

In memoriam REOCÍN (Cantabria, Noord-Spanje)

door Leo Stephan *)

De Reocín zink-loodemijn, gelegen 5 kilometer ten westen van Torrelavega in de provincie Cantabria, is niet meer. Hij werd begin dit jaar gesloten. Afb. 1. Hij is wel een natuurlijke dood gestorven omdat er nog maar weinig reserves over waren.

Reocín was na de Navanmijn in Ierland de grootste lood-zink producerende mijn van Europa. Andere Spaanse lood- en zinkmijnen, zoals Rubiales in Galicië, La Unión iets ten noorden van Cartagena en La Troya in het Baskenland, zijn Reocín voorgegaan. Er wordt misschien nog wat lood en zink gewonnen als bijproduct van complexe massieve pyrietertsen in de Pyriet Gordel in Zuid-Spanje (Sevilla district). Maar daar is dan ook alles mee gezegd. Ten gevolge van de sluiting van Reocín is nu ook Spanje geen belangrijke lood- en zinkproducent meer, evenals Duitsland (met de mijnen Meggen in Sauerland en Rammelsberg in de Harz)

en in een wat mindere mate Zweden, Noorwegen en Frankrijk. Zinkerts zal nu geïmporteerd moeten worden om de smelters Nieva y Arno (Asturië) en Hinojedo (Cantabrië) lopende te houden.

Historie

De Reocín lood-zink afzetting werd ontdekt in 1856 door de Belgische mijnningenieur Jules van der Heyden à Hauzeur. Hij was toen algemeen directeur van de Belgische maatschappij Real Compañía Asturiana de Minas.

Het ontginnen van de mijn begon in 1857 en werd vervolgd zonder één enkele onderbreking tot aan het begin van dit jaar, dus voor bijna 150 jaar. Uitgaande van de grootte van de afzetting aan het oppervlak, namelijk 3000 x 200 meter, werd er in het begin alleen maar dagbouw uitgeoefend. Er werden aanvankelijk alleen z.g. secundaire ertsen (oxiden en carbonaten van zink en lood), zoals calamien, smithoniet, hydrozinkiet en cerussiet, gewonnen. Om de productie te handhaven begon men in 1909 met ondergrondse mijnbouw, hoewel de "open pit" in productie bleef tot 1943. In 1929 moest men tengevolge van de toenemende diepte van de ondergrondse werken een nieuwe verticale schacht bouwen, de Santa Amelia schacht.

In 1965 begon men weer de open pit te bewerken op een onregelmatige basis. In 1976 werd besloten de open pit weer op continue basis te bewerken.

In 1904 verschenen de eerste sulfide (primaire) mineralen en nu was er een duidelijk andere bewerking van de ertsen nodig. In 1922 begon men met testwerk voor flotatie (flotatie = mineraalscheiding d.m.v. schuim) en in 1927 werd flotatie voor het eerst op industriële schaal toegepast. Zie het kader.

In 1981 nam Asturianas de Zinc S.A. alle activiteiten over van

Real Compañía de Minas, inclusief die van de Reocín-mijn. Het gerucht deed de ronde dat Asturianas de Zinc slechts 1 peseta voor Reocín betaalde, het zou een verliesmakende mijn zijn. Vanaf deze dag begon men een rigoureuze campagne om de

Flotatie

Froth flotation: in het Nederlands schuimscheiding, kortweg flotatie, is een mineraalscheidingstechniek die in de mijnbouw veel gebruikt wordt. Flotatie is één van de vele processen in het domein van mineraalscheiding. Andere scheidingsprocessen zijn simpelweg gebaseerd op zwaartekracht, zoals schudtafels, cyclonen en spiralen, maar ook het pannen naar goud, een methode die al aan de Egyptenaren bekend was. Weer andere zijn gebaseerd op magnetische of elektrostatische separatiemethoden. Ook bestaan er chemische processen om de kostbare mineralen van het afval (gangmateriaal) te scheiden. Een voorbeeld hiervan is de cyanidatie van goudertsen. Hierbij gaat het goud in oplossing door een verbinding met cyaan te vormen; later wordt de verzadigde goudoplossing weer neergeslagen waarbij het goud vrijkomt. Er bestaan zelfs biologische scheidingsprocessen, bijvoorbeeld het bewerken van goudhoudende pyriet met bacteriën, waarbij de pyriet wordt afgebroken en het goud vrijkomt. Zoals u ziet, mineraalscheiding is een vak apart, zo ook de flotatie.

