesos de disolución-recristalización de la casiterita, lo que sugiere un aporte hidrotermal posterior, de un fluido enriquecido en Nb, Ta y Ti.

Los cristales de rutilo presentan concentraciones significativas de Nb y Ta, destacándose especialmente en las muestras de Arroyo del Prado, donde el rutilo de la pegmatita mostró hasta un 27% de Nb₂O₅. En cuanto a las columbitas, las concentraciones de Nb fueron particularmente altas en las muestras de la mina Mimosa, con un contenido de Nb₂O₅ de hasta un 75%, donde también, la cantidad y el tamaño de las inclusiones de esta fase mineral es bastante mayor.

Además, se compararon los datos químicos de estos rutilos y columbitas con los de estudios previos realizados en otras partes del domo metamórfico en el que se engloba el distrito minero de Morille-Martinamor. La distribución de Nb y Ta en estos minerales a lo largo del domo refuerza el modelo previo sobre su patrón de distribución en los diferentes niveles estructurales, mostrando un aumento de Nb en las zonas someras y un enriquecimiento de Ta en las más profundas.

En términos de exploración, los resultados sugieren que las mineralizaciones pegmatíticas son los objetivos más viables para la extracción de Nb y Ta frente a las filonianas, haciendo énfasis en la columbita como el mineral con mayor potencial exploratorio. Estos hallazgos ofrecen criterios valiosos para la planificación de campañas de exploración y extracción de estos metales críticos en la región de cara al futuro.

1.- INTRODUCCIÓN

El NW de España ha sido históricamente un foco importante desde el punto de vista minero para la extracción de recursos, principalmente estaño (Sn) y wolframio (W). La riqueza minera de la región se refleja a lo largo de la historia, desde evidencias de minería romana con la extracción de oro, estaño y plomo, a su auge durante la primera mitad del siglo XX, dónde la minería en la región jugó un papel fundamental en el suministro de W y Sn durante la Segunda Guerra Mundial (Tornos & Gumiel, 1992; Caruana & González, 2014).

En los últimos años la minería del W se ha reactivado en la zona al aumentar la demanda de este elemento como consecuencia de ser considerado un metal crítico por la Unión Europea. Se denominan metales críticos aquellos elementos que son esenciales para el crecimiento económico de los países y cuyo suministro puede estar sometido en muchos casos a restricciones geopolíticas y comerciales (European Commission, 2017). Por otro lado, la minería del Sn ha perdido mucho protagonismo, aunque todavía existen recursos potenciales de este elemento que algunas empresas y particulares confían que podrán ser explotados en un futuro (Barrios *et al.*, 2020).

Un factor importante a considerar es que los depósitos de Sn suelen ir acompañados de otros metales como niobio (Nb), tántalo (Ta), litio (Li), titanio (Ti) o tierras raras (REE), también considerados como críticos para la Unión Europea y cada vez más indispensables.

La Unión Europea aspira a reducir drásticamente las emisiones de carbono y lograr una economía neutra en carbono para 2050. En este marco los metales críticos juegan un papel fundamental, al ser insustituibles en tecnologías clave para la transición energética, como turbinas eólicas, paneles solares, baterías avanzadas y vehículos eléctricos. La exploración y producción de estos metales en Europa de forma sostenible y responsable contribuye a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), promoviendo la economía circular y minimizando la dependencia de fuentes externas. Por tanto, la exploración y optimización de recursos de metales críticos como Nb, Ta, Sn, W o Ti en territorio europeo es prioritario para garantizar una transición energética de manera segura y sostenible.

Este trabajo se centra en el estudio mineralógico de dos antiguas explotaciones mineras de Sn (mina Arroyo del Prado y mina Mimosa) en el distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca), con el fin de evaluar su contenido en Ti, Nb y Ta.

2.- OBJETIVOS

El objetivo principal es evaluar la presencia de los metales críticos Ti, Nb y Ta en las minas de Sn de Arroyo del Prado y Mimosa del distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca).

Los objetivos específicos son:

1) Identificar los minerales de mena de Ti y Nb-Ta presentes en pegmatitas y vetas de cuarzo en las minas de Arroyo del Prado y Mimosa.

2) Determinar las características texturales, composicionales y químicas de los minerales de mena de Ti y Nb-Ta en los dos tipos de mineralización (pegmatitas y vetas de cuarzo).

3) Evaluar las concentraciones de Nb y Ta en las diferentes fases minerales (casiterita, rutilo y columbita-tantalita) para determinar su potencial económico en futuras explotaciones.

4) Integrar los datos obtenidos en el mapa de distribución de Nb y Ta en los distintos niveles estructurales del domo extensional de Martinamor.

3.- ANTECEDENTES

3.1 Sistemas minerales de Sn-W (\pm Nb-Ta)

Los yacimientos de Sn-W son importantes depósitos minerales que, junto con las pegmatitas LCT (Li-Cs-Ta), pueden definir grandes cinturones metalogénicos que pueden llegar a tener miles de kilómetros (Romer & Kroner, 2016). El cinturón orogénico Varisco europeo alberga a su vez un importante cinturón metalogénico de Sn-W, al que pertenece el distrito minero de Morille-Martinamor.

Estos yacimientos se forman mayoritariamente en contextos orogénicos post-colisionales y están asociados con granitos y pegmatitas que se originan a partir de la fusión parcial de metasedimentos pelíticos (granitos tipo S). Se trata de fundidos silicatados peraluminicos muy evolucionados que concentran elementos incompatibles y fases volátiles en las últimas etapas de cristalización magmática (Lehman, 1990). Los procesos de evolución del magma y cristalización fraccionada junto con la acción de fluidos hidrotermales que transportan y concentran los elementos, generan el ambiente favorable para la formación de depósitos minerales.

Según Romer & Kroner (2016), el tipo y distribución de los yacimientos en el Cinturón Varisco europeo es el resultado de tres procesos independientes, aplicables a otros yacimientos de este tipo: áreas fuente enriquecidas en metales (protolitos enriquecidos), acumulación sedimentaria y tectónica de los protolitos (metasedimentos), y aporte del calor suficiente, en zonas internas del orógeno, para fundir los protolitos y liberar los metales a los magmas. Al final, es la coincidencia espacial de estos procesos lo que hace que un área tenga potencial para albergar depósitos de Sn-W.

3.1.1 Tipos de mineralizaciones

En los depósitos de Sn-W las mineralizaciones se pueden presentar de forma diseminada en el granito, en skarns, en vetas de cuarzo, en zonas de alteración hidrotermal de tipo greisen que se desarrollan en las cúpulas graníticas y en las salbandas de las vetas, y en pegmatitas (Lehman, 2021; Gardiner *et al.*, 2024). En ocasiones estos depósitos pueden ser polimetálicos, presentando sulfuros como piritita o arsenopiritita (Gardiner *et al.*, 2024).

Las mineralizaciones de tipo skarn se forman en el contacto de rocas carbonáticas con la intrusión granítica rica en metales. Los fluidos calientes procedentes del magma interactúan con las rocas alterándolas y precipitando los minerales.

Las vetas de cuarzo se forman por la circulación y enfriamiento, a través de fracturas, de fluidos ricos en sílice provenientes del magma, los cuales pueden a su vez transportar y

precipitar metales como el estaño o el wolframio. Es frecuente encontrar que los minerales metálicos se concentran en la alteración de tipo greisen que se genera en la salbanda de las vetas, aunque la mineralización puede aparecer también en el cuarzo de la veta.

Las zonas de greisen son, por lo general, muy favorables para albergar mineralizaciones. Esta alteración hidrotermal se caracteriza por una textura granoblástica donde predomina la moscovita y el cuarzo. Con el paso de los fluidos a través de las fracturas y su interacción con el granito encajante, se produce el reemplazamiento de los minerales de la roca por cuarzo y moscovita, lo que genera unas condiciones favorables para la precipitación de los metales a partir los fluidos enriquecidos.

Las pegmatitas son rocas ígneas de composición granítica y, generalmente, grano grueso. Se trata de cuerpos intrusivos que aparecen en forma de diques, generalmente formando enjambres que pueden abarcar cientos de kilómetros de extensión. Son rocas enriquecidas en elementos incompatibles, y aunque generalmente no suelen formar yacimientos, en caso de hacerlo, pueden albergar mineralizaciones importantes de elementos de gran interés económico. También suponen una fuente importante de minerales industriales por su alta pureza, como cuarzo y feldespato, y fuente también de gemas, como topacio, turmalina o berilo y todas sus variedades de gema, como aguamarina o esmeralda (London, 2008).

Son varios los mecanismos que llevan a la cristalización de elementos incompatibles a partir de fundidos pegmatíticos. Por un lado, los elementos pueden concentrarse y cristalizar directamente a partir del fundido magmático altamente fraccionado, donde es clave la presencia de elementos volátiles (H, B, F y P) que disminuyen la temperatura del *solidus* y la viscosidad del fundido, haciendo que aumente la solubilidad de los metales. Por otro lado, la exsolución de una fase hidrotermal en las últimas etapas de cristalización (London & Morgan, 2012) donde el agua y otros volátiles transportan y concentran los elementos. Por lo general se forman en una compleja historia de cristalización en varias etapas, involucrando tanto procesos magmáticos como hidrotermales (Stilling *et al.*, 2006; Shaw *et al.*, 2022). Las fases mineralizantes más enriquecidas en elementos, como Nb, Ta y Sn, se dan al alcanzar la transición magmático-hidrotermal (Shaw *et al.*, 2022). Los estudios realizados por Morgan & London (1999), proponen que algunos cuerpos pegmatíticos pueden cristalizar en cuestión de días o semanas.

Las pegmatitas que se encuentran en el Cinturón Varisco europeo son principalmente pegmatitas de tipo LCT (Li-Cs-Ta), las cuales derivan de fundidos graníticos que se forman por fusión de corteza sedimentaria (tipo-S), y por tanto pueden estar asociadas con los

yacimientos de Sn-W (Cerný & Ercit, 2005; Cerný *et al.*, 2012). Estas pegmatitas tienen potencial para ser fuente de Li, Cs y óxidos de Nb-Ta, pudiendo ser berilo, columbita, tantalita y casiterita componentes significativos (Sweetapple *et al.*, 2019).

3.1.2 Minerales que albergan los metales críticos

Los minerales de mena en yacimientos de Sn-(W)±Nb-Ta que albergan metales críticos son, principalmente, casiterita, rutilo y columbita-tantalita.

Casiterita (Sn)

La casiterita (SnO_2) es la principal mena de estaño (Sn). Comúnmente aparece vinculada a depósitos magmático-hidrotermales, donde en etapas iniciales cristaliza como un mineral magmático. No obstante, es más común que el Sn se movilice y sea transportado por fluidos acuosos magmáticos que precipitan casiterita hidrotermal. Al ser un mineral muy resistente a la meteorización y al transporte en suspensión, también existen yacimientos secundarios de tipo aluvial de este mineral (Angadi *et al.*, 2015).

El Sn es un metal crítico indispensable en aplicaciones industriales y tecnológicas; fabricación de aleaciones (bronce), soldaduras para electrónica, recubrimientos metálicos contra la corrosión, fabricación de paneles solares y baterías recargables (Angadi *et al.*, 2015).

Rutilo (Ti)

El rutilo (TiO_2) es, junto con la ilmenita (FeTiO_3) y la titanita (CaTiSiO_5), una de las principales menas de titanio (Ti). Se trata de un mineral accesorio presente en muchas rocas ígneas y metamórficas, y aunque puede formar concentraciones importantes en carbonatitas y pegmatitas, las principales fuentes de Ti son los depósitos sedimentarios de tipo placer enriquecidos en ilmenita y rutilo (Meinhold, 2010).

Además el rutilo puede incorporar grandes cantidades de Nb (hasta un 37% peso Nb_2O_5 en solución sólida), Ta y otros elementos incompatibles de alta intensidad de campo (HFSE) (Roth & Coughanour, 1955; Meinhold, 2010). Esto hace que se pueda establecer una división entre rutilo niobiano cuando el ratio Nb/Ta > 1, y rutilo tantalio cuando el ratio Nb/Ta < 1 (Meinhold, 2010), pudiendo además exsolver fases de Nb y Ta y descomponerse en minerales secundarios (Cerný, 1999; Meinhold, 2010).

El titanio se utiliza en una infinidad de procesos industriales y tecnológicos gracias a su alta resistencia, ligereza y resistencia a la corrosión; en la industria aeroespacial para la fabricación de aeronaves, en la industria médica, en la industria energética para la fabricación de turbinas eólicas o en reactores nucleares, para la fabricación de componentes electrónicos, etc. Además, el rutilo es uno de los minerales utilizados para la elaboración de pigmento

blanco de dióxido de titanio, utilizado para la fabricación de pintura, papel, pastas de dientes o como absorbente de rayos UV en cremas solares (Meinhold, 2010). Tanto la anatasa como, en menor medida, el rutilo, se utilizan en procesos de fotocatalisis; para la obtención de H₂ mediante la hidrólisis del agua o para la descomposición de contaminantes en el agua (Fujishima & Honda, 1972; Chuan *et al.*, 2008).

Su amplia distribución permite que el rutilo también se utilice en la exploración de otros recursos minerales. Los contenidos anómalos en elementos traza del rutilo en determinados depósitos se utilizan como guías de exploración para mineralizaciones metálicas, como por ejemplo en la exploración de kimberlitas, de pórfidos de cobre o de depósitos de Sn (Scott, 1988).

Columbita – Tantalita (Nb – Ta)

La columbita ((Fe, Mn) Nb₂O₆) y la tantalita ((Fe, Mn) Ta₂O₆), son las menas principales de Nb y Ta respectivamente y forman una serie mineral isomorfa, columbita – tantalita, que coloquialmente se conoce como coltán. Además, en función de si el metal dominante es Fe o Mn, se pueden clasificar como ferrocolumbita (FeNb₂O₆) o manganocolumbita (MnNb₂O₆), y ferrotantalita (FeTa₂O₆) o manganotantalita (MnTa₂O₆) (Sosa *et al.*, 2002).

Los principales depósitos de columbita-tantalita son de origen primario, y están relacionados con granitos peraluminicos y pegmatitas, y en menor medida, con depósitos de Sn en granitos calcoalcalinos de tipo S. Los depósitos sedimentarios de tipo placer y otros depósitos secundarios también son importantes en la obtención de estos minerales al focalizar las concentraciones y reducir los costes de extracción (Sosa *et al.*, 2002).

Debido a su resistencia a la corrosión, y su alta conductividad y dureza, el Nb y el Ta son utilizados en infinidad de sectores y en la fabricación de productos industriales. Se utilizan en la industria aeroespacial y automovilística, en la fabricación de proyectiles y material militar, para fabricar superaleaciones de acero de alta resistencia o hilos superconductores de baja temperatura; elementos clave en la industria electrónica para la fabricación de dispositivos móviles, baterías o microprocesadores. El tántalo, al ser biocompatible, es utilizado en la industria médica para la fabricación de material quirúrgico, implantes y prótesis (Rajak *et al.*, 2022; Ajhuacho & Velasco 2002).

3.2 Mineralizaciones de Sn-W ±Nb-Ta en el Macizo Ibérico

El Macizo Ibérico representa una de las cuatro provincias (Macizo Central Francés, Macizo Armoricano, Macizo Ibérico y Macizo Bohemio) en las que se divide el orógeno Varisco europeo, y está compuesto por rocas que se formaron durante la Orogenia Varisca (350-285

Ma) (Quesada & Oliveira, 2019). Se trata de un gran orógeno que se formó como consecuencia de la colisión entre Laurussia y Gondwana entre el Devónico Inferior y el Carbonífero Superior, dando lugar al supercontinente Pangea.

Según Roda-Robles *et al.* (2018), en el Macizo Ibérico se identifica una gran variedad de series graníticas, las cuales se han clasificado en cinco tipos según su composición y origen (Fig. 1): leucogranitos peraluminicos de dos micas (S1), granitos ricos en fósforo y altamente peraluminicos (S2), granitos moderadamente peraluminicos (S3) y los granitos moderada a escasamente peraluminicos (S4), además de una serie de granitos de tipo I escasamente peraluminicos.

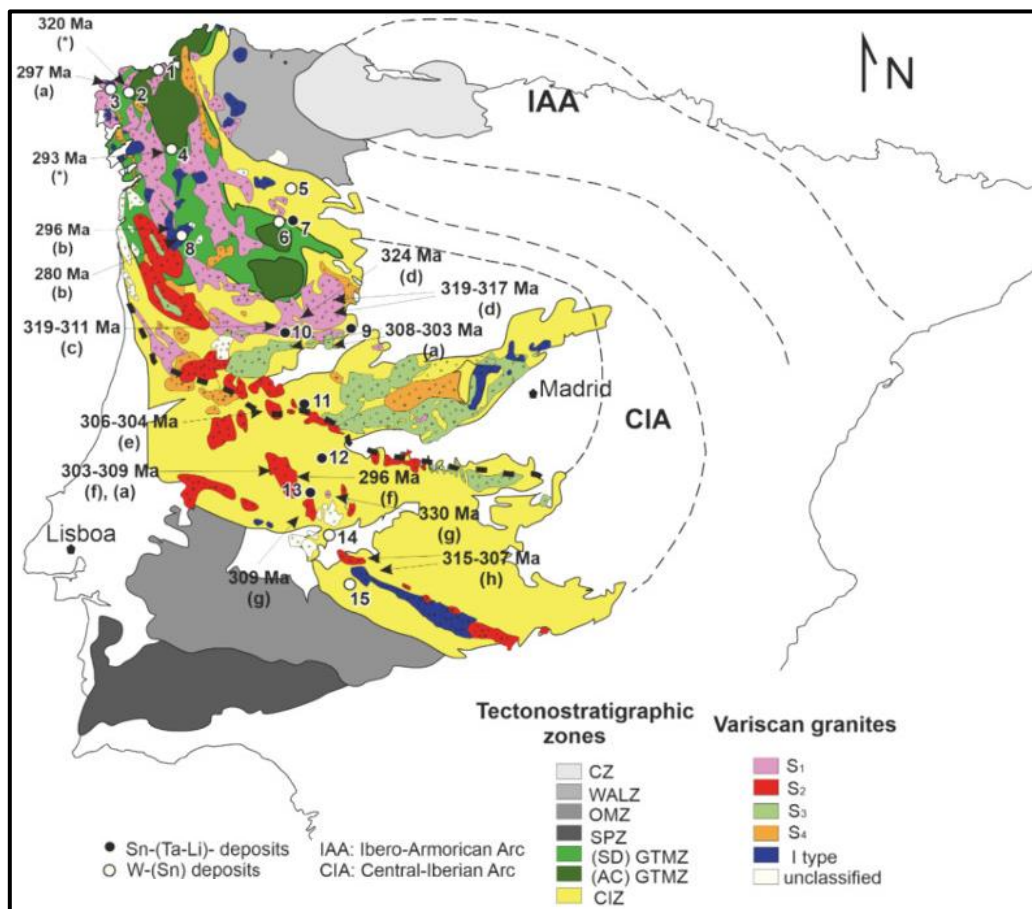


Fig 1: Mapa geológico simplificado del NW de la Península Ibérica mostrando las zonas tectonoestratigráficas del Macizo Varisco Ibérico, modificado de Martínez Catalán (2011). La clasificación en suites de los granitos fue modificada por Roda-Robles *et al.*, (2018).

