



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

---

**INSTITUTO DE GEOFÍSICA**

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS  
FORMADAS EN AMBIENTES NATURALES  
(YACIMIENTOS DE FIERRO EN AMÉRICA LATINA):  
EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO Y  
FASES MINERALES DE TRANSFORMACIÓN EN SUS  
PROPIEDADES MAGNÉTICAS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**MARÍA DE LA LUZ RIVAS SÁNCHEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS M. ALVA VALDIVIA**

**MÉXICO, D. F., 2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS  
FORMADAS EN AMBIENTES NATURALES  
(YACIMIENTOS DE FIERRO EN AMÉRICA LATINA):  
EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO Y  
FASES MINERALES DE TRANSFORMACIÓN EN SUS  
PROPIEDADES MAGNÉTICAS**

## **AGRADECIMIENTOS**

Con agradecimiento y amplio reconocimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas para continuar preparándome.

Mi gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Con afecto y agradecimiento al Dr. Luís Manuel Alva Valdivia, por la valiosa oportunidad de realizar esta interesante investigación doctoral, que me llevo a lograr con gran satisfacción lo que siempre tuve en mente, la identificación de nanopartículas de magnetita en el yacimiento de fierro de Peña Colorada, México. Su importante apoyo y sugerencias permitió que esta investigación se extendiera a otros depósitos de fierro de América Latina, identificándose nanoestructuras de magnesioferrita e ilmenita en EL Morro, Brasil.

Toda mi gratitud y agradecimiento al Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada (CMBJPC), en especial al Ing. Mario Ruiz Sandoval, Director General del CMBJPC e Ing. Miguel A. Ramos Molina, Director de Tecnología, por el valioso reconocimiento que realizaron de esta investigación, que muestra una vez más su importante apoyo y confianza. Con sincero afecto al Ing. J. Jesús Enciso, Suptte. Ingeniería de Proceso, al Ing. Roberto Villalobos, responsable de Exploración - Explotación, Geología y Minado e Ing. José de la Luz Portugal, Área de Geología y Minado.

Con sincero agradecimiento y aprecio al Dr. Miguel Ramos Gonzáles. Su valioso y atinado consejo me ayudo a no desalentarme y a continuar con confianza y entusiasmo.

Deseo agradecer también en forma especial a mi jurado de examen: Dr. José M. Saniger Blesa, Director del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Dr. Alipio Calles, Director General de Asuntos del Personal Académico, UNAM, Dra. Beatriz Ortega Guerrero, Investigadora del Instituto de Geofísica, de la UNAM, Dr. Luís M. Alva Valdivia, Investigador del Instituto de Geofísica, UNAM, a la Dra. Margarita Reyes, Responsable de Microscopia Electrónica del Instituto de Geología e Investigadora del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, UNAM, al Dr. Jesús Arenas Alatorre, Investigador de materiales nanoestructurados del Departamento de Materia Condensada del Instituto de Física, UNAM, a todos ellos mi gratitud por su valioso tiempo invertido en la revisión de la tesis doctoral. Aprecio su actitud cordial, respetuosa y con gran profesionalismo, creando un ambiente propicio para compartir conmigo su amplio conocimiento y experiencia, a través de sus observaciones y comentarios. Su importante apoyo, me permitió llegar a la defensa de la tesis doctoral.

Con agradecimiento a la Dra. Blanca Mendoza Ortega, Coordinadora del Posgrado en Ciencias de la Tierra, por brindarme su apoyo y confianza. Con aprecio a sus colaboradoras Mónica L. Salgado y Araceli Chamán.

Mi reconocimiento y agradecimiento al Dr. Jesús Arenas Alatorre, Investigador del Instituto de Física de la UNAM, por su valioso tiempo invertido en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, haciendo posible la identificación de nanopartículas minerales. Por enseñarme a realizar a detalle los estudios y cálculos necesarios para el análisis e identificación cristalográfica de nanoestructuras, la utilización de programas, análisis de imágenes, etc. También agradezco el apoyo del Sr. Luís Rendón.



Al Departamento de Paleomagnetismo del Instituto de Geofísica de la UNAM por facilitarme el uso de sus laboratorios y equipos. En especial al Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi y Dra. Ana María Soler por su orientación y valiosos comentarios. Con agradecimiento al M. C. Antonio González Rangel, Ing. Martín Espinoza y M. C. Gabriel Vázquez, por la asistencia técnica en la operación de equipos. Un reconocimiento especial a la Sra. Aída Sáenz por su oportuna ayuda.

Con aprecio y gratitud a la Dra. Margarita Reyes, M. C. Carlos Linares y Dr. Hugo Delgado, investigadores del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM, por su apreciable apoyo en la realización de los estudios por microsonda electrónica de barrido con análisis multielemental.

Al Dr. Limón y al Dr. Trapaga, investigadores del CINVESTAP del Instituto Politécnico Nacional, con agradecimiento por su importante apoyo y contribución en los estudios de Espectroscopía Raman.