Flotatie is een ingenieuze scheidingstechniek die is uitgevonden in het begin van de vorige eeuw. Hierbij wordt schuim gemaakt door toevoeging van zeepachtige substanties (z.g. schuimers). De luchtbelletjes hechten zich bij preferentie aan bepaalde mineralen, bijv. sulfiden zoals chalcopyriet (CuFeS_2), galeniet (PbS) of sfaleriet (ZnS). De luchtbelletjes inclusief het gewilde mineraal zweven (Eng.: float) als het ware naar het oppervlak van de flotatiebak, waar het oppervlakteschuim met het mineraal voortdurend wordt afgeschraapt. Hierdoor wordt een scheiding van waardevolle en niet-waardevolle mineralen verkregen. Toevoeging van bepaalde reagentia kan ervoor zorgen dat sommige mineralen zullen gaan drijven en andere zinken.

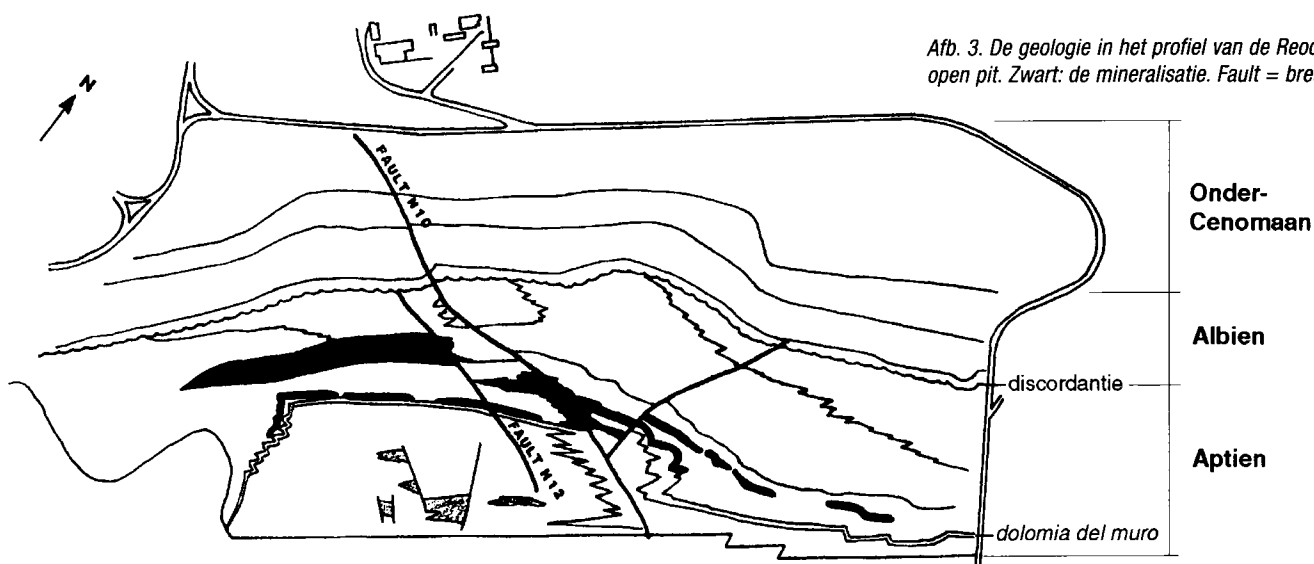
We kunnen verschillende soorten van flotatie onderscheiden. Ten eerste **bulkflotatie**, dit is flotatie van complexe ertsen die resulteert in een gecombineerd concentraat van verschillende ertsmineralen. Hiertegenover staat **selectieve flotatie**. Dit is flotatie van één specifiek ertsmineraal. Hierbij wordt een specifieke reagens toegevoegd die bepaalde mineralen bedekt met een waterafstotende film, zodat deze mineralen zich niet aan de stroom van luchtbelletjes zullen hechten en alleen het mineraal van belang gewonnen wordt.

Wat ook de methode moge zijn, de mineralogie en de textuur van het mineraal zijn uiterst belangrijk. Indien de korrelgrootte van de **liberatie** (vrijwording) van een bepaald mineraal niet helemaal bereikt wordt zullen ertsfragmenten vergroeid met gangmateriaal afgestoten worden en zal de **recuperatie** (primaire winning) van een bepaald mineraal niet optimaal zijn. Aan de andere kant kan een erts fijner gemalen worden zodat bijna alles gewonnen wordt. Maar dit brengt natuurlijk weer extra kosten met zich mee. Het is daarom belangrijk om de juiste balans van liberatiekorrelgrootte en recuperatie te krijgen.