En el Macizo Ibérico las mineralizaciones de Sn-W se dividen en dos grupos principales, en función del metal dominante: los depósitos de Sn-(Ta-Li) y los de W-(Sn) (Fig. 1). Ambos grupos están asociados espacialmente con granitos de tipo S peraluminicos del Carbonífero, aunque los depósitos de W-(Sn) también se vinculan con granitos de tipo I más jóvenes, y se relacionan genéticamente con las cúpulas graníticas con un importante control estructural (Borrajo *et al.*, 2024). Los depósitos de Sn-(Ta-Li) suelen estar asociados con

granitos ricos en metales raros, pegmatitas y vetas de cuarzo, donde se encuentran asociaciones minerales pobres en sulfuros y enriquecidas en minerales del grupo de la columbita-tantalita y litio. Por otra parte, los depósitos de W-(Sn) abarcan un espectro más amplio y heterogéneo en el tipo de contexto, incluyendo skarns calcosilicatados, depósitos estratoligados, brechas y vetas de cuarzo ricas en sulfuros polimetálicos (Borrajo *et al.*, 2024).

Los granitos de las *suites* S1 (316 - 312 Ma) y S2 (310 - 300 Ma) (Fig. 1) se relacionan espacialmente con las mineralizaciones de los depósitos de Sn-(Ta-Li). Por otro lado, los granitos de tipo I y las *suites* más jóvenes (<301 Ma) tienen relación espacial con los depósitos de W-(Sn) (Roda-Robles *et al.*, 2018; Borrajo *et al.*, 2024).

La zona de estudio se localiza en el distrito minero de Morille-Martinamor. Las mineralizaciones en este distrito se agrupan en cinco tipos principales: filones de cuarzo con Sn y W, filones con Sn, W y Pb, depósitos aluviales de Sn y Au, mineralizaciones estratoligadas de W en niveles calcosilicatados y pegmatitas con Sn (Barrios *et al.*, 2020; Bermejo *et al.*, 2025, en revisión). Los granitos de Martinamor y Santa Genoveva son posiblemente los responsables de las mineralizaciones de Sn y W, cuyo origen se atribuye al magmatismo, derivado de la fusión de sedimentos enriquecidos, y a procesos hidrotermales (Tornos *et al.*, 2008; Barrios *et al.*, 2020).

En el domo de Martinamor, Bermejo *et al.* (2025, en revisión) han documentado la formación de mineralizaciones de Sn-W en un intervalo de 40 millones de años, divididas en dos eventos. Un primer evento, de menor importancia, generó mineralizaciones de wolframio (wolframita) hace 338.1 ± 5.8 Ma. El segundo evento es la fase de mineralización principal de Sn-(±W), entre 324.1 ± 5.9 Ma y 300.7 ± 5.4 Ma, que se relaciona temporalmente con las etapas de colapso gravitacional del orógeno Varisco.

4.- MARCO GEOLÓGICO

El distrito de Morille-Martinamor se localiza en el cuadrante noroeste de la Península Ibérica, en la provincia de Salamanca, a unos 15 km al sur de la capital (Fig. 2), y presenta una extensión de unos 28km E-W y 10km N-S.

La disposición geológica regional es mayoritariamente consecuencia de la deformación producida durante la Orogenia Varisca, la cual se desarrolla a lo largo de tres fases compresivas (C1 a C3) y dos fases extensionales (E1 y E2) (Quesada & Oliveira, 2019).

El área de estudio se encuadra dentro de la Zona Centroibérica (ZCI) del Macizo Ibérico (Fig. 2), y forma parte del dominio Esquistoso-Grauváquico, caracterizado por la sucesión de metapelitas marinas (esquistos y grauvacas) del Neoproterozoico-Paleozoico (Valladares *et al.*, 2000) y granitoides tardi-variscos con metamorfismo de bajo grado (Bea *et al.*, 2003). La zona de trabajo se compone principalmente por metasedimentos del Complejo Esquistoso-Grauváquico (CEG), de edad Alcudiense – Cámbrico Inferior, los cuales se dividen en dos unidades principales; la Fm. Aldeatejada y la Fm. Monterrubio (Monteserín *et al.*, 2000; Martínez Catalán *et al.*, 2004).

Según las descripciones litoestratigráficas de Díez Balda *et al.*, (1990) y Monteserín *et al.*, (2000), tanto la Fm. Monterrubio como la Fm. Aldeatejada se presentan como pizarras/lutitas que han sufrido metamorfismo de bajo grado, generando una esquistosidad (pizarrosidad) que llega a borrar la laminación sedimentaria. La Fm. Monterrubio consiste en una sucesión de más de 1500 m de potencia de metapelitas con intercalaciones de areniscas, cuarcitas y conglomerados. Además, es frecuente encontrar porfiroides; rocas ígneas porfídicas de composición cuarzo-feldespática. Por otra parte, la Fm. Aldeatejada presenta una potencia de unos 1600 m, con litología muy semejante a la de la Fm. Monterrubio, predominando más las unidades pelíticas con algunas intercalaciones de carbonatos brechoides, y disminuyendo de forma considerable los niveles conglomeráticos.

Las unidades metapelíticas se encuentran intruidas por ortogneises biotíticos pre-variscos y granitoides de dos micas sin-orogénicos, ambos con fabricas lineares (Díez Balda *et al.*, 1995; Martínez Catalán *et al.*, 2019). Estas unidades intrusivas se corresponden con el ortogneis pre-orogénico de San Pelayo, los granitoides de dos micas sin-orogénicos del Complejo Laminar Granítico de Martinamor y el granito tardi-varisco de dos micas de Santa Genoveva (Monteserín *et al.*, 2000).

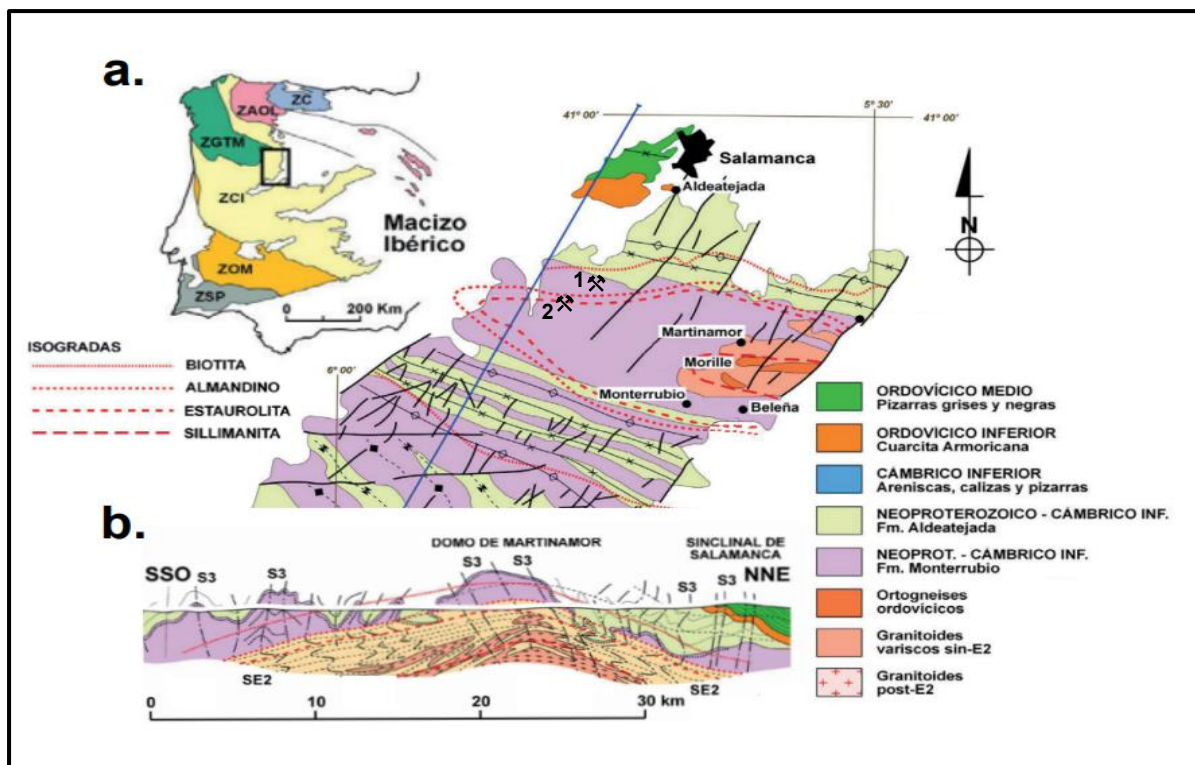


Fig 2: a) Mapa de localización de la zona de estudio en el Macizo Ibérico y mapa geológico del domo extensional de Martinamor, incluyendo la localización de las minas Arroyo del Prado (1) y Mimosas (2) y las isogradas de metamorfismo b) corte geológico del domo con las foliaciones (S1, SE₂ y S3) y las isogradas de metamorfismo. Modificado de Martínez Catalán *et al.*, (2019).

Todas estas unidades litológicas forman parte de una estructura de domo, denominado domo gnésico de Martinamor (Díez Balda *et al.*, 1995) (Fig. 2). En este domo se reconocen tres de las fases de deformación varisca, dos compresivas (C1 y C3) y una última fase extensional (E2) que llevó al desarrollo del domo como tal (Díez Balda *et al.*, 1995). Las representaciones estructurales de esta deformación se encuentran bien preservadas a lo largo de todo el domo, y la consecuente evolución tectono-metamórfica está bien definida en Díez Balda *et al.*, (1995). La primera fase es el resultado de esfuerzos compresivos (C1) que dieron lugar a amplios pliegues, con longitudes de onda entre 1,5 y 3 km (Monteserín *et al.*, 2000), de plano axial vertical y con direcciones NNW-SSE, los cuales desarrollan una esquistosidad penetrativa (S1) de tipo "slaty cleavage" sobre los niveles pelíticos (Díez Balda *et al.*, 1990). La segunda fase es la responsable de pliegues verticales más apretados que los de C1 como resultado de nuevos esfuerzos compresivos que se desarrollaron durante la etapa compresiva regional C3, presentando direcciones WNW-ESE y desarrollando una foliación más penetrativa (S3) (Díez Balda *et al.*, 1995). Ambas etapas compresivas, C1 y C3, se corresponden con un engrosamiento cortical al que se le asocia un metamorfismo progrado de tipo barroviense que llegó a condiciones de PT de 4 - 5,5 kbar y >650°C, representado en la zona de la sillimanita (Díez Balda *et al.*, 1995; Martínez Catalán *et al.*, 2019).

Posteriormente a las dos etapas compresivas, tiene lugar un evento extensional (E2), que generó una zona de cizalla extensional sub-horizontal con desplazamiento del techo hacia el ESE, responsable de la aproximación de las isogradas del almandino y la estauroлита que marca el techo de la cizalla (Díez Balda *et al.*, 1995) (Fig. 2). La deformación por la cizalla es heterogénea, modificando progresivamente las estructuras previas desde las zonas epizonales hacia las catazonales, generando pliegues recumbentes y/o en vaina a lo largo de la cizalla, y una nueva foliación subhorizontal (S_{E2}) muy penetrativa que borra casi por completo las estructuras generadas durante las etapas previas C1 y C3 (Díez Balda *et al.*, 1990; Martínez Catalán *et al.*, 2019). Como producto de la exhumación producida por la acción del despegue, tuvo lugar la formación del domo de Martinamor, que plegó la foliación S_{E2} y las isogradas de metamorfismo (Martínez Catalán *et al.*, 2019). Este proceso fue el responsable de que en la actualidad el domo presente inmersión hacia el oeste, aflorando las zonas más profundas al este. (Fig. 2). Durante este evento extensional (E2) se desarrolló un metamorfismo retrógrado por la descompresión isotérmica en la que las condiciones de presión pasaron de 5,5 a 2 kbar. Esto produjo la cristalización de cordierita y andalucita sincinemáticas, además de la formación de moscovita por la desestabilización de los feldespatos (Díez Balda *et al.*, 1995).

En los distintos niveles estructurales del domo se desarrollan diferentes mineralizaciones de Sn-W. En la parte oriental, las mineralizaciones se presentan principalmente en filones de cuarzo con wolframita, scheelita, casiterita, y sulfuros polimetálicos, encajados en los ortogneises de San Pelayo y en los esquistos de la Fm. Monterrubio. Por otra parte, en la zona occidental del domo, se desarrollan mineralizaciones estratiformes de tipo skarnoide ricas en scheelita en niveles calcosilicatados de la Fm. Monterrubio, pegmatitas con casiterita y vetas de cuarzo sincinemáticas con casiterita y scheelita (Bermejo *et al.*, 2022). Además, las mineralizaciones filonianas de Sn incluyen fases de Ti y Nb-Ta como rutilo y columbita-tantalita, las cuales aparecen como inclusiones en la casiterita (Timón-Sánchez *et al.*, 2019; Bermejo *et al.*, 2023) o como pequeños cristales aislados en venas de cuarzo (Bermejo *et al.*, 2023).

Las minas seleccionadas para la realización de este trabajo están situadas en las zonas más externas del domo (Fig. 2). La mina de Arroyo del Prado, situada más al norte, se encuentra cerca del límite de la zona de cizalla, mientras que la mina Mimosa se encuentra en zonas ligeramente más internas del domo.

5.- METODOLOGIA

Las muestras seleccionadas para este estudio proceden de dos pegmatitas (MIM-CST, de la mina Mimosa, y AP-CST-1, de la mina Arroyo del Prado) y de una veta de cuarzo con alteración de tipo greisen (AP-CST-2, mina Arroyo del Prado). A partir de estas muestras se han elaborado 3 láminas delgadas y 3 probetas en el Laboratorio de Petrografía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM. Para su estudio se han aplicado técnicas de carácter general y descriptivo, como la microscopía petrográfica, y técnicas analíticas, como la microscopía electrónica de barrido, la catodoluminiscencia y la microsonda electrónica.

5.1 Microscopía óptica

A partir de las observaciones en el microscopio de luz transmitida se han identificado los diferentes minerales no metálicos que conforman las muestras, se han realizado descripciones de los minerales y de sus texturas, y se han seleccionado aquellos cuya caracterización es complicada, para realizar un primer análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por otra parte, a partir de las observaciones con luz reflejada se han podido identificar los minerales metálicos, se han realizado descripciones, establecido relaciones texturales y paragenéticas entre ellos, y también se han seleccionado los puntos para aplicar las posteriores técnicas de caracterización química, como SEM o Microsonda.

Todas las observaciones se han realizado en un microscopio óptico petrográfico de luz polarizada Nikon Ci-POL tipo R, con objetivos CFI P achromat de 5x, 10x, 20x y 50x aumentos con una cámara acoplada Nikon DS-Fi3 y el software NIS-Elements (Fig. 3), en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

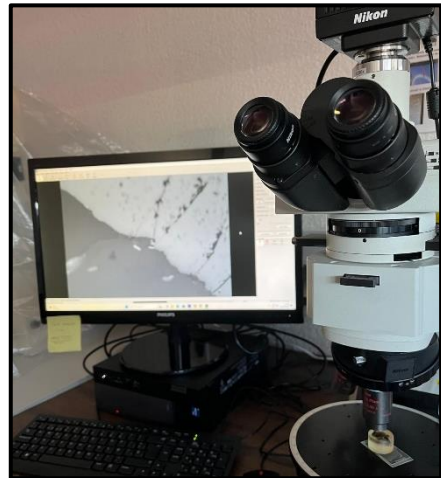


Fig 3: Microscopio petrográfico para la observación de láminas y probetas, equipado con cámara digital en la parte superior.

5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que consiste en barrer la muestra con un haz de electrones emitidos por un cañón en una cámara de vacío. Como resultado de las interacciones entre los electrones y la muestra es posible obtener imágenes y datos de composición química de esta.

Para que la técnica sea exitosa es necesario aplicar un recubrimiento de carbono sobre la superficie de las muestras, de tal forma que los electrones puedan atravesar la muestra, evitando su acumulación en su superficie.

Es importante diferenciar la información que se puede obtener de las interacciones entre los electrones y la superficie de la muestra. Por una parte, la señal de Electrones Secundarios (SE) permite un buen conocimiento de la morfología y la superficie de los minerales. Por otra parte, se obtienen datos de Electrones Retrodispersados (BSE), que son aquellos electrones del haz que se reflejan por la muestra tras sufrir múltiples colisiones, y que se utilizan para identificar la presencia de elementos pesados en función de la composición química de los minerales excitados, siendo aquellos

con mayor número atómico los que más cantidad de electrones dispersan y por tanto los que más brillo adquieren. Y también se obtienen datos de Rayos X (EDX), que son emitidos por los átomos como resultado del impacto electrónico, los cuales permiten obtener análisis químicos semicuantitativos de los elementos que conforman las muestras, ya que las radiaciones emitidas son características de cada uno de los elementos.