Mi gratitud a la Dra. Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y la Dra. Teresa Puig del Instituto de Geología de la UNAM, por su valioso apoyo en los estudios de difracción de rayos X.

Con aprecio y agradecimiento al Ing. Rolando Nieto, Director del Centro Experimental Oaxaca del Servicio Geológico Mexicano, por facilitarme la preparación de muestras por Cyclosizer.

Con agradecimiento a su apreciable apoyo, siempre muy oportuno y satisfactorio al Ing. J. Carlos Rivas, Dra. Beatriz Rivas, Ing. Ricardo Rivas y M. C. Leticia Rivas.

Con aprecio a mis compañeros de posgrado por su valiosa ayuda, en especial a la M. C. Marcela Martínez L., M. C. Ramón Torres y M. C. Rosalva Pérez G., con agradecimiento al M. C. Jorge F. Rivas O., M. C. Alejandro Rodríguez R., M. C. María, por su valioso apoyo.

Al Departamento de Cómputo del Instituto de Geofísica, en especial a Héctor por toda su ayuda. Al servicio de la biblioteca de Ciencias de la Tierra, en especial al Sr. Antonio Sánchez por su valioso apoyo.

*En memoria de mis padres: Rafaela Sánchez y Jesús Rivas*

*Con aprecio a mis hermanos:  
Leticia, Ricardo, Beatriz, Isabel, Juan Carlos y mi cuñada Gaby*

*Con cariño a mis sobrinos: Jesús Rafael y José Carlos*

*A mis tíos Lupita, Luís y Raquel*

*Con gratitud a todas las personas que me brindaron su apoyo y confianza*



Minatitlán, Colima, 02 Enero del 2007.

Dra. Blanca Mendoza Ortega  
Coordinadora del Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra  
Presente

Por medio de la presente, la empresa “Consortio Minero Benito Juárez Peña Colorada, S. A. de C. V.”, con sus instalaciones en el Estado de Colima, desea hacer patente su reconocimiento a la M.C. Ma de la Luz Rivas Sánchez por el extraordinario trabajo de investigación doctoral realizado al yacimiento ferrífero de Peña Colorada.

La maestra Rivas ha colaborado estrechamente con nosotros desde octubre de 1987, integrándose a diferentes proyectos de investigación aplicada sobre el depósito de fierro de Peña Colorada; su trabajo sobre la mineralogía ha sido un apoyo importante en las áreas operativas de geología, minado, beneficio metalúrgico y peletizado. Sus investigaciones han generado nuevo conocimiento del yacimiento Peña Colorada, en un ambiente de integración y discusión de los resultados con los responsables de las áreas operativas; la cultura de calidad de la empresa favorece el trabajo en equipo dirigido a la mejora continua, lo que ha permitido con base en sus aportaciones, optimizar en forma sustancial la capacidad de los procesos metalúrgicos, contribuyendo a la competitividad del pellet de Peña Colorada a nivel nacional e internacional.

En los últimos años la maestra Rivas se ha dedicado al desarrollo de su tesis doctoral, bajo la asesoría del Dr. Luís M. Alva Valdivia, dentro del programa de posgrado de Ciencias de la Tierra del Instituto de Geofísica de la UNAM.

**Consortio Minero Benito Juárez Peña Colorada, S.A. de C.V.**  
Avenida del Trabajo No. 1000  
Tel. (01-3) 331-06-40 Fax. 331-06-62  
Manzanillo, Colima, México.  
E-Mail: aramos@cmbjpc.com.mx



La investigación de la maestra Rivas llevo al hallazgo de nano-partículas de magnetita en la mineralización de fierro de Peña Colorada, lo que involucro un trabajo a detalle de la caracterización cristalográfica de las nano-estructuras de magnetita y un minucioso estudio de sus implicaciones por efecto del tamaño de grano y fases nano-minerales de transformación en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas. Los resultados obtenidos representan un aporte científico importante al conocimiento del yacimiento Peña Colorada, proporcionando información de frontera sobre su origen y los mecanismos ambientales que influyeron en su formación.

Agradezco la atención que brinde a la presente.

Reciba un cordial saludo.