*) Drs. L.A. Stephan was werkzaam als exploratie-geoloog.



Afb. 2. De Reocín open pit.



Afb. 3. De geologie in het profiel van de Reocín open pit. Zwart: de mineralisatie. Fault = breuk.

afzetting te onderzoeken. Nieuwe ertsreserves werden aangetoond. Tegelijkertijd begon men met de modernisering en mechanisering van de mijnoperaties. Een nieuwe flotatieplant met een capaciteit van 3000 ton per dag werd in gebruik genomen. Nu lukte het om, tezamen met de pre-concentratieplant, 1,75 miljoen ton erts per jaar te behandelen. Reocín was een echt grote mijn; de oorspronkelijke reserves werden geschat op zo'n 80 miljoen ton à 11 % Zn en 1% Pb.

Geologie

Reocín behoort tot de klasse van laag-gebonden lood-zinkafzettingen in carbonaten (z.g. *carbonate hosted deposits*). De afzetting is gelegen op de zuidoostelijke flank van de Santillana Syncline in het bekken van Vasco-Cantabrië. Afb. 2. Dit bekken bestaat voornamelijk uit Jura- en Krijt-sedimenten, die liggen op een Hercynisch geplooid basement. De oudste gesteenten die in de Santillana Syncline dagzomen is het Keuper (Trias), dat bestaat uit evaporieten, gips en klei. Soms zijn er wat kalkstenen uit de Lias (Jura) aanwezig, die gekenmerkt worden door karstverschijnselen en gedeeltelijke dolomitatie. Op de Lias ligt Onder-Krijt, in Wealden-facies (zoetwatergesteenten), gekenmerkt door een dikke laag terrigene sedimenten. Hoger in de Onder-Krijt-formatie ligt het Aptien. Dit is 360 meter dik en bestaat uit een ritmische opeenvolging van detritische materialen (kleien en mergels) en carbonaten (kalkstenen en dolomieten). Dit depositiepatroon wordt vervolgd in het Albien. Het Albien ligt

niet conform, maar met een erosiediscordantie op het Aptien en is gemiddeld 100 meter dik. Het bestaat uit een detritische opeenvolging van mergels en zandstenen. Het bovenste deel van deze serie bevat ook twee gedeeltelijk gedolomitiseerde kalksteenbanden, gescheiden door een interval van terrigene materiaal van 20 meter dik. Het Cenomaan (Boven-Krijt) is gemiddeld 340 meter dik en bestaat voor het overgrote deel uit detritische sedimenten maar tegen de top hebben we kalksteeninschakelingen. Deze kalksteeninschakelingen zijn zeer bekend, omdat ze de beroemde Altamira-grotten met prachtige voorbeelden van paleolithische kunst huisvesten. Het bovenste deel van de hier beschreven opeenvolging van de Santillana Syncline bestaat uit mergels van Turonien-Senonien ouderdom (Boven-Krijt). De belangrijkste economische mineralisaties van Reocín liggen in het lagere deel van de Aptien-carbonaten dat in deze zone een dikte heeft van 150 meter en totaal is gedolomitiseerd. Afb. 3.

Om de mineralisatie te begrijpen beginnen we met de oudste gesteenten in de mijn. Deze Aptien-gesteenten bestaan uit een donkergrijze kalksteen met veel fossielen (*caliza margosa*) en zijn niet gemineraliseerd. De laag is ongeveer 50 m dik en wordt beschouwd als een goed herkenbare *marker horizon* voor het hele gebied. Hierop ligt een massieve, soms grof kristallijne, ongeveer 8 m dikke dolomiet (*dolomia del muro*) die de vloer van de afzetting vormt maar in feite niet gemineraliseerd is, afgezien van plaatselijk wat pyriet. Hierna krijgen we de gemineraliseerde successie, bestaande uit compacte, beige dolomiet en dolomiet met



Afb. 4. "Hanekam" van markasietskristallen. Op de voorgrond: pyriet. Beeldbreedte: 5 mm.

holruimten. Deze opeenvolging loopt in feite door tot de paleo-karstzone (discordantie), die de grens met het Albien vormt. De mineralisatie loopt over de hele lengte van de pit. In het westen van de mijn is de gemineraliseerde zone 70 – 80 m dik en in het oosten, in een zone die bekend staat als de Barrendera, bereikt de mineralisatie zelfs een dikte van 200 - 250 m.