Los análisis han sido llevados a cabo utilizando los microscopios electrónicos de barrido JEOL 6400 JSM y JEOL JSM-IT700 HR (Fig. 4) con un haz de 1μ , distancia a la muestra de 15.8 mm y potencia de 20 Kv, en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), en la Universidad Complutense de Madrid.

5.3 Catodoluminiscencia

Esta técnica se basa en la emisión de luz (luminiscencia) cuando los minerales, en este caso casiterita, son excitados por un haz de electrones. Esto ocurre en zonas donde los cristales presentan defectos en la estructura, los cuales absorben la energía del haz de forma preferente a otras zonas haciendo que determinadas partes del cristal brillen de forma diferente. Esto permite realizar observaciones texturales y complementar las realizadas con la microscopía óptica convencional; observación de zonaciones y la detección de maclas o de distintas fases de sobrecrecimiento mineral.

El equipo de catodoluminiscencia se puede montar en el microscopio electrónico. Existen dos tipos de equipos; de cátodo frío y de cátodo caliente. En este caso, como se opera



Fig 4: Fotografía tomada en el CNME del microscopio electrónico de barrido con el equipo de catodoluminiscencia integrado.

sobre casiterita, se emplea un equipo de cátodo caliente, el cual trabaja en voltajes más altos (25-30 keV), necesarios para que minerales con luminiscencia débil puedan emitir una catodoluminiscencia visible.

Las láminas o probetas con las que se trabaje no deben estar cubiertas con bálsamos. Además, si las láminas se han pulido previamente los resultados que se obtienen serán mejores. Al trabajar con cátodo caliente, las muestras deben recubrirse con carbono previamente a la aplicación de la técnica.

Las imágenes de catodoluminiscencia se han obtenido con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT700 HR del ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), en la Universidad Complutense de Madrid.

5.4 Microsonda (EPMA)

La microsonda electrónica (EMPA) puede entenderse como un microscopio electrónico de barrido que, además, incorpora espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS), tratándose por tanto de una técnica enfocada en el análisis cuantitativo. Los WDS separan de manera secuencial los rayos X emitidos en función de su longitud de onda y posteriormente se comparan con las intensidades de rayos X de muestras ya conocidas (estándares). Cuando se enfoca con el haz de electrones sobre el punto que se desea analizar, los elementos de la muestra emiten rayos X en todas direcciones, cada una de las cuales presenta una longitud de onda característica de cada elemento. Al igual que en el SEM, se obtienen datos de concentración de elementos, los cuales deben ser indicados antes de comenzar la prueba, e imágenes tanto de Electrones Secundarios como Retrodispersados. Además, la muestra debe estar bien pulida y debe hacerse conductora, aplicando un recubrimiento de carbono sobre la superficie de la lámina o probeta.



Fig 5: Fotografía tomada en el CNME de la microsonda electrónica de barrido.

Se han realizado 99 análisis en total: 52 análisis en la muestra AP-CST-1, 20 análisis en AP-CST-2, y 27 análisis en MIM-CST. Se han analizado las concentraciones de (Nb), estaño (Sn), titanio (Ti), manganeso (Mn), hierro (Fe), tántalo (Ta) y wolframio (W). Las condiciones de trabajo fueron: haz de 1μ , distancia a la muestra de 20 mm y potencia de 20 Kv. Los estándares analíticos y las líneas espectrales utilizadas para los elementos analizados

fueron: Nb₂O₅ (Nb, L α), SnO₂ (casiterita, L α), FeO (Fe, K α), Ta₂O₅ (Ta, L α), MnO (rodonita, K α), TiO₂ (rutilo, K α), WO₃ (W, L α).

Los análisis de las muestras se realizaron en la microsonda electrónica JXA-IHP200F (Fig. 5) del ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), en la Universidad Complutense de Madrid.

5.5 Procesado de datos

Una vez realizados los análisis de microsonda hay que descartar aquellos análisis cuya suma en el porcentaje de elementos sea <98% y >101%, aquellos datos por debajo del límite de detección y recalculan los análisis afectados por efecto matriz. Se calculan las fórmulas cristaloquímicas de los minerales para obtener el número de átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.) (Tabla 4). Estos datos se utilizan posteriormente para elaborar gráficas en Grapher con las que clasificar los minerales y determinar el tipo de sustituciones que se establecen entre ellos. Además, con los datos de %peso se han elaborado diagramas de cajas y bigotes en Excel para establecer relaciones entre los elementos de interés.

6.- RESULTADOS

6.1 Descripción petrográfica de los cuerpos mineralizados

Pegmatita de Mimosa (MIM-CST)

Se trata de una roca inequigranular seriada subidiomorfa, con cristales que oscilan entre el grano fino (<1 mm) y medio (1-5 mm). Los minerales principales son cuarzo, feldespato y mica moscovita, y como mineral accesorio aparece casiterita. Estos se distribuyen formando dominios de cristales orientados siguiendo una misma dirección marcados claramente por las moscovitas (Fig. 6a).

El cuarzo se presenta alotriomorfo a lo largo de toda la muestra. Aparece como cristales de grano medio a grueso (~5 mm) y con extinción ondulante junto a la moscovita en las zonas de mayor tamaño de grano, y también como cristales de tamaño mucho menor entre los diferentes dominios, los cuales presentan formas redondeadas y bordes curvos.

La moscovita es muy abundante en toda la muestra, generalmente como cristales idiomorfos de hasta 5mm. Junto con el cuarzo, ocupan las zonas de la muestra con mayor tamaño de grano, y en los dominios de grano fino tienen una tendencia a orientarse a favor de una dirección formando diferentes planos.

El feldespato presente en la muestra es el del grupo de la plagioclasa, más concretamente albita, según el análisis químico en el microscopio electrónico de barrido. Se presenta como cristales subidiomorfos y muy rara vez con sus caras bien definidas. Se localiza siempre en los dominios de grano fino, sin tener una distribución homogénea en el resto de la muestra, encontrando también zonas de grano fino en las que no hay albita. Además, algunas plagioclasas se encuentran alterándose a micas de menor tamaño de grano (sericita/illita) (Fig. 6b).

Por otro lado, la casiterita aparece como cristales principalmente alotriomorfos, pudiendo encontrar algunos subidiomorfos, a pesar de tener bordes disueltos, de tamaño de grano inferior a 5mm. Algunos de los cristales de casiterita presentan un zonado de crecimiento bien marcado. Su disposición en la muestra parece estar condicionada por los dominios de grano fino, donde aparece siguiendo una aparente dirección. Además, entre la casiterita pueden aparecer otros cristales, principalmente de moscovita, lo que sugiere el crecimiento de la casiterita rellenando huecos o la generación de fracturas y huecos por disolución en el cristal que son ocupados posteriormente por esos cristales de moscovita (Fig.6c, d).

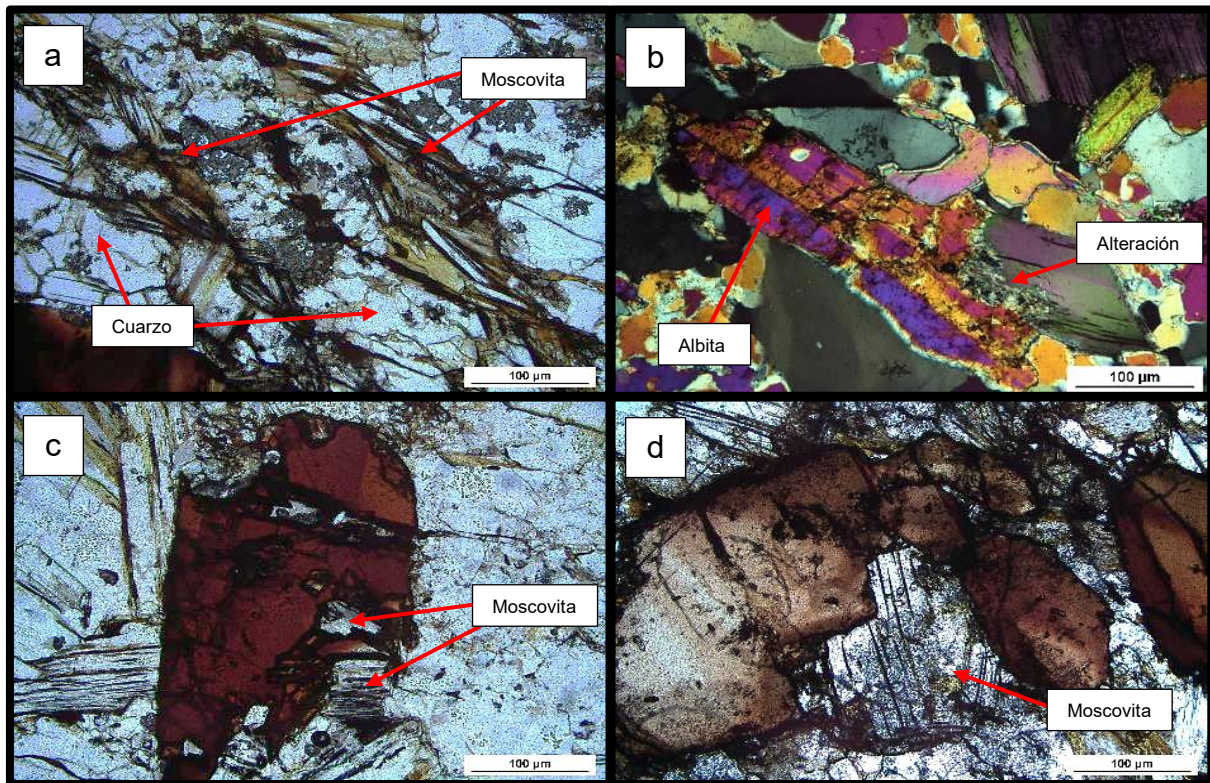


Fig 6: Minerales de la pegmatita de Mimosa en el microscopio óptico de luz transmitida. **a)** Moscovitas orientadas formando planos **b)** Cristal de plagioclasa (albita) subidiomorfo alterandose a micas en el extremo derecho **c), d)** cristales de casiterita subidiomorfos con zonas disueltas y rellenas.

Pegmatita de Arroyo del Prado (AP-CST-1)

Roca inequigranular seriada subidiomorfa con granos principalmente de tamaño medio (1-5mm) a grueso (5-30 mm), encontrando también algunos de grano fino y medio (<1-5 mm), generalmente de cuarzo y feldespato, rellenando el espacio en huecos y/o fracturas. El mineral principal que conforma la muestra es berilo, encontrando en menor proporción cuarzo, feldespato, mica moscovita, y casiterita y turmalina como accesorios (Fig. 7).

El berilo supone >80% de la muestra, y su identificación ha sido posible gracias a su característico hábito en forma de prismas hexagonales. Debido a que los análisis de microscopio electrónico de barrido no detectan el berilio, únicamente el silicio y el aluminio, ha sido necesario recurrir a la observación de su figura de interferencia, uniaxial, que permite diferenciarlo del topacio (biaxial). Se presenta como cristales desde alotriomorfos, a subidiomorfos e incluso perfectamente idiomorfos con todas las caras bien definidas (Fig. 7a, b). Generalmente aparece como cristales de gran tamaño (hasta 3 cm), aunque también los hay de grano fino y medio, generalmente más idiomorfos.

El cuarzo aparece completamente idiomorfo rellenando huecos entre los cristales de berilo. También está presente rellenando las fracturas que cortan la muestra, generalmente con formas redondeadas y bordes curvos (Fig. 7a, b, c)

El feldespato presente en la muestra es principalmente feldespato potásico, el cual aparece únicamente en las fracturas ya mencionadas. En algunos de estos cristales de feldespato se han podido identificar texturas perfiticas, generadas por la exsolución de feldespato sódico (albita) en el feldespato potásico. También se puede observar en algunas zonas una alteración del feldespato potásico a sericita (Fig. 7c). Fuera de las fracturas solo se encuentra plagioclasa (albita) intercrecida con cristales de turmalina (Fig. 7d).

La moscovita es poco frecuente, relleno los espacios entre cristales de mayor tamaño, como el cuarzo, o relleno huecos dentro de algunos cristales. En algunas zonas aparecen cristales idiomorfos de 2-3 mm.

La turmalina es también frecuente en algunos sectores de la muestra, apareciendo tanto como cristales aislados subidiomorfos como en agregados de cristales del propio mineral. Aparentemente se encuentran ordenadas, siguiendo una tendencia en una dirección.

La casiterita se presenta como cristales alotriomorfos de grano grueso (5-30mm), pudiendo observar también un zonado de crecimiento en algunos de ellos. Entre los cristales de casiterita pueden aparecer cristales de berilo, algunos perfectamente idiomorfos, lo que sugiere que la casiterita pudo precipitar relleno el espacio alrededor de estos o un crecimiento simultaneo de ambos cristales (Fig. 7b). Además, la casiterita presenta signos de disolución en los bordes, relleno posteriormente por cuarzo.

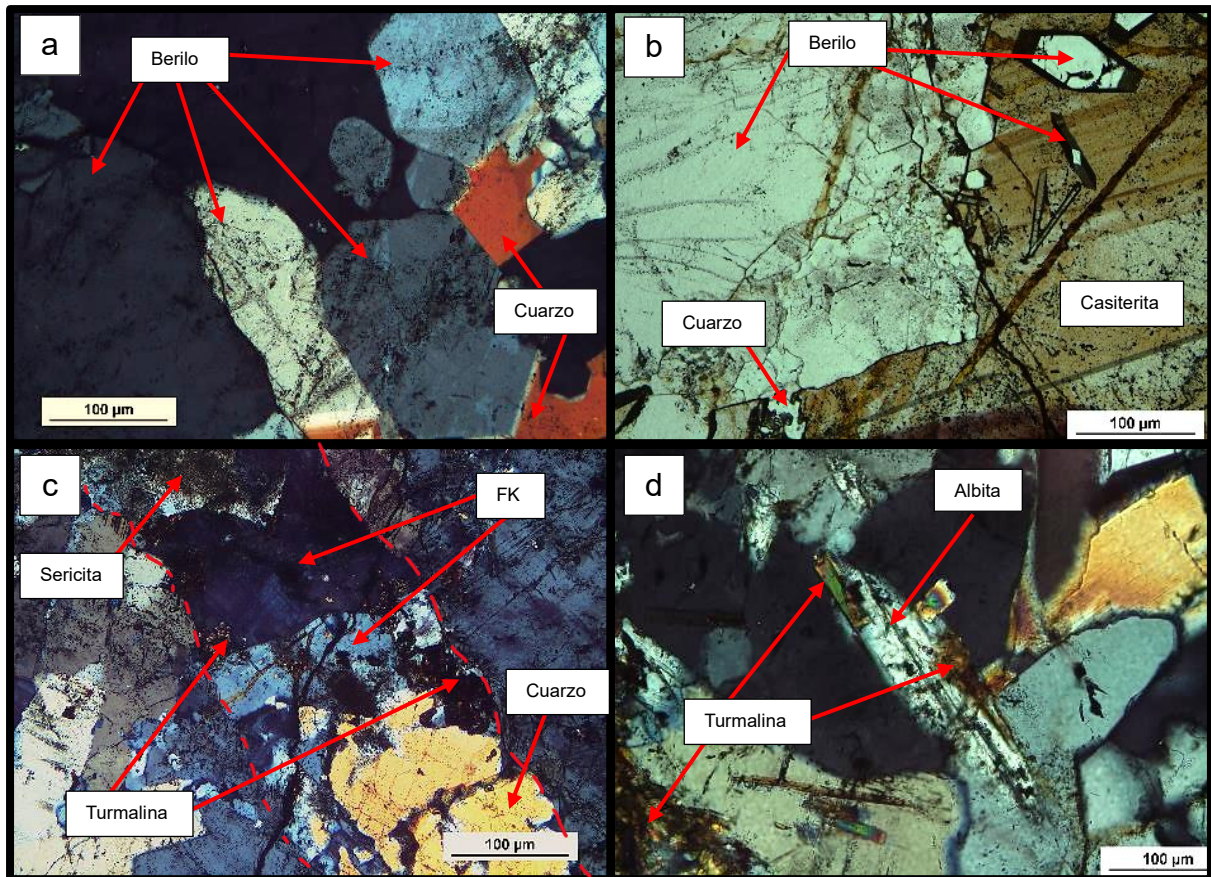


Fig 7: Minerales de la pegmatita de Arroyo del Prado en el microscopio óptico de luz transmitida. **a)** cristales de berilo y cuarzo **b)** Cristal de casiterita con berilos idiomorfos y bordes disueltos rellenos por cuarzo **c)** fractura con cuarzo, feldespato potásico (FK) y sericita, y turmalina ajena a la fractura **d)** cristal de plagioclasa (albita) intercrecido con turmalina.

Veta de cuarzo de Arroyo del Prado (AP-CST-2)

Se trata de una muestra que presenta una vena de cuarzo mineralizada y parte de la zona de alteración de tipo greisen de la roca encajante. La forman cuarzo y mica moscovita como minerales principales, y turmalina y casiterita como minerales accesorios (Fig. 8).

Tanto el cuarzo como la moscovita suponen ~70% de la muestra. El cuarzo se presenta alotriomorfo en toda la lámina, apareciendo como enormes cristales (>2cm) sin caras definidas y con extinción ondulante. La moscovita se presenta también como cristales de gran tamaño (>10mm), en ocasiones en forma de flor (Fig. 8b).

La casiterita aparece como un cristal alotriomorfo de gran tamaño (~2cm) con un zonado marcado, mientras que la turmalina aparece como cristales idiomorfos-subidiomorfos, tabulares, con una orientación aparente a favor de los planos de la moscovita.