Atentamente

Ing. Miguel A. Ramos Molina  
Director de Tecnología

C.c.p. Comité del posgrado de Ciencias de la Tierra  
Comité del Jurado Doctoral  
Ma. de la Luz Rivas Sánchez

Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada, S.A. de C.V.  
Avenida del Trabajo No. 1000  
Tel. (01-3) 331-06-40 Fax. 331-06-62  
Manzanillo, Colima, México.  
E-Mail: aramos@cmbjpc.com.mx



**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
DESARROLLO TECNOLÓGICO**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



25 de Enero de 2007

**Dra. Blanca Mendoza Ortega**

Coordinadora del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Presente

Con respecto a la tesis doctoral de la M. C. María de la Luz Rivas Sánchez con el título "Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de hierro en América Latina): efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas" me permito hacer el siguiente comentario:

*La investigación realizada es pionera e innovadora en su tipo, muestra un estudio sistemático para la identificación de nanoestructuras de magnetita naturales, generadas en yacimientos de hierro, proporcionando información sobre sus propiedades magnéticas inusuales y distintivas, como una nueva alternativa de estudio y aplicación en Ciencias de la Tierra, permitiendo que la investigación de los minerales naturales ocupen su lugar en los estudios de Nanociencia, para futuras aplicaciones tecnológicas.*

La investigación realizada por la M. en C. Rivas, establece las bases para la investigación de nanopartículas de óxidos magnéticos en depósitos de hierro, como un novedoso campo de estudio y aprovechamiento económico de estos recursos naturales.

Atentamente

Dr. José M. Saniger Blesa  
Integrante del Jurado

Dra. Blanca Mendoza Ortega  
Coordinadora del Posgrado en Ciencias de la Tierra  
Presente

Por este medio le expreso mi opinión sobre la investigación doctoral realizada por la M. C. María de la Luz Rivas Sánchez, “Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de fierro en América Latina): efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas”. Esta investigación describe por primera vez la presencia de nanopartículas de magnetita en depósitos de fierro, mostrando su comportamiento distintivo y particular en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas. El estudio de las nanopartículas de magnetita permitió establecer sus mecanismos de formación, en respuesta a procesos hidrotermales que motivaron su generación y crecimiento por nucleación, al aumento de temperatura. Lo novedoso y la importancia de estos resultados permitieron explicar el origen de este tipo de depósito.

La tesis de la M. C. Rivas muestra una nueva faceta de investigación con implicaciones en el estudio de depósitos minerales económicos, con una importante dirección hacia el estudio y aplicación en nanotecnología.

Reciba un cordial saludo.

Atentamente



Dr. Alipio Calles  
Integrante del Jurado



30 de enero 2007.

Dra. Blanca Mendoza Ortega  
Coordinadora  
Posgrado en Ciencias de la Tierra.

Estimada Dra. Mendoza,

En relación a la tesis de doctorado presentada por la MC Ma. de la Luz Rivas Sánchez, titulada *Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de fierro en América Latina): efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas*, le reitero la opinión que emití en el voto aprobatorio, en el sentido de que considero que el trabajo presentado por la MC Rivas reúne los requisitos propios de una investigación doctoral.

Atentamente,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'B. Guerrero', with a horizontal line underneath.

Dra. Beatriz Ortega Guerrero  
Integrante del Jurado



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE GEOLOGIA  
APARTADO POSTAL 70-296 CIUDAD UNIVERSITARIA  
04510 MEXICO, D. F.

México, D.F., a 30 de enero del 2007.

Dra. Blanca Mendoza Ortega  
Coordinadora del Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra  
Presente

Por medio de la presente deseo informar que la tesis de doctorado en Ciencias de la Tierra, de la M. en C. María de la Luz Rivas Sánchez con el título "Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de fierro en América Latina): efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas" en mi opinión es un extenso y excelente trabajo llevado a cabo con esmero y dedicación lo que se demuestra con ya un trabajo publicado y otros por publicar.

La maestra Rivas con gran experiencia en el área de microanálisis con microscopía electrónica, demostró su gran capacidad siendo para mi un honor el haber colaborado con ella en el desarrollo de su tesis en éste aspecto de mi área de trabajo.

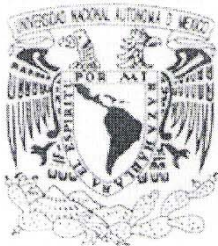
Considero que su tesis es de gran nivel y generará nuevas investigaciones de interés científico y aplicación tecnológica.

Atentamente

Dra. Adela Margarita Reyes Salas  
Laboratorio Universitario de Petrología  
Microscopía Electrónica  
Instituto de Geología







## INSTITUTO DE FÍSICA

Departamento de Materia Condensada

Apartado Postal 20-364 C.P. 01000 México, D.F.

México, D.F., a 17 de enero del 2007.

**Dra. Blanca Mendoza Ortega**  
**Coordinadora del Posgrado de Ciencias**  
**De la Tierra UNAM**

Por este conducto le informo que a una vez revisado el trabajo de tesis de doctorado en Ciencias de la Tierra, de la M. en C. María de la Luz Rivas Sánchez, intitulado: “Nanopartículas de óxidos magnéticos naturales (depósitos de fierro en América Latina), efectos del tamaño de grano en sus propiedades magnéticas”, hago de su conocimiento mi reconocimiento al trabajo desarrollado por la M. en C. Rivas, el cual es un trabajo muy extenso en el que se correlacionan las propiedades magnéticas de nanopartículas de magnetita con su tamaño, de depósitos