De breuken nr. 10 en 12 met richting N110 O (afb. 2) zijn van het type afschuiving en zijn waarschijnlijk synsedimentair (in de tijd van de afzetting gevormd). Zij hebben de mineralisatie ten eerste beïnvloed, de rijkste verterste zones volgen deze breuken en ook de gedolomitiseerde vloer is in de nabijheid van deze breuken veel dikker.

Mineralen

Voor een grote mijn als Reocin is de variëteit van de mineralen in feite gering. Hier volgen de meest voorkomende mineralen.

Primaire mineralen

Sfaleriet (ZnS) vormt het belangrijkste economische mineraal in de afzetting. De kleur varieert van heel licht tot heel donker, afhankelijk van het ijzergehalte. Zie bijv. afb. 8.

Galeniet (PbS). De kristallen zijn klein, gewoonlijk minder dan 1 mm groot.

Markasiet (FeS₂) komt voor als hanekamvormige en als radiaal-stralige aggregaten. Afb. 4.

Pyriet (FeS₂) is zeldzaam. Een fraai handstuk, met uitgerekte kubusvlakken, is op de voorplaat van deze Gea afgebeeld.

Melnikoviet (Fe₃S₄). Komt voor als vezelige tot radiaalstralige massa's of nodules en is geassocieerd met breuken. Het is ontstaan uit een gel en verweert meestal gemakkelijk.

Gangmineralen

Dolomiet (Ca,MgCO₃) is wit en komt voor als overkorstingen in de eindfase van de mineralisatie. Zie de voorplaat.

Calciet (CaCO₃) vormt rhomboëdrische of scalenoëdrische kristallen.

Secondaire mineralen

Smithsoniet (ZnCO₃) wordt gevormd bij de oxidatie van sfaleriet en komt voor als concreties en korrelige massa's.

Cerussiet (PbCO₃) komt voor als witte concreties en als kleine rose-achtige massa's.

Goethiet (FeOOH) komt vaak in grotere massa's voor en wordt vergezeld door andere ijzermineralen.

Melanteriet (FeSO₄·7H₂O) is groen van kleur en komt alleen in de mijn voor als een gevolg van de omzetting van melnikoviet.

Epsomiet (MgSO₄·7H₂O) komt voor in de vorm van witte naalden en ontstaat uit dolomiet en markasiet.

Een bezoek aan de mijn

Het is maar weinigen gelukt om de Reocin-mijn te bezoeken. In de beginjaren '90 lukte het mij als exploratiemanager voor een multinational in Spanje ook niet. Dat was wel te begrijpen want we waren een concurrerende maatschappij. Bovendien houden mijnbouwfirmas niet zo erg van pottenkijkers. Later, in 1998, als consultant voor de Ierse maatschappij CSA, lukte het me wel. We onderzochten toen de mogelijkheden voor joint-venture-exploratie. Maar toen waren de tijden ook duidelijk veranderd, want er waren nog maar reserves voor 5 jaar. Men was wel genooddaakt om verder te exploreren naar nieuwe afzettingen. We kregen een volledige rondleiding, zowel ondergronds als in de open pit. Afb. 5, 6 en 7.



Afb. 5. Mijnwerkers ondergronds aan het werk.



Afb. 6. Een blik op de verertsing in de mijn: gebande sfaleriet (licht: ijzerarm en donker: ijzerrijk).

Het is mij onbekend of mijn onderhandelingspogingen geleid hebben tot een positief resultaat. Wel is het duidelijk dat er geen nieuwe afzetting is gevonden.

Het ontstaan van het erts

Tot slot een woord over de genese van de afzetting. Meer dan 100 jaar hebben geologen zich beziggehouden met de oorsprong van de Reocín-afzetting. De theorieën die men bedacht heeft variëren van een exhalatieve tot een metasomatische, sedimentaire of zelfs een karstoorsprong. Dit komt omdat de genetische processen zeer complex zijn. Tegenwoordig bestaat er een werkhypothese, die gebaseerd is op observaties. Deze worden samengevat als volgt:

- er bestaat een duidelijke lithologische samenhang, want de mineralisatie is alleen aanwezig in ankeritische dolomieten;
- de mineralisatie beïnvloedt het nevengeesteente niet;
- er bestaat een duidelijk verband tussen de structurele omstan-

digheden en de mineralisatie. De mineralisatie valt samen met de richting van de breuken N110 O;

- hoewel de mineralisatie in strikte zin geen lagen vormt volgt hij toch de gelaagdheid;
- gelamineerde (fijngelaagde) structuren laten een proces van plastische deformatie net na de depositie zien (afb. 6);
- in de hele afzetting kan men vele colloforme (uit een gel ontstane, concentrische) texturen opmerken, die zijn gegroeid rondom een kern van galeniet. Afb. 7 en 8.
- er bestaan ook latere mineralisaties met een karstoorsprong of t.g.v. tektonische remobilisaties.