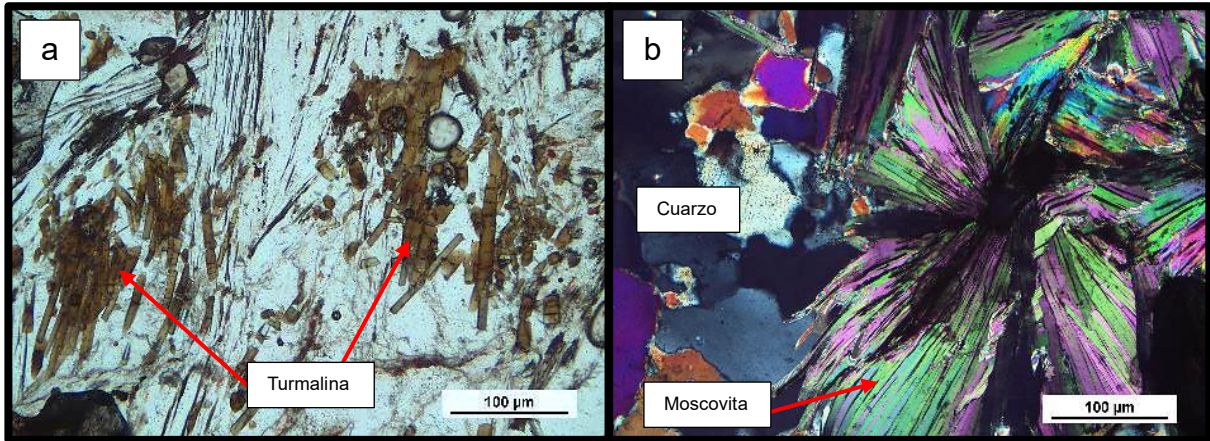


Fig 8: Minerales de la veta de cuarzo de Arroyo del Prado en el microscopio óptico de luz transmitida. **a)** cristales de turmalina idiomorfos-subidiomorfos orientados **b)** cristales de moscovita en forma de flor y cristales de cuarzo.

6.2 Mineralogía de menas

El estudio de la casiterita en las distintas muestras mediante luz reflejada, catodoluminiscencia y microscopio electrónico ha permitido la caracterización de su textura interna e identificar diferentes inclusiones minerales de rutilo, columbita-tantalita e ilmenita dentro de la misma.

Pegmatita de Mimosa (MIM-CST)

En esta muestra se pueden diferenciar zonas con respuesta al análisis de catodoluminiscencia, con tonos claros de color gris, que se localizan aparentemente en huecos y fracturas, no detectables mediante otras técnicas de microscopía óptica y/o electrónica. Se observa una respuesta negativa en el resto de la superficie de los cristales, con un color completamente negro. Las zonas de mayor respuesta se asocian con procesos finales de fracturación-disolución-recristalización, y en ellas se pueden apreciar leves cambios en la tonalidad, pero sin un orden determinado. Las inclusiones de minerales de Ti-Nb-Ta siempre se encuentran en las zonas de recristalización con mayor respuesta a la catodoluminiscencia (Fig. 9).

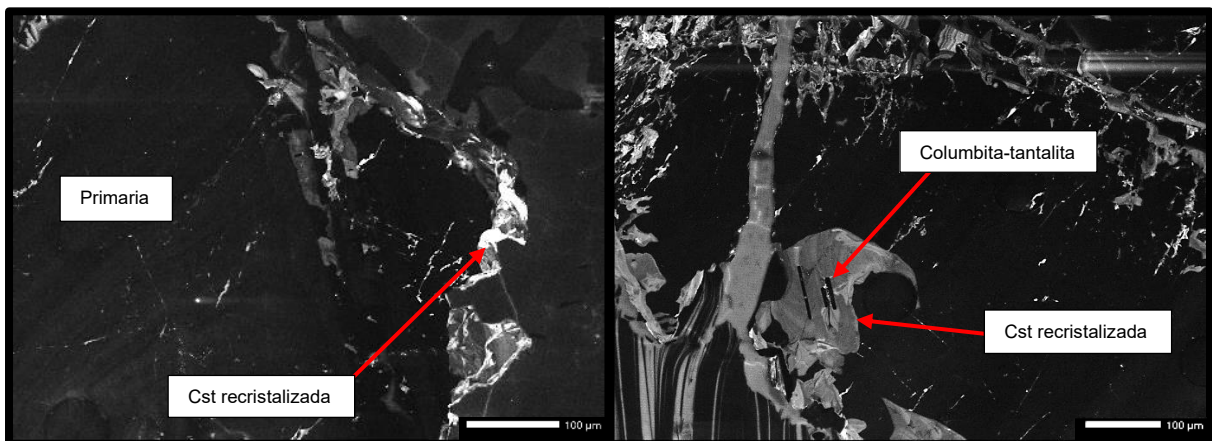


Fig 9: Imágenes de catodoluminiscencia de la casiterita de la pegmatita de Mimosa. Cst; casiterita.

Las inclusiones presentes en los cristales de casiterita son únicamente de columbita-tantalita. Se trata de inclusiones de un tamaño pequeño, siendo las más grandes de 10-20µm. Los cristales se presentan tanto alotrimorfos (Fig.10a), aparentemente ocupando huecos, como idiomorfos-subidiomorfos, los cuales se encuentran siempre cerca de los bordes de la casiterita, justo en el límite o incluso fuera del propio cristal de casiterita. En ocasiones estos cristales más idiomorfos de los bordes se presentan orientados uno detrás de otro o con una disposición en cruz o “L” (Fig. 10b, c, d). En ocasiones, la presencia de inclusiones en el cristal parece tener relación con planos de macla o de crecimiento de nuevos cristales.

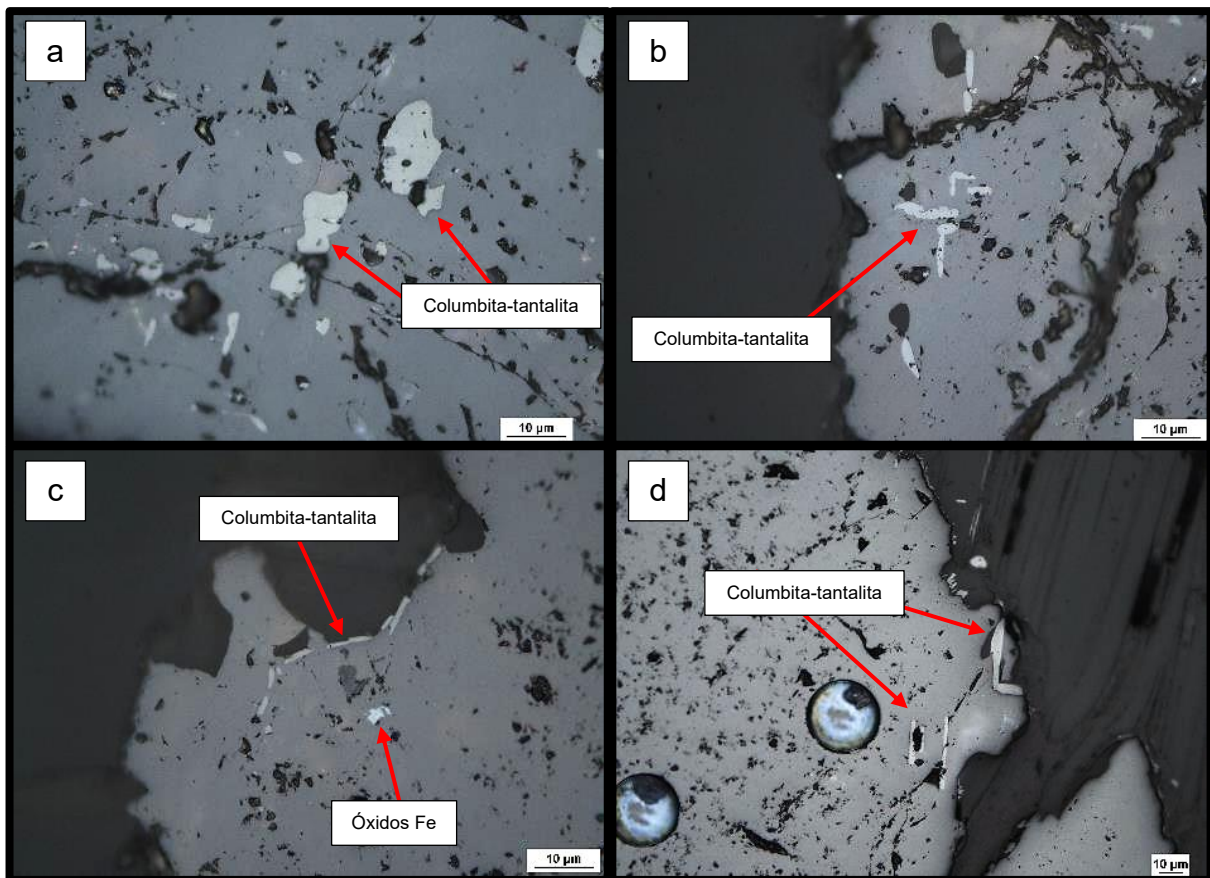


Fig 10: Inclusiones de columbita-tantalita en los cristales de casiterita de la pegmatita de Mimosa en microscopio óptico de luz reflejada. **a)** cristales alotrimorfos **b), c), d)** cristales idiomorfos-subidiomorfos orientados, en ocasiones con disposición en cruz o “L”.

Pegmatita de Arroyo del Prado (AP-CST-1)

En esta muestra se pueden definir claramente dos grupos principales de casiterita en los propios cristales del mineral en función de la respuesta a la catodoluminiscencia. Por una parte, las zonas con una menor respuesta, las cuales conforman la gran mayoría de los cristales y en las cuales se observan claramente zonados complejos.

Por otra parte, las zonas con una mayor respuesta general a la catodoluminiscencia parecen estar rellenando huecos y fracturas, dispuestas generalmente de forma discordante respecto a las bandas de crecimiento de las otras zonas y con un contacto irregular. En esta muestra también se observa que todas las inclusiones se localizan en zonas recrystalizadas con una mayor respuesta a la catodoluminiscencia (Fig. 11).

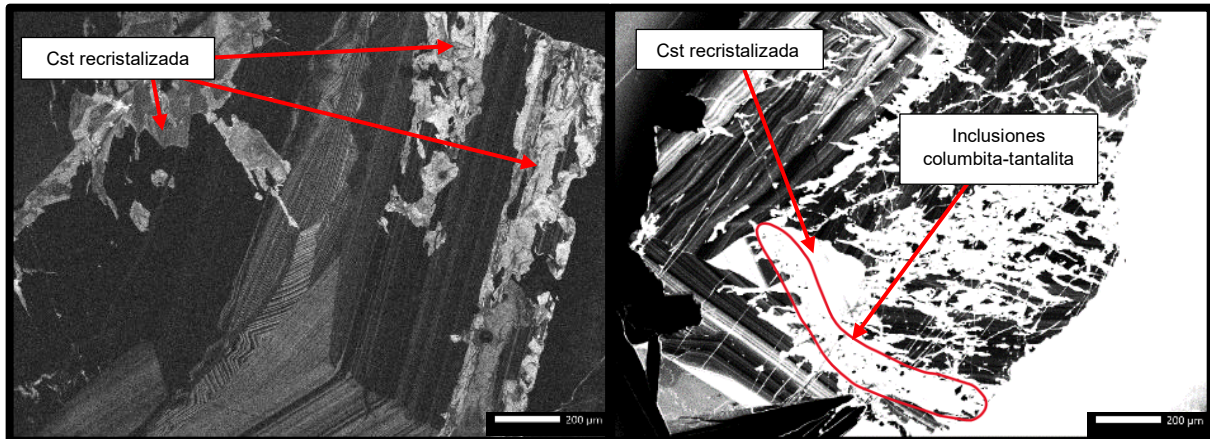


Fig 11: Imágenes de catodoluminiscencia de la casiterita de la pegmatita de Arroyo del Prado. Cst; casiterita.

Las inclusiones que se observan son la mayoría de rutilo, oscilando las de mayor tamaño entre 10-20 μ m (Fig. 12a, b). Las inclusiones únicamente de columbita-tantalita son alotriomorfas, presentan colores pardos, respecto al blanco de los rutilos, y oscilan entre 3-5 μ m. Aunque son difíciles de ver, pueden aparecer inclusiones idiomorfas-subidiomorfas de ilmenita, con un tono beige más rojizo que la columbita-tantalita (Fig. 12c). También es frecuente encontrar que una misma inclusión presenta diferentes tonalidades, lo que corresponde con la presencia de columbita-tantalita y rutilo en la misma inclusión (Fig. 12d). Como se observaba también en la muestra anterior, muchas de las inclusiones parecen estar ocupando huecos. En ocasiones las inclusiones presentan una cierta organización de precipitación en una dirección.

La muestra está también cortada por numerosas fracturas rellenas por óxidos de Fe y Mn, los cuales también pueden encontrarse relleno algunos huecos en los cristales de casiterita.

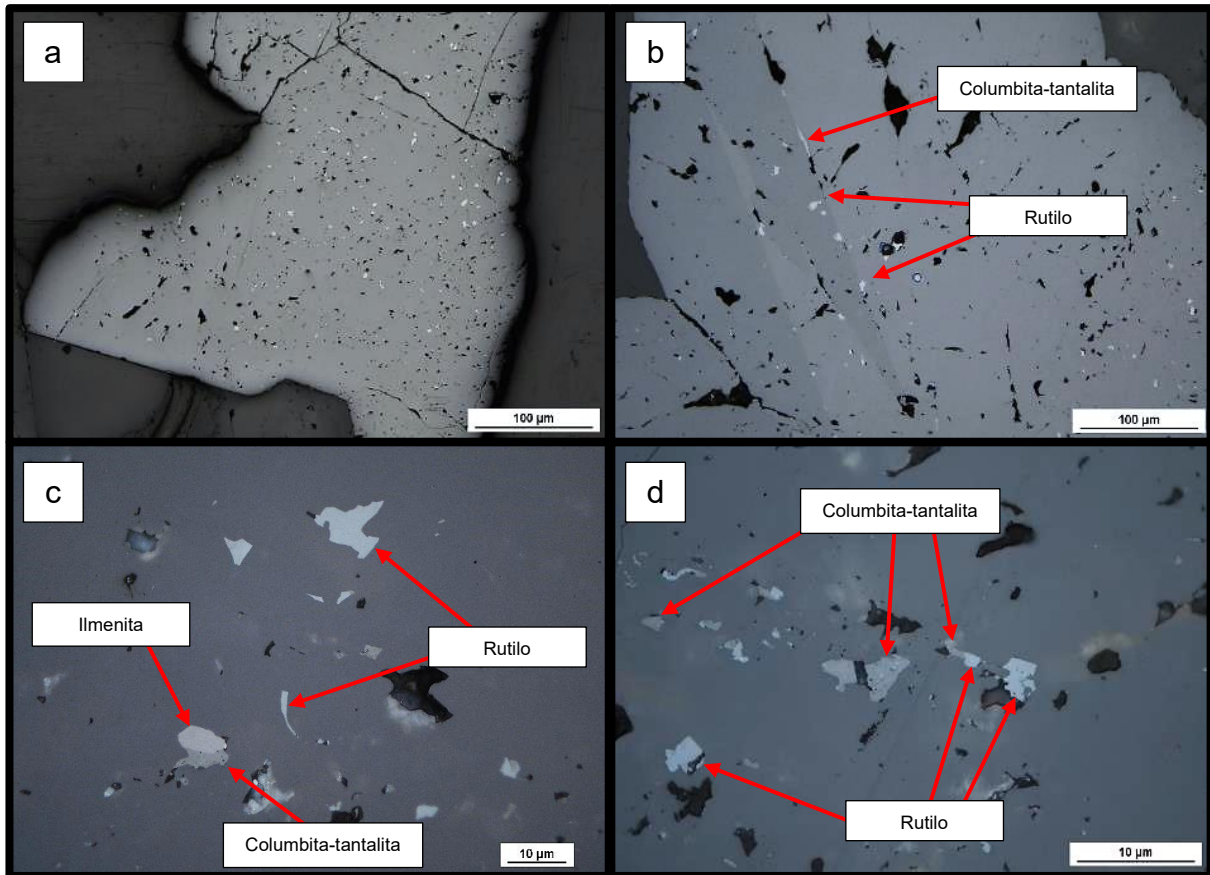


Fig 12: Inclusiones de rutilo, ilmenita y columbita-tantalita en los cristales de casiterita de la pegmatita de Arroyo del Prado en microscopio óptico de luz reflejada.

Vena de cuarzo de Arroyo del Prado (AP-CST-2)

En esta muestra se pueden diferenciar nuevamente dos grupos principales de casiterita en los cristales del mineral. Las zonas que presentan una respuesta más pobre a la catodoluminiscencia (en comparación con las del otro grupo) con variaciones en las tonalidades que marcan claramente los zonados de crecimiento, maclas y crecimiento de diferentes cristales. Y las zonas con una respuesta mucho mayor, con tonos blancos muy brillantes, las cuales nuevamente se encuentran rellenando fracturas, completamente discordantes con los zonados del primer grupo (Fig. 13). Corresponden por tanto con las zonas finales de recristalización, y son las que albergan las inclusiones de rutilo y columbita-tantalita.

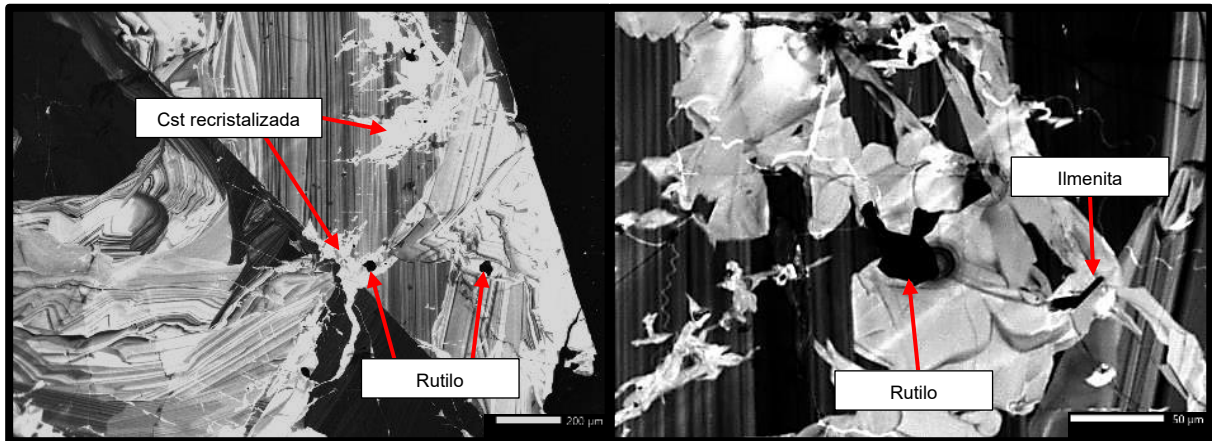


Fig 13: Imágenes de catodoluminiscencia de la casiterita de la veta de cuarzo de Arroyo del Prado. Cst; casiterita.

Los dos grandes cristales de casiterita de 1 y 2 cm de largo que aparecen en esta muestra presentan inclusiones mayoritariamente de rutilo, alotriomorfas y con un tamaño máximo de 5-10µm, y se disponen aparentemente de forma irregular por los cristales (Fig. 14a). Aunque mucho menos comunes, se pueden observar también cristales de ilmenita tanto idiomorfos como alotriomorfos, con un tamaño máximo de 5µm (Fig. 14b). Las inclusiones de columbita-tantalita son extremadamente escasas, apareciendo únicamente asociadas a algunas inclusiones de rutilo, observando tonalidades diferentes en la misma inclusión, blanco y pardo (Fig. 14c).

La muestra está cortada por numerosas fracturas y microfracturas, algunas de ellas orientadas y con un claro control estructural, rellenas por óxidos, las cuales en origen pudieron albergar sulfuros. También pueden aparecer óxidos rellenoando huecos en la casiterita. Además, en las fracturas de mayor tamaño pueden encontrarse grandes cristales de rutilo de hasta 500µm, reemplazados en parte por óxidos de hierro (Fig. 14d), según los análisis de SEM.

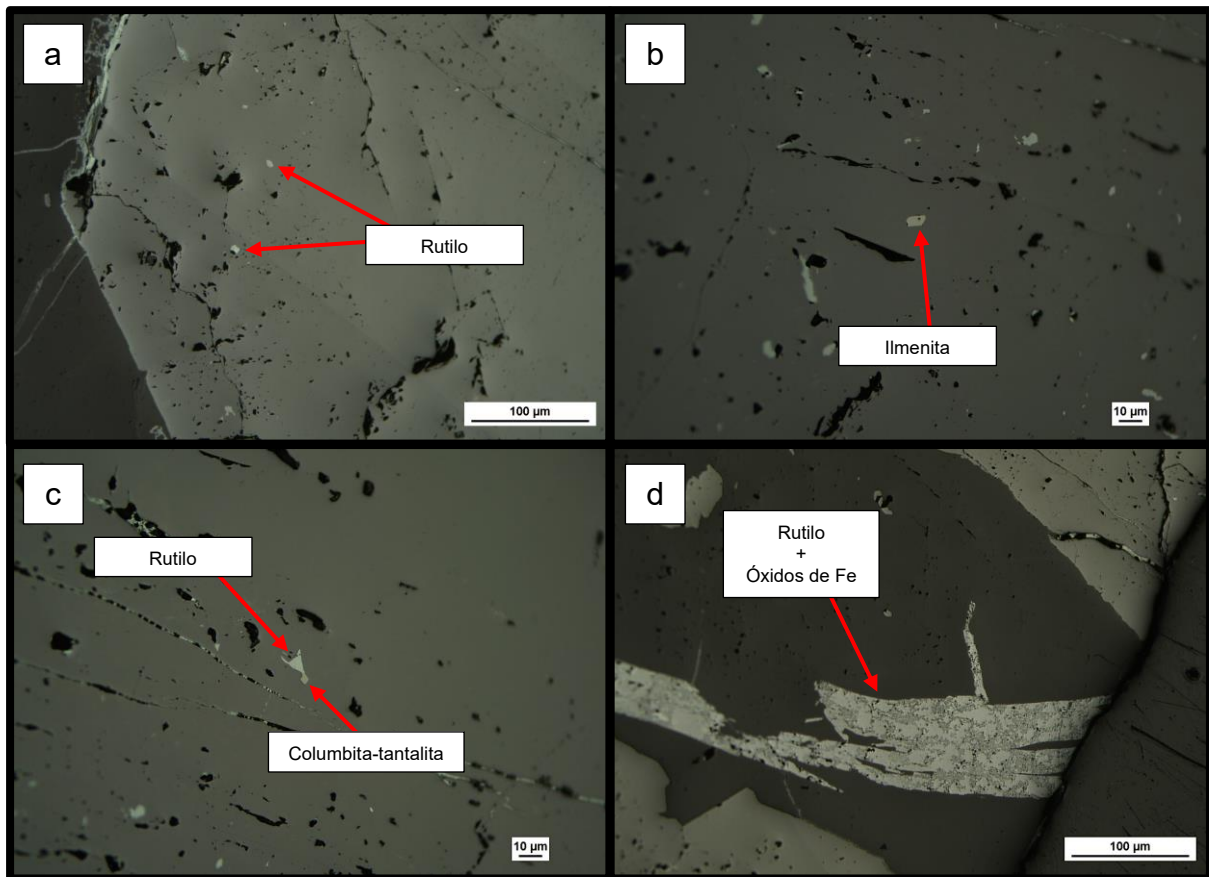


Fig 14: Cristales de rutilo, ilmenita y columbita-tantalita en la casiterita de la veta de cuarzo de Arroyo del Prado en microscopio óptico de luz reflejada. **a)** inclusiones de rutilo y fracturas rellenas por óxidos de hierro **b)** inclusión de ilmenita **c)** inclusión de rutilo y columbita-tantalita **d)** cristal de rutilo reemplazado por óxidos de hierro.

6.3 Química mineral

En las Tablas 1, 2 y 3 se presentan las composiciones químicas de las diferentes fases minerales (casiterita, columbita-tantalita, y rutilo) analizadas mediante EPMA. Se muestran las concentraciones de Nb, Sn, Ti, Mn, Fe, Ta y W, expresadas como %peso.

Todos los cristales de casiterita analizados presentan contenidos altos de SnO_2 (>97% en todas las muestras), con contenidos variables de Nb, Ta, Fe y Mg, que completan el 100%:

- En los cristales de casiterita de Mimosa (MIM), los contenidos en Nb_2O_5 varían entre 0.2% y 1.2%, mientras que las concentraciones en Ta_2O_5 oscilan entre 0.5% y 1.1%.
- En los cristales de casiterita de la pegmatita de Arroyo del Prado (AP-1), las concentraciones de Nb_2O_5 varían entre 0.1% y 1.2%, mientras que el Ta_2O_5 presenta valores <1%.
- En los cristales de casiterita de la veta de cuarzo Arroyo del Prado (AP-2), tanto el Nb_2O_5 como el Ta_2O_5 presentan valores <1%.

Respecto a las inclusiones de columbita-tantalita analizadas, en todas las muestras se observan altos contenidos de Nb₂O₅ (mayores al 50%), mientras que el Ta₂O₅ se encuentra en proporciones menores, aunque varía en función de la muestra:

- En la columbita-tantalita de Mimosa (MIM), el Nb₂O₅ presenta valores superiores al 58%, mientras que el Ta₂O₅ varía entre 17% y 32%.
- En la columbita-tantalita de Arroyo del Prado (AP-1 y AP-2), el Nb₂O₅ alcanza hasta un 75%, y el Ta₂O₅ varía entre 0,5% y 3%. Se identifican también contenidos relevantes de FeO (hasta un 21%), siendo el MnO minoritario, con proporciones inferiores al 4%. Hay que destacar que en la veta de cuarzo únicamente se ha podido analizar una inclusión de columbita-tantalita, ya que el resto de las inclusiones tenían un tamaño excesivamente pequeño.

El rutilo de las muestras presenta contenidos dominantes de TiO₂, superando el 76% en la mayoría de los análisis:

- En el rutilo de la pegmatita de Arroyo del Prado (AP-1), el TiO₂ alcanza valores de hasta el 84%, con contenidos adicionales de FeO (3-5%). La presencia de Nb₂O₅ es significativa, con valores entre 10% y 27%.
- En el rutilo de la veta de cuarzo de Arroyo del Prado (AP-2), el TiO₂ presenta valores más altos en promedio, llegando a máximos del 95%. Las concentraciones de Nb₂O₅ son algo inferiores, oscilando entre el 8% y el 15%.

A partir de los datos de concentraciones de elementos químicos, las inclusiones de columbita-tantalita se pueden considerar únicamente columbita, ya que todas ellas superan el 50% de Nb.

Concentración de elementos (%peso) en MIM-CST

MIM	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	TiO ₂	MnO	FeO	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Total
Casiterita	0.52	98,250	0.1	0.01	0.14	0.69	-	99.71
	0.29	98,870	0.02	0.03	0.24	0.59	-	100.04
	0.42	98,510	0.06	0.03	0.23	0.53	-	99.78
	1,390	96,830	0.09	0.05	0.44	1,080	-	99.88
	0.34	98,870	0.06	0.05	0.13	0.38	-	99.83
	0.63	98,980	0.03	0.03	0.2	0.77	-	100.64
	1,470	96,500	0.02	0.05	0.47	0.99	-	99.5
	1,090	97,000	0.04	0.04	0.35	1,000	-	99.52
	0.88	97,040	0.04	-	0.26	0.87	-	99.09
	0.92	97,950	0.04	-	0.23	0.69	-	99.83
	0.59	98,110	0.06	0.03	0.19	0.78	-	99.76
	0.97	97,310	0.07	-	0.34	0.89	-	99.58
	0.2	99,000	0.02	0.02	0.11	0.64	-	99.99
	0.62	98,410	0.11	0.03	0.18	0.71	-	100.06

	0.81	98,730	0.06	0.04	0.22	0.85	-	100.71
	1,230	98,040	0.07	0.02	0.33	1,150	-	100.84
	0.76	97,730	0.17	-	0.24	0.75	-	99.65
	0.84	98,220	0.01	0.05	0.27	0.69	-	100.08
	0.84	98,160	0.09	0.05	0.33	0.71	-	100.18
	0.89	97,570	0.07	0.02	0.27	0.9	-	99.72
	0.4	98,620	0.01	0.04	0.24	0.58	-	99.89
	1,060	97,750	0.03	0.04	0.29	0.68	-	99.85
	1,130	97,660	0.05	0.01	0.4	0.8	-	100.05
	1,170	97,770	0.03	-	0.4	1,070	-	100.44
	0.4	99,300	0.09	0.05	0.17	0.52	-	100.53
	0.72	98,540	0.02	0.04	0.26	0.64	-	100.22
	0.84	98,970	0.05	0.06	0.26	0.6	-	100.78
Columbita	58.414	0.541	0.727	6.198	13.652	19.614	0.104	99.25
	49.625	0.772	0.613	8.669	10.429	29.618	0.228	99.954
	47.288	0.56	0.508	10.248	8.652	32.774	0.2	100.23
	51.992	0.371	0.5	8.044	11.412	28.101	0.14	100.56
	49.277	0.718	0.579	8.649	10.411	29.687	0.171	99.492
	47.888	0.87	0.562	7.86	10.866	29.758	0.23	98.034
	52.412	0.677	0.245	11.836	7.708	27.037	0.178	100.093
	59.216	0.756	0.692	13.839	6.495	17.758	0.161	98.917
	54.072	0.895	0.1	12.829	7.211	25.188	0.138	100.433
	58.385	0.033	0.148	12.06	8.357	20.721	0.171	99.875
	58.702	0.468	0.316	14.55	6.227	17.806	0.168	98.237
	59.768	0.525	0.685	12.876	7.742	19.108	0.128	100.832
	57.962	0.482	1.038	12.4	7.95	20.093	0.13	100.055
	53.199	0.555	0.44	8.279	11.515	26.024	0.207	100.219
	49.473	0.332	0.591	5.03	13.944	29.47	0.257	99.097

Tabla 1: Concentración de Nb, Sn, Ti, Mn, Fe, Ta, W en %peso en minerales de la muestra MIM-CST.

Concentración de elementos (%peso) en AP-CST-1								
AP-1	Nb₂O₅	SnO₂	TiO₂	MnO	FeO	Ta₂O₅	WO₃	Total
Casiterita	0.11	98.276	0.762	0.06	0.048	0.049	-	99.305
	0.436	97.832	0.874	0.085	0.107	-	-	99.334
	0.641	97.139	1.016	0.037	0.177	-	-	99.048
	0.782	97.039	1.02	0.033	0.208	-	-	99.099
	-	99.981	0.444	0.023	-	-	-	100.511
	0.07	100,056	0.153	-	0.01	-	-	100.29
	-	99.86	0.245	0.001	0.009	0.077	-	100.19
	0.004	100.02	0.256	-	0.009	-	-	100.29
	0.158	99,064	0.973	-	0.08	-	-	100.28
	0.156	98,898	1,027	0.014	0.073	0.035	-	100.2
0.175	98,742	1,035	-	0.078	0.032	-	100.06	
Rutilo	27.038	2.176	63.57	0.137	7.588	0.326	0.15	100.985
	18.42	2.413	71.981	0.029	5.518	0.245	0.137	98.743
	16.554	-	77.402	0.124	4.665	1.253	-	99.998

	9.761	1.288	84.257	0.032	3.127	0.207	-	98.672
	12.59	1.772	79.721	0.033	4.007	1.076	0.171	99.37
	10.426	2.857	82.153	0.039	3.278	0.179	-	98.932
	15.593	3.463	74.753	0.034	4.763	0.345	-	98.951
	17.631	2.376	73.755	0.036	5.232	0.092	-	99.159
	14.05	2.116	78.244	0.034	4.324	0.134	0.085	98.987
	12.787	1.678	79.644	0.037	3.975	0.708	-	98.84
	11.499	1.297	80.48	-	3.731	1.086	-	98.114
Columbita	72.75	1.991	3.552	0.899	18.958	1.096	0.335	99.581
	73.171	1.406	3.693	0.648	19.607	0.512	0.382	99.419
	75.043	0.961	2.984	0.625	19.68	0.494	0.464	100.251
	70.963	1.704	3.665	0.843	18.925	2.543	0.964	99.607
	73.542	1.021	3.595	0.595	19.384	0.298	0.45	98.885
	73.698	1.337	3.248	0.533	19.331	0.571	0.471	99.189
	72.424	0.967	3.119	0.683	19.626	1.345	0.633	98.797
	64.352	1.626	4.885	3.821	17.051	0.91	6.42	99.065
	69.095	1.263	7.196	2.098	19.673	0.47	0.523	100.318
	58.343	5.518	13.024	1.035	21.899	0.216	0.841	100.876
	77.543	-	-	0.919	20.383	0.176	1.03	100.051
	71.175	4.095	4.47	1.027	18.208	0.218	0.814	100.007

Tabla 2: Concentración de Nb, Sn, Ti, Mn, Fe, Ta, W en %peso en minerales de la muestra AP-CST-1.

Concentración de elementos (%peso) en AP-CST-2								
AP-2	Nb₂O₅	SnO₂	TiO₂	MnO	FeO	Ta₂O₅	WO₃	Total
	0.122	98.197	0.7	0.051	-	-	-	99.103
	-	97.927	0.776	0.033	0.058	-	-	98.862
	-	98.827	0.521	0.057	-	0.07	-	99.489
	-	98.884	0.284	0.035	-	-	-	99.22
	0.053	98.597	0.684	0.076	0.045	-	-	99.492
	0.171	98.149	0.761	0.053	0.048	-	-	99.182
	0.352	99,156	0.712	0.006	0.092	0.064	-	100.38
	-	99,759	0.777	0.018	0.052	0.061	-	100.67
	0.086	99,212	0.614	0.015	0.011	0.057	-	100
	0.143	98,244	0.956	0.011	0.06	0.022	-	99.44
	0.193	99,615	0.727	-	0.052	0.008	-	100.6
	0.117	98,796	0.936	0.027	0.049	0.046	-	99.97
	0.042	99.64	0.235	0.015	0.01	0.071	-	100.01
	0.018	99,939	0.335	-	-	0.015	-	100.31
	0.061	99,044	0.788	0.009	0.03	-	-	99.93
	0.052	99,481	0.843	-	0.025	0.009	-	100.41
	-	99,645	0.617	0.01	0.002	-	-	100.27
	0.047	99,052	0.667	0.012	0.024	-	-	99.8
	-	99,583	0.3	-	0.017	0.021	-	99.92
	0.035	100,062	0.293	0.003	0.036	-	-	100.43
	0.02	99,781	0.291	0.005	0.006	0.028	-	100.13
Rutilo	12.533	1.545	76.008	0.041	4.687	3.806	0.067	98.687
	11.927	1.942	76.879	0.063	4.156	3.414	0.096	98.477

	8.754	1.931	84.253	0.03	2.854	0.711	0.166	98.699
	1.731	0.071	95.752	0.035	0.258	0.153	0.083	98.083
	16.448	1.88	74.098	0.027	4.727	1.293	0.133	98.606
	8.69	3.097	83.016	0.034	2.872	0.647	0.118	98.474
	8.578	1.568	84.473	0.025	2.741	0.684	-	98.069
	10.207	1.963	81.911	0.038	3.295	0.808	0.108	98.33
Col.	73.172	0.841	3.444	3.248	16.774	1.623	0.832	99.934

Tabla 3: Concentración de Nb, Sn, Ti, Mn, Fe, Ta, W en %peso en minerales de la muestra AP-CST-2.

a.p.f.u. columbita							
Ti	Nb	Sn	Mn	Fe	Ta	W	Suma de cationes
0.145	1.856	0.019	0.154	0.787	0.025	0.009	2.996
0.156	1.857	0.031	0.031	0.920	0.008	0.004	3.007
0.125	1.891	0.021	0.030	0.917	0.007	0.005	2.996
0.081	1.671	0.402	0.022	0.807	0.007	0.004	2.993
0.156	1.817	0.038	0.040	0.897	0.039	0.011	2.999
0.152	1.873	0.023	0.028	0.913	0.005	0.005	2.999
0.252	1.819	0.021	0.057	0.820	0.002	0.008	2.979
0.150	1.849	0.045	0.043	0.891	0.017	0.004	2.999
0.138	1.876	0.030	0.025	0.910	0.009	0.005	2.994
0.133	1.860	0.022	0.033	0.933	0.021	0.007	3.009

Tabla 4: Cálculo de a.p.f.u. en cristales de columbita-tantalita.