Hieruit heeft men geconcludeerd dat de vroegste mineralisatie in het bekken verband houdt met het transport d.m.v. zoutoplossingen rijk aan Mg-, Fe-, Zn- en Pb-ionen en geassocieerd is met convectiestromen t.g.v. beginnend diapirisme. Deze oplossingen vonden een weg naar boven via gereactiveerde breuken uit het Paleozoïcum. Deze breuken zouden op hun beurt weer verband houden met de opening van de Golf van Biscaye. De oorsprong



Afb. 7. Colloforme en gelaagde structuren van de sfalerietverertering in de Reocin-zinkmijn.

met de belangrijkste ontwikkeling volgens de breukrichting N110 O. Dit proces zorgde voor een secundaire mineralisatie, geassocieerd met karstvullingen.

Een derde episode van remobilisatie was geassocieerd met tektonische bewegingen, die plaats vonden terwijl of nadat de niet-verharde afzetting overging tot een vast gesteente.

van de anionen kan liggen in de zoutlagen van het Keuper maar de oorsprong van de kationen staat meer ter discussie. Ze konden bijvoorbeeld door uitloging komen uit de "Wealden facies" of lagere horizonten. Dit proces vond met tussenpozen plaats en is de aanleiding van de afzetting van zink gelijktijdig met de depositie in het bekken. De opheffing in het Albien had tot gevolg dat er karstificatie (karstvorming) optrad van de dolomiet



Afb. 8. Colloforme, concentrische textuur van lichtgekleurde, ijzerarme en donkere, ijzerrijkere sfaleriet in een handstuk. Beeldbreedte: 15 mm.

APATIET in beeld

De apatietgroep behoort tot de Fosfaten en omvat 22 mineralen, waarvan een aantal heel zeldzaam is.

De verschillen tussen de diverse apatiëten berust op de chemische samenstelling. Deze samenstelling bepaalt dan ook de naam. Als het element chloor aanwezig is, spreekt men van *chloorapatiet*. Is er fluor in het spel dan is de naam: *fluorapatiet*. Bij *hydroxylapatiet* is er een hydroxylgroep (OH) ingebouwd. Deze namen kunnen alleen aan een specimen gegeven worden als de chemische samenstelling inderdaad bekend is. Weet men niet wat de chemische samenstelling is, dan noemt men het betreffende stuk alleen *apatiet*. Apatiet is dus eigenlijk een verzamelnaam.

De achterkant van het omslag is gewijd aan apatiet. Het violette kristal is een fluorapatiet. Het iets schuin liggende kristal erboven is waarschijnlijk een hydroxylapatiet. Verder zijn te zien gestrekte pyriet en kleine siderietkristallen. De hele groep zit op een groot, helder kwartskristal. De herkomst is het beroemde mijngebied van Panasqueira in centraal Portugal, waar centimetersgrote apatietkristallen voorkomen in en op grote, heldere kwartskristallen. Begeleidende mineralen zijn, behalve kwarts: wolframiet, cassiteriet, pyriet, arsenopyriet, chalcopyriet, markasiet, sideriet. Het violette apatietkristal meet 0,8 cm. Het berust in de collectie van Herman van Dennebroek.

Tentoonstelling over APATIET

Over apatiet is veel te vertellen. Het is een algemeen mineraal uit een mineraalgroep met veel aspecten.

Veel van deze eigenschappen werden vertoond in de expositie APATIET, die tijdens het Geologisch Evenement Amsterdam op 27 okt. j.l. in de educatieve ruimte was ingericht.

Elke keer weer wordt er tijdens het G.E.A. een tentoonstelling opgesteld, waarin een bepaald aspect van de geologie centraal staat. In kort bestek wordt dan het onderwerp van zoveel mogelijk kanten benaderd. Vaak staat er een mineraal of een mineralelengroep te kijk. Ditmaal was dat dus apatiet. Op 25 april 2004 is er weer een G.E.A. Het thema zal dan zijn: **de Carboon-periode**.