Además, se han elaborado diagramas de caja y bigotes a partir de los contenidos en Nb y Ta de la casiterita, las inclusiones de columbita y las de rutilo (Fig. 15, 16 y 17) de las muestras de las dos minas. En estos diagramas se reflejan claramente los aspectos descritos en las tablas de resultados de los análisis; mayor concentración de Nb y Ta en la casiterita de la pegmatita de la mina Mimosa respecto a las mineralizaciones de Arroyo del Prado. Mayores concentraciones de Nb en los rutilos de la pegmatita de la mina de Arroyo del Prado y más concentración de Ta en la vena de cuarzo. Y mayores concentraciones de Nb en las inclusiones de columbita-tantalita de la pegmatita y la vena de cuarzo de la mina de Arroyo del Prado, habiendo una concentración más elevada de Ta en la pegmatita de Mimosa.

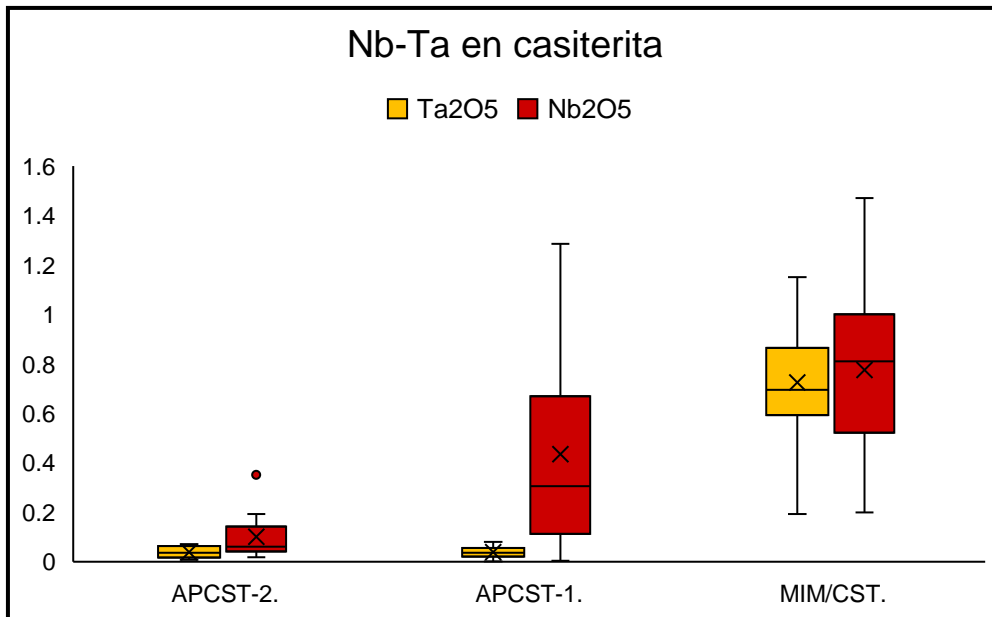


Fig 15: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Nb y Ta en la casiterita de las diferentes muestras.

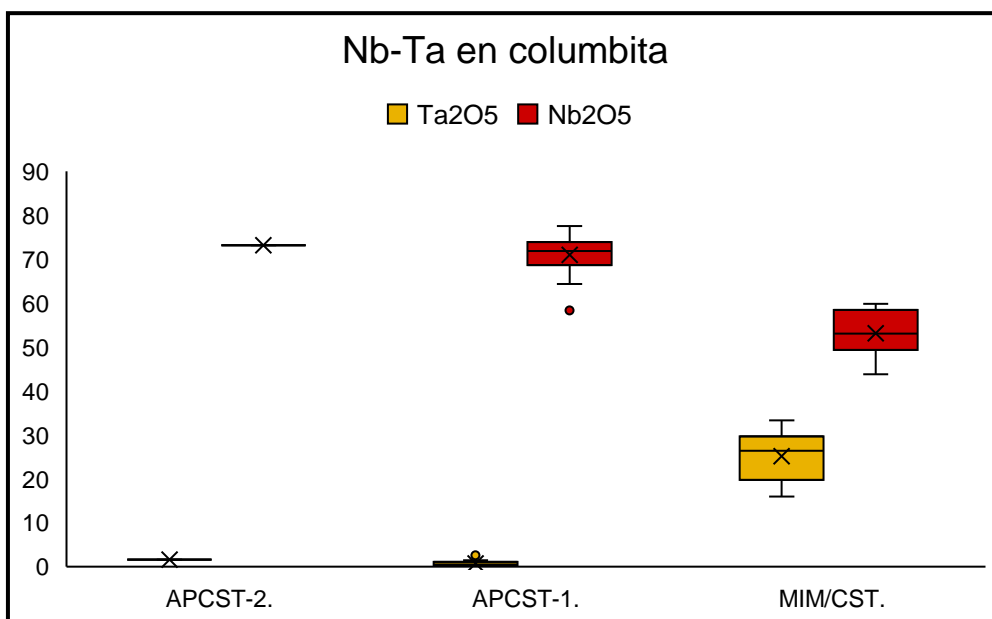


Fig 16: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Nb y Ta en la columbita de las diferentes muestras.

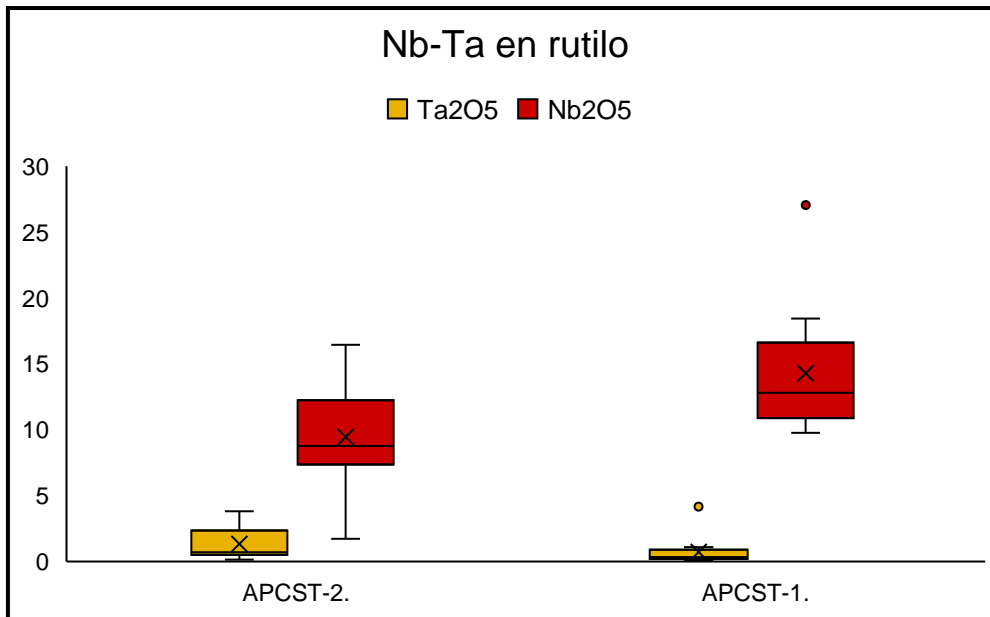


Fig 17: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Nb y Ta en el rutilo de las diferentes muestras.

Se han proyectado los contenidos de Nb, Ta, Fe y Mn de las fases de columbita y rutilo de las distintas minas en el diagrama binario (Ta/(Nb+Ta))-(Mn/(Fe+Mn)) (Fig. 18a) y en el diagrama ternario (Sn, Ti, W)-(Nb, Ta)-(Fe, Mn) (Fig. 18b).

En el diagrama binario, todas las muestras se distribuyen en la mitad inferior de la gráfica. Todos los análisis de columbita de la mina de Arroyo del Prado se localizan en el cuadrante de ferrocolumbita, mientras que los de la mina Mimosa, se reparten entre los cuadrantes de ferrocolumbita y manganocolumbita. Tanto la columbita como el rutilo de AP-1 y AP-2 aparecen agrupados en la esquina inferior izquierda, indicando valores bajos en Ta y Mn respecto al Nb y Fe. En el caso de los minerales de la mina de Mimosa, hay mayores contenidos en Ta y Mn y, por tanto, menores en Nb y Fe respecto a los de la mina de Arroyo del Prado.

Los contenidos de Nb, Ta, Fe y Mn proyectados en el diagrama triangular (Sn, Ti, W)-(Nb, Ta)-(Fe, Mn) siguen la tendencia marcada por la sustitución ideal de sustitución $2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} \leftrightarrow 3(\text{Ti}, \text{Sn})^{4+}$ definida por Cerný & Ercit (1985) (Fig. 18b).

Además, a partir de los análisis de microsonda se han obtenido imágenes de detalle de las inclusiones de rutilo y de columbita en las tres muestras, tanto de Electrones Secundarios (SE) como Retrodispersados (BSE). En estas imágenes se pueden diferenciar claramente las inclusiones de columbita de las de rutilo e ilmenita, presentando el rutilo un tono muy oscuro respecto a las fases de columbita más claras (Fig. 19a, b). En las inclusiones

de columbita de Mimosa se pueden observar claramente los zonados de crecimiento (Fig. 19c, d).

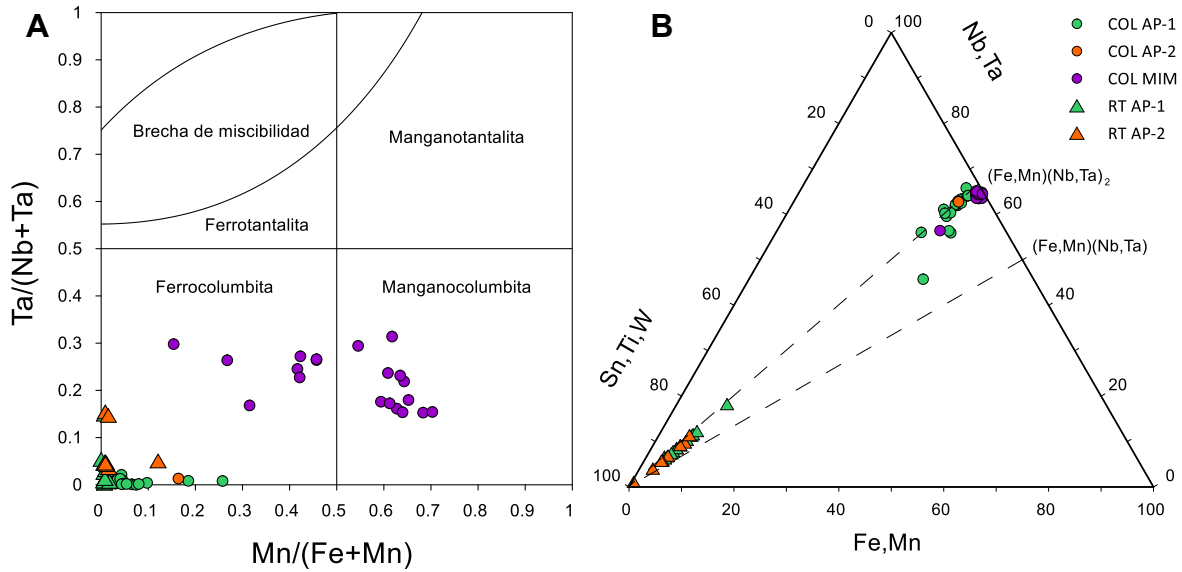


Fig 18: a) Diagrama binario $(Ta/(Nb+Ta))-(Mn/(Fe+Mn))$ b) Diagrama ternario $(Sn, Ti, W)-(Nb, Ta)-(Fe, Mn)$.

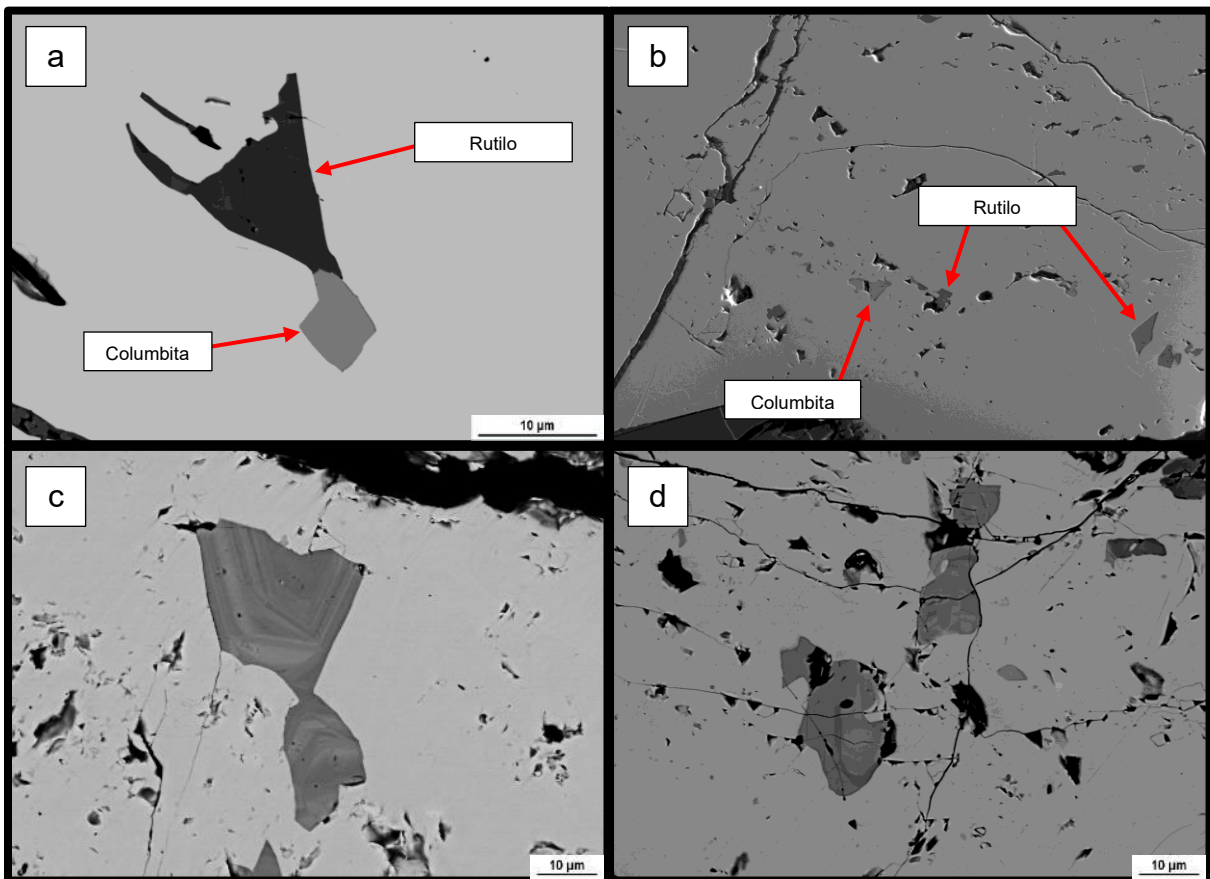


Fig 19: Imágenes de microsonda (EPMA) de las tres muestras analizadas. a) imagen de Electrones Retrodispersados de una inclusión de rutilo y columbita de la veta de cuarzo de Arroyo del Prado b) imagen de Electrones Secundarios de inclusiones de rutilo y columbita de la pegmatita de Arroyo del Prado c), d) imágenes de Electrones Retrodispersados de inclusiones de columbita con zonado interno de la pegmatita de Mimosa.

7.- DISCUSIÓN

Este estudio ha permitido caracterizar química y mineralógicamente las fases de Ti-Nb-Ta, presentes tanto en pegmatitas como en venas de cuarzo, en las minas de Arroyo del Prado y Mimosa en el distrito minero de Morille-Martinamor.

7.1 Minerales que concentran Nb y Ta

Entre los minerales observados, aquellos que presentan concentraciones de Nb-Ta son la casiterita y las inclusiones de rutilo y columbita. La comparación entre las mineralizaciones de las dos minas queda bien reflejada en los diagramas de caja y bigotes expuestos en las Fig. (15, 16 y 17).

Como se ha observado en las imágenes de catodoluminiscencia, las inclusiones únicamente se encuentran en las zonas de casiterita recristalizada (Fig. 20). Estas zonas recristalizadas y mineralizadas se relacionan con las últimas etapas de fracturación-disolución-recristalización que sufrió la casiterita, relacionado con la circulación de fluidos hidrotermales.

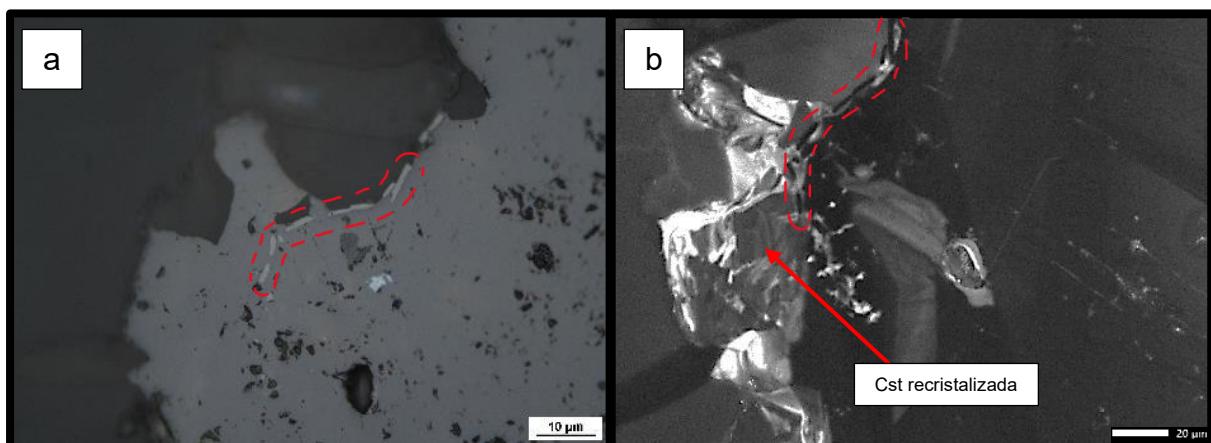


Fig 20: Imágenes de las mismas inclusiones de columbita de la pegmatita de Mimosa. **a)** imagen de microscopio óptico de luz reflejada **b)** imagen de catodoluminiscencia.

La presencia de estas inclusiones de columbita y rutilo puede sugerir que se trate de exsoluciones a partir de las fases de casiterita recristalizada, por lo que se observaría un empobrecimiento en estos elementos (Nb, Ta y Ti). Lo cierto es que no se observa ninguna diferencia química, a partir de los datos de EPMA, entre los cristales de casiterita primaria y los de casiterita recristalizada, por lo que su precipitación podría relacionarse con algún aporte hidrotermal posterior, externo o de la propia evolución interna en el caso de las pegmatitas, de fluidos enriquecidos en Nb, Ta y Ti. Aunque tampoco se descarta la posibilidad de que los metales fueran liberados durante la disolución de la casiterita primaria, donde se encontraban en solución sólida.

Las inclusiones, tanto de columbita como de rutilo, se distribuyen por lo tanto únicamente en las fases de casiterita recristalizada, con una morfología predominantemente alotriomorfa, lo que sugiere que su precipitación fue relativamente posterior a la cristalización del mineral anfitrión. Sin embargo, también se han identificado cristales idiomorfos-subidiomorfos de columbita, principalmente en la pegmatita de Mimosa, que podrían ser singénicas con la cristalización del mineral anfitrión.

Además, en ocasiones se observa la presencia de diferentes fases minerales compartiendo una misma inclusión. Se trata de minerales diferentes que han crecido de forma simultánea aprovechando el mismo espacio ya que en ocasiones se observan bordes compartidos.

También hay que tener en cuenta la cantidad y el tamaño de las inclusiones de cada muestra. En el caso de la pegmatita de Mimosa, donde solo hay cristales de columbita, las inclusiones son de un tamaño muy superior al de las inclusiones de la pegmatita de Arroyo del Prado, aunque algo menos abundantes. En el caso de la vena de cuarzo de Arroyo del Prado, las inclusiones son algo menos abundantes que en la pegmatita, y la mayoría de las inclusiones son de rutilo, teniendo las de columbita un tamaño generalmente muy pequeño.

7.2 Comparación de contenidos de Nb y Ta

La casiterita destaca por sus concentraciones variables en Nb y Ta, con variaciones significativas entre las minas (Fig. 15); la casiterita de la pegmatita de la mina Mimosa es la que presenta mayores concentraciones de Nb₂O₅ y Ta₂O₅ (<1.5% Nb₂O₅ y <1.2% Ta₂O₅) seguido de la casiterita de la pegmatita de Arroyo del Prado (<0.8% Nb₂O₅ y <0.1% Ta₂O₅), y siendo la casiterita presente en las venas de cuarzo de esta última mina la que menor concentración presenta de estos elementos (<0.4% Nb₂O₅ y <0.08% Ta₂O₅) (Tablas 1, 2 y 3).

Las fases de rutilo, solo presentes en las dos muestras de Arroyo del Prado, presentan concentraciones destacables de Nb₂O₅ y Ta₂O₅, siendo la pegmatita (AP-CST-1) la que tiene mayor concentración de Nb₂O₅ (hasta un 27%) y la vena (AP-CST-2) la que presenta más Ta₂O₅ (hasta un 3%) (Fig. 17 y Tablas 2 y 3).

Las inclusiones de columbita muestran diferencias químicas notables entre las mineralizaciones de ambas minas. En la mina Mimosa, las fases de columbita de la pegmatita tienen mayores concentraciones de Ta₂O₅ (hasta un 32%) en comparación con la columbita de las mineralizaciones de la mina de Arroyo del Prado. En Arroyo del Prado, los cristales de columbita de la veta de cuarzo y de la pegmatita presentan mayores concentraciones de

Nb_2O_5 (hasta un 75%) y menor contenido de Ta_2O_5 (<3%) respecto a Mimosa (Fig. 16 y Tablas 1, 2 y 3).

7.3 Distribución de Nb y Ta en el domo metamórfico

A partir de los datos proporcionados por Bermejo *et al.*, (2023), que propone un modelo de distribución de las fases de Ti y Nb-Ta a escala del domo según el nivel estructural en el que se encuentra cada mina, se ha llevado a cabo un análisis integrador que combina dichos datos con los obtenidos en este trabajo. Este enfoque refuerza el modelo planteado, ya que los resultados aquí presentados coinciden con las tendencias observadas previamente. Además, mientras que la publicación original se centra en la distribución de Nb y Ta en rutilo, este estudio amplía la perspectiva al incluir la columbita, algo especialmente relevante ya que esta última representa el principal objetivo de exploración frente al rutilo. Para ilustrar estas variaciones se han elaborado diagramas de caja y bigotes, así como un diagrama binario que muestra la distribución de Nb y Ta en los cristales de rutilo y de columbita en los diferentes niveles estructurales del domo. Las minas empleadas para la elaboración de estas gráficas son, de zonas internas a externas; Atalaya (ATL), Valle Largo (VAL), Adoración y María (AYM), Berta y Pilar (BYP), Mimosa (MIM), El Cubito (CUB), Arroyo del Prado (AP) (Fig. 21).

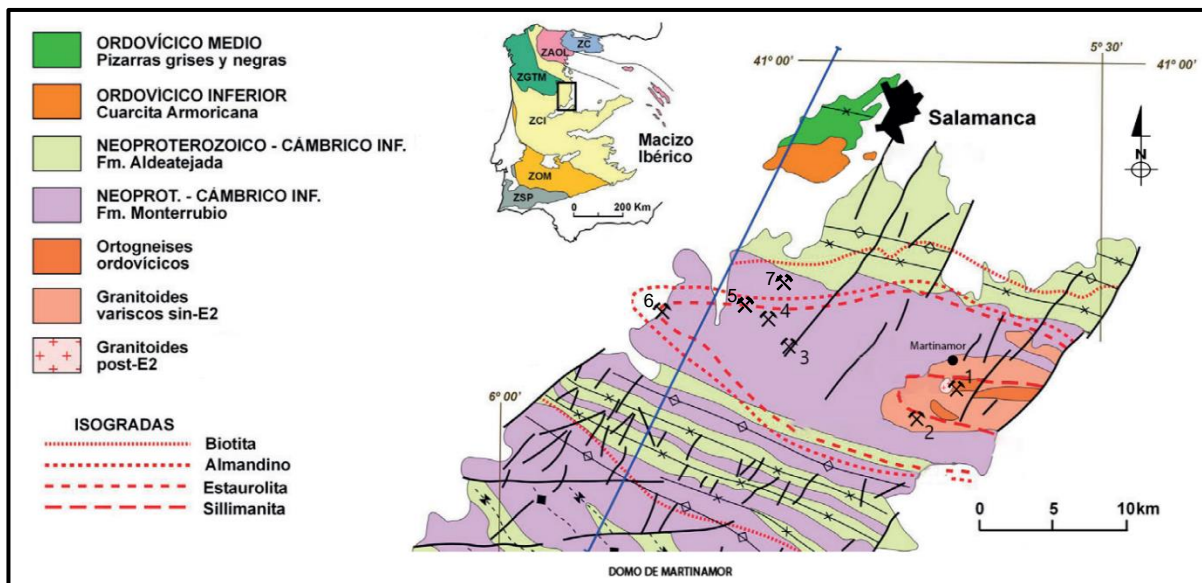


Fig 21: Mapa geológico del domo de Martinamor con la localización de las minas estudiadas por Bermejo *et al.*, (2023): 1) Atalaya (ATL), 2) Valle Largo (VAL), 3) Adoración y María (AYM), 4) Berta y Pilar (BYP), 5) Mimosa (MIM), 6) El Cubito (CUB), 7) Arroyo del Prado (AP). Modificado de Martínez Catalán *et al.*, (2019).

La distribución del Nb en los cristales de rutilo presentes en las mineralizaciones del domo muestra una tendencia cóncava desde las zonas estructuralmente más profundas hacia las más someras, observando un acusado descenso de las concentraciones entre la zona de la sillimanita (Sill) y la de la estaurolita (St) (Fig. 22). Por otro lado, en la distribución de las concentraciones de Ta en el rutilo se observa una distribución similar en todos los niveles, a excepción de los cristales de rutilo analizados en la mina El Cubito, entre la zona de la

sillimanita y el almandino (Alm), los cuales presentan unas concentraciones muy superiores a los de las demás minas (Fig. 23), lo que indica una distribución más heterogénea de este metal frente al Nb en un contexto amplio y complejo como es el del sistema mineral del domo.

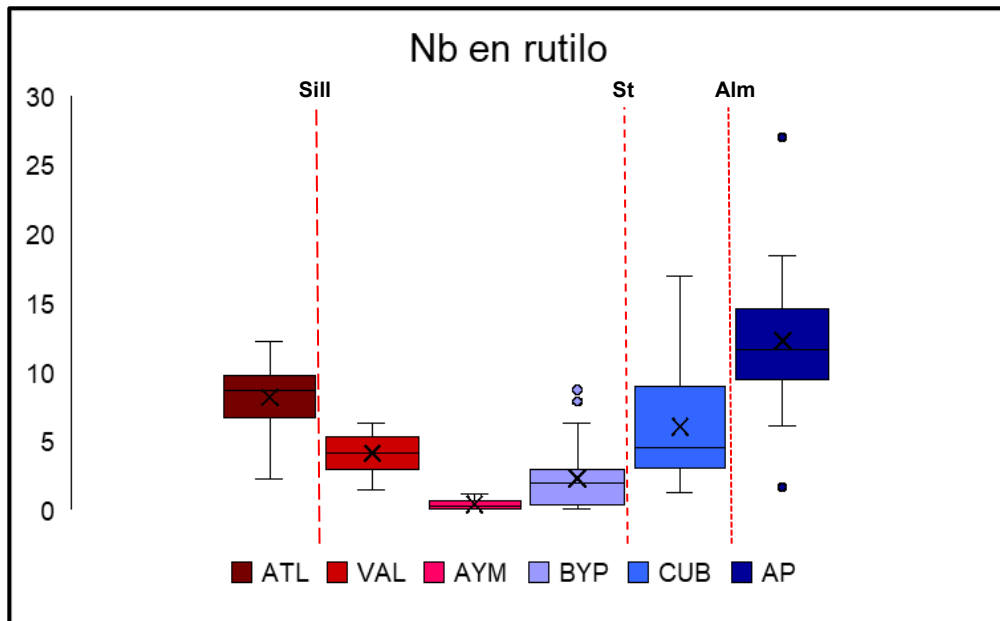


Fig 22: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Nb en las fases de rutilo analizadas en las diferentes minas del domo. Los tonos rojos corresponden con zonas estructuralmente internas del domo mientras que los tonos azules con zonas externas. Sill; sillimanita. St; estaurolita. Alm; almandino.

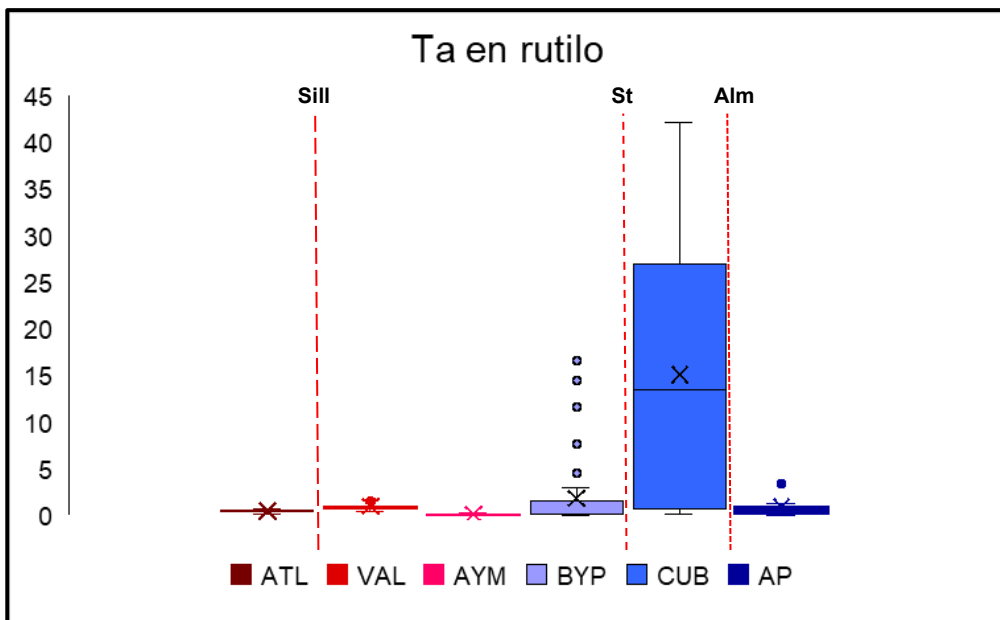


Fig 23: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Ta en las fases de rutilo analizadas en las diferentes minas del domo. Los tonos rojos corresponden con zonas estructuralmente internas del domo mientras que los tonos azules con zonas externas. Sill; sillimanita. St; estaurolita. Alm; almandino.

En cuanto a la distribución del Nb en los cristales de columbita analizados en las diferentes minas del domo, nuevamente se observa una tendencia clara creciente de las concentraciones hacia las zonas estructuralmente más someras, siendo las más

empobrecidas las que se encuentran entre las isograsas de la estauroлита y la sillimanita, y coincidiendo con la distribución de las concentraciones de Nb anteriormente expuestas en el rutilo (Fig. 24). El Ta, en contraposición al Nb, y como cabe esperar, presenta una disminución de las concentraciones hacia las zonas externas, encontrando las mayores concentraciones entre la zona de la sillimanita y de la estauroлита, y una brusca disminución a partir de esta última (Fig. 25).

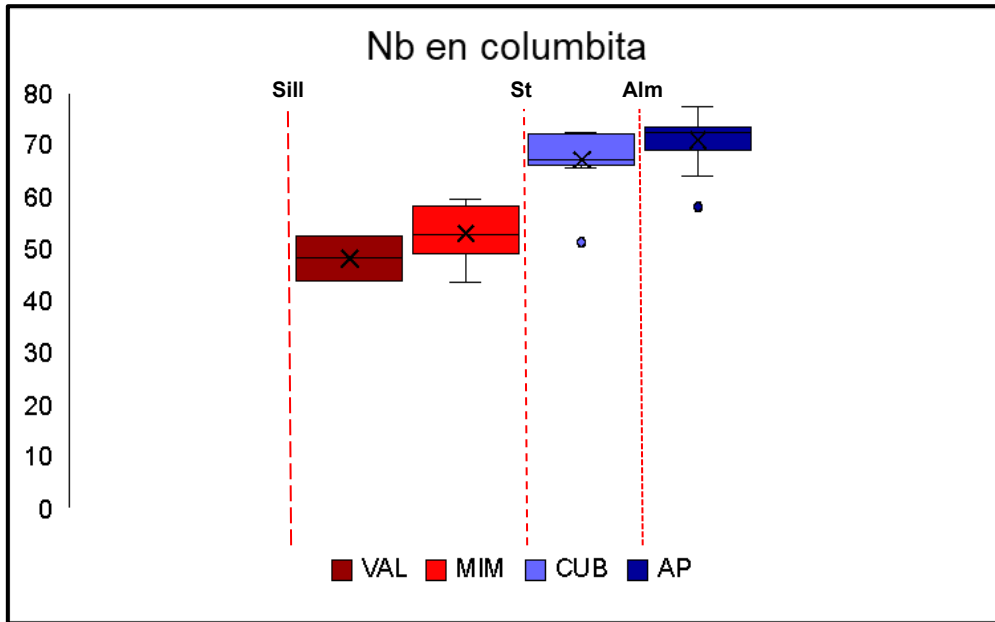


Fig 24: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Nb en la columbita analizada en las diferentes minas del domo. Los tonos rojos corresponden con zonas estructuralmente internas del domo mientras que los tonos azules con zonas externas. Sill; sillimanita. St; estauroлита. Alm; almandino.

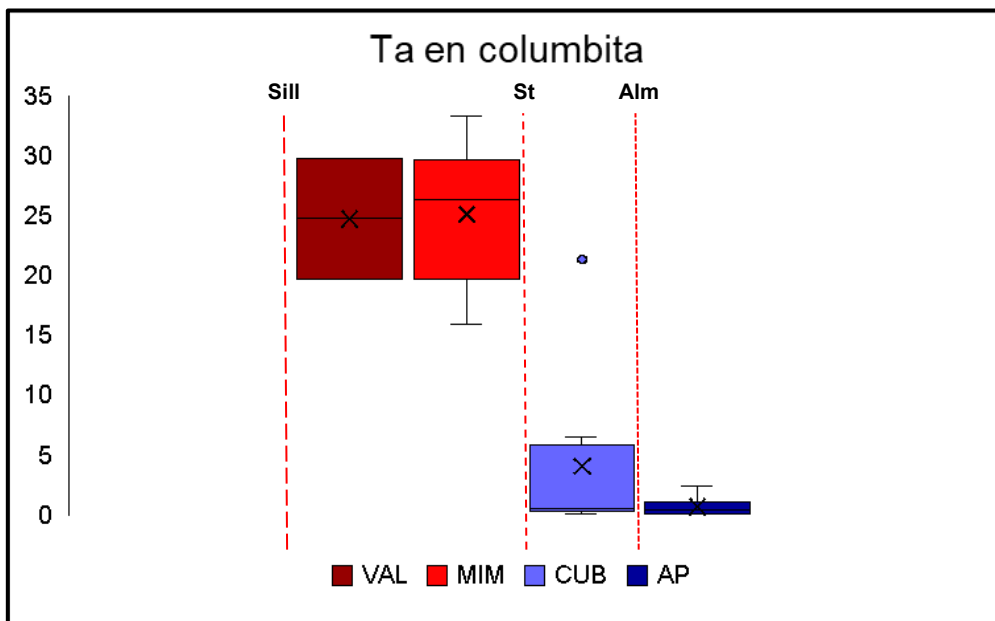


Fig 25: Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de Ta en la columbita analizada en las diferentes minas del domo. Los tonos rojos corresponden con zonas estructuralmente internas del domo mientras que los tonos azules con zonas externas. Sill; sillimanita. St; estauroлита. Alm; almandino.

En el gráfico binario se puede observar, además de un descenso en el contenido en Ta en la columbita, un enriquecimiento en Fe respecto al Mg hacia las zonas externas del domo (Fig. 26), representando una transición de manganocolumbita a ferrocolumbita. Esto podría relacionarse con una mayor interacción de los fluidos hidrotermales con la roca encajante (Michaud & Pichavant, 2019) y, por tanto, mayor distancia del área fuente, la cual se considera en el núcleo del domo, debido a la ausencia de cuerpos graníticos aflorantes fuera de la zona de la sillimanita.

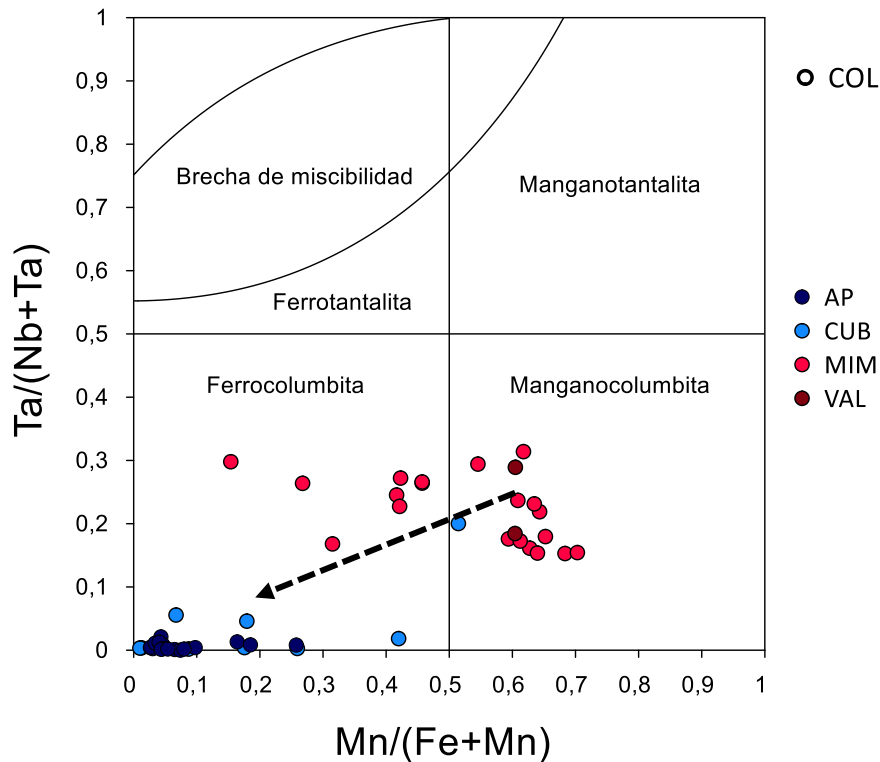


Fig 26: Diagrama binario $(Ta/(Nb+Ta))-(Mn/(Fe+Mn))$ con los análisis de concentraciones de diferentes cristales de columbita en cuatro minas del domo localizadas en diferentes niveles estructurales. La flecha indica la evolución hacia zonas estructuralmente más externas.

7.4 Criterios de exploración

Por lo tanto, en caso de una campaña de exploración para extracción de recursos centrada en el Nb en las minas Arroyo del Prado y Mimosa, los dos objetivos principales serían las pegmatitas, tanto de Mimosa como de Arroyo del Prado. En Arroyo del Prado las concentraciones de Nb en la columbita son mayores, pero la abundancia de inclusiones de columbita es mucho menor, aunque las numerosas inclusiones de rutilo presentan concentraciones relativamente altas y probablemente explotables de Nb. Por otro lado, aunque en Mimosa las concentraciones de Nb en la columbita son algo menores, la abundancia, gran tamaño y única presencia de columbita hace que resulte en un objetivo

aparentemente más viable y rentable para la extracción de Nb. Respecto a la extracción de Ta, la pegmatita de Mimosa sería claramente el objetivo.

Además, se ha observado que las concentraciones de Nb en las fases de rutilo son significativas, tanto en la pegmatita como en la veta de cuarzo de Arroyo del Prado, por lo que también se pueden tener en cuenta para la extracción de este elemento. También hay que destacar la abundancia de inclusiones de rutilo, principalmente en la pegmatita de Arroyo del Prado, que pueden ser de gran interés en caso de que los objetivos se centren también en la extracción de Ti.

Por otra parte, la casiterita no supone un mineral de interés para la extracción de Nb y Ta debido a su baja concentración en estos elementos, pero no se puede descartar para su exploración al tratarse del mineral que alberga las inclusiones de rutilo y columbita, y puede ser utilizado como un importante trazador en la exploración de Nb y Ta a diferentes escalas.

En cuanto a la exploración a escala del domo, a partir de los diagramas de caja y bigotes elaborados con los datos de concentraciones de Nb y Ta en los cristales de rutilo y de columbita, la exploración centrada en el Nb debería enfocarse en las zonas más externas del domo (por encima de la zona de la estaurolita), si es posible en las pegmatitas, y más concretamente en la columbita, la cual presenta concentraciones muy superiores de Nb respecto al rutilo. En el caso de la exploración centrada en el Ta, las actividades deberían enfocarse en las zonas internas del domo (por debajo de la zona de la estaurolita), tanto en pegmatitas como en vetas de cuarzo, y nuevamente centrándose en la columbita, aunque hay que destacar las elevadas concentraciones de Ta en los cristales de rutilo de las vetas de cuarzo de El Cubito.

Los criterios de exploración a escala del domo únicamente se basan en los datos de concentraciones de elementos en rutilo y en columbita. Serían necesarios también estudios detallados en los que, como en este trabajo, se comparen las pegmatitas y las vetas de cuarzo en el resto de los niveles estructurales, y se realicen observaciones y descripciones como el tamaño y abundancia de las mineralizaciones, ya que puede darse el caso de que, como ocurría en la mina Arroyo del Prado, las concentraciones de Nb en la veta de cuarzo sean relativamente superiores a las de la pegmatita pero la abundancia y tamaño de las fases minerales sea muy pequeña, o que una pegmatita en un nivel con concentraciones más bajas en Nb (por encima de la zona de la estaurolita) sea un objetivo mejor que una zona de mayor concentración debido al tamaño y abundancia de las mineralizaciones, como ocurría entre las pegmatitas de Mimosa y Arroyo del Prado. En estos casos, los criterios de exploración pueden cambiar el enfoque establecido en un principio.

8.- CONCLUSIONES

Mineralogía y distribución de las concentraciones de Nb y Ta

Los minerales que presentan los mayores contenidos de Nb, Ta y Ti son el rutilo y la columbita. Estas fases se encuentran principalmente en forma de inclusiones dentro de la casiterita, y su formación está relacionada con procesos de disolución-recristalización de esta, probablemente relacionados con la circulación de fluidos hidrotermales tardíos.

Así mismo, la casiterita no presenta concentraciones de gran interés económico en estos elementos. Sin embargo, es el mineral que los alberga, en forma de inclusiones de rutilo y columbita. Esto hace que, una vez identificados los cuerpos mineralizados, la casiterita pueda utilizarse como trazador para la exploración de estos elementos a escala microscópica o de muestra de mano.

En cuanto a los tipos de mineralización, las pegmatitas presentan una mayor concentración de Ti, Nb y Ta frente a las mineralizaciones filonianas. Entre las pegmatitas estudiadas resalta la de Mimosa, por su contenido en Nb y Ta ya que, a pesar de tener una cantidad algo menor de inclusiones, son únicamente de columbita y presentan todas tamaños mucho mayores que en las de otras minas estudiadas.

Distribución de Nb y Ta en el domo

Las fases minerales de Nb y Ta, tanto rutilo como columbita, muestran un patrón de distribución diferenciado en los distintos niveles estructurales del domo. Este patrón observado da un mayor peso al modelo de distribución de Nb y Ta en el domo, en el que las mineralizaciones en zonas internas de la estructura presentan mayor concentración de Ta, mientras que las mineralizaciones de zonas externas están enriquecidas en Nb.

Criterios de exploración

La distribución de Nb y Ta en los distintos niveles estructurales del domo sugiere que las actividades de exploración deben centrarse en las zonas más externas para el Nb y en las zonas internas para el Ta. Además, dentro de estas zonas, las pegmatitas destacan como los objetivos principales para la extracción de ambos metales.

9.- BIBLIOGRAFÍA

- Ajhuacho, E.C., & Velasco, C.H. (2002). Tantalio: Un metal estratégico. *Revista Metalúrgica*, 23.
- Angadi, S.I., Sreenivas, T., Jeon, H.S., Baek, S.H., & Mishra, B.K. (2015). A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices. *Minerals Engineering*, 70, 178-200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.009>.
- Barrion, S., Gómez Barreiro, J., Compañía, J.M., & Dos Santos, K. (2020). Mineralizaciones metálicas del extremo oriental del distrito de Morille-Martinamor (Salamanca, España). *Acopios*, 11: 37-119.
- Bea, F., Montero, P. & Zinger, T. (2003). The Nature, Origin, and Thermal Influence of the Granite Source Layer of Central Iberia. *The Journal of Geology*, 111, 579-595.
- Bermejo, D., Ortega, L., Barrios Sánchez, S., Tavazzani, L., Castiñeiras, P., Chelle-Michou, C., Crespo, E., Dos Santos Alves, K., & Gómez-Barreiro, J. (2025, en revisión). Late Variscan Tectonic Orogenic Collapse as a Trigger of Sn-W Mineralizing Systems. U-Pb ore Geochronology Across the Martinamor Gneissic Dome (Salamanca, Spain). *Ore Geology Reviews*.
- Bermejo, D., Ortega, L., Castiñeiras, P., Crespo-Feo, E., Barrios, S. & Gómez Barreiro, J. (2022). Modelo petrogenético de las mineralizaciones de Sn-W asociadas al domo de Martinamor (Salamanca): planteamiento del problema. *Revista la Sociedad Española de Mineralogía*, 26, 26-27.
- Bermejo-López, D., Ortega Menor, L., Castiñeiras Gracia, P., Crespo-Feo, E., Barrios, S. & Gómez Barreiro, J. (2023). Variación composicional de las fases de Ti-Nb-Ta en los distintos niveles estructurales del domo de Martinamor (Salamanca). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 27, 15-16.
- Borrajo, I., Tornos, F., Stein, & H., Hanchar, J.M. (2024). Geochronology and decoupling controls of Sn-(Ta-Li) and W-(Sn) mineralization in the Iberian Variscan Massif, Spain and Portugal. *Ore Geology Reviews*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106253>
- Caruana de las Cagigas, L., & González Calleja, E. (2014). La producción y contrabando de wolframio en España durante la Primera Guerra Mundial. *Ayer*, 95, 183-209. <https://www.jstor.org/stable/24759475>
- Černý, P. & Ercit, T.S. (1985). Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bulletin de Minéralogie*, 108, 499-532.
- Černý, P. & T. Scott, E. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2005-2026.
- Cerný, P., Chapman, R., Simmons, W.B., & Chackowsky, L.E. (1999). Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *American Mineralogist*, 84, 754-763.
- Černý, P., London, D. & Novák, M. (2012). Granitic Pegmatites as Reflection of Their Sources. *Elements*, 8, 289-294. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.4.289>
- Chuan, X.Y., Lu, A.H., Chen, J., Li, N., & Guo, Y.J. (2008). Microstructure and photocatalytic activity of natural rutile from China for oxidation of methylene blue in water. *Mineralogy and Petrology*, 93, 143-152.
- Diez Balda, M.A., García Casquero, J.L., Monteserín López, V., Nozal Martín, F., Pardo Alonso, M.V. & Robles Casas, R. (1990). Cizallamientos subverticales posteriores a la

segunda fase de deformación Hercínica al sur de Salamanca (Zona Centro Ibérica). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 3, 117-125.

Diez Balda, M.A., Martínez Catalan, J.R. & Ayarza Arribas, P. (1995). Syn-collisional extensional collapse parallel to the orogenic trend in a domain of steep tectonics: the Salamanca Detachment Zone (Central Iberian Zone, Spain) *Journal of Structural Geology*, 17 (2), 163-182.

European Commission. (2017). Methodology for establishing the EU list of critical raw materials. Luxembourg: Publications Office of the European Union. ISBN 978-92-79-68051-9. <https://doi.org/10.2873/769526>

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.

Gardiner, N.J., Plain, R.M., Koopmans, L., Mangler, M.F., & Robb, L.J. (2024). On tin and lithium granite systems: A crustal evolution perspective. *Earth-Science Reviews*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104947>

Lehman, B., Ishihara, S., Michel, H., Miller, J., Rapela, C., Sánchez, A., Tistl, M., Winkelmann, L. (1990). The Bolivian tin province and regional tin distribution in the Central Andes; a reassessment. *Economic Geology*, 83, 1044-1058. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.5.1044>

Lehmann, B. (2021). Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402-403. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105756>

London, D. & Morgan, G.B. (2012). The Pegmatite Puzzle. *Elements*, 8, 263-268.

London, D. (2008). Pegmatites. *Canadian Mineralogist Special Publication*, 10, 368 pp.

Martínez Catalán, J.R., Díez Balda, M.A., Escuder Viurete, J., Villar Alonso, P., Ayarza, P., González Clavijo, E. & Díez Montes, A. (2019). Cizallamientos dúctiles de escala regional en la provincia de Salamanca *Geo-Guías*, 11.

Martínez-Catalán, J. (2011). The Central Iberian arc: Implications for the Iberian Massif. *Geogaceta*, 50 (1), 7.

Martínez-Catalán, J., Martínez-Poyatos, D., & Bea, F. (2004). In: Vera J.A. (ed.) *Geología de España*. SGE-IGME, 68-69.

Meinhold, G. (2010). Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, 102, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.001>

Michaud, J.A.S., & Pichvant, M. (2019). The H/F ratio as an indicator of contrasted wolframite deposition mechanism. *Ore Geology Reviews*, 104, 266-272. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.015>

Monteserín, V., Martín-Serrano, A., Santisteban, J.I., Díez Balda, M.A., Bellido, F., & García Casquero, J.L. (2000). Mapa Geológico de España, Escala 1:50.000, Hoja 503, Las Veguillas, Instituto Geológico y Minero de España.

Morgan, G.B. & London, D. (1999). Crystallization of the Little Three-layered pegmatite-aplite dike, Ramona District, California *Contrib Mineral Petrol*, 136, 310-330.

Quesada, C., & Oliveira, J.T. (2019). *The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach: Vol 2: The Variscan Cycle*. Springer Nature.

Rajak, D.K., Jordaan, R., Gómez-Arias, A., & Purcell, W. (2022). Extractive metallurgy of columbite-tantalite ore: A detailed review. *Minerals Engineering*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107917>

- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., & Lima, A. (2018). Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geology Reviews*, 95, 408-430. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.027>
- Romer, R.L., & Kroner, U. (2016). Phanerozoic tin and tungsten mineralization – Tectonic controls on the distribution of enriched protolith and heat sources for crustal melting. *Gondwana Res.* 31, 60-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2015.11.002>
- Roth, R.S., & Coughanour, L.W. (1995). Phase equilibrium relations in the systems titania-niobia and zirconia-niobia. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 55 (4), 209-213.
- Scott, K.M. (1988). Phyllosilicate and rutile compositions as indicators of Sn specialization in some southeastern Australian granites. *Mineral*, 23, 159-165.
- Shaw, R.A., Goodenough, K.M., Deady, E., Nex, P., Ruzvidzo, B., Rushton, J.C., & Mountney, I. (2022). The magmatic-hydrothermal transition in lithium pegmatites: petrographic and geochemical characteristics of pegmatites from the Kamativi area, Zimbabwe. *The Canadian Mineralogist*, 60, 957-987.
- Sosa, G.M., Augsburger, M.S., & Pedregosa, J.C. (2002). Columbite-group minerals from rare-metal granitic pegmatites of the Sierra de San Luis, Argentina. *Eur. J. Mineral*, 14, 627-636.
- Stilling, A., Cerný, P., & Vanstone, P.J. (2006). The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance. *The Canadian Mineralogist*, 44, 599-623.
- Sweetapple, M.T., Grigson, M.W., Tornatora, P., & Urgine, S. (2019). The Archean Mt. Cattlin spodumene pegmatite group and 3D geochemical mapping of large “unzoned” pegmatites of economic significance. *The Canadian Mineralogist*, 57, 803-805. <https://doi.org/10.3749/canmin.AB00026>
- Timón-Sánchez, S., Orío, R.M., & Montes, A.D. (2018). Óxidos de Sn-Nb-Ta en las venas de cuarzo de la Mina Arroyo del Valle Largo, Distrito de Morille-Martinamor (Salamanca). *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 23, 45.
- Tornos, F., & Gumiel, P. (1992). El wolframio y estaño: aspectos económicos y metalogénicos. In J. García Guinea & J. Martínez Frías (Eds.), *Recursos Minerales de España* (pp. 379-394). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Tornos, F., Galindo, C., Crespo, J.L., & Spiro, B.F. (2008). Geochemistry and origin of calcic tungsten-bearing skarns, Los Santos Central Iberian zone, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 46 (1), 87-109.
- Valladares, M.I., Barba, P., Ugidos, J.M., Colmenero, J.R. & Armenteros, I. (2000). Upper Neoproterozoic-Lower Cambrian sedimentary successions in the Central Iberian Zone (Spain): sequence stratigraphy, petrology and chemostratigraphy. Implication for the other European zones. *Int. J. Earth Sci*, 89, 2-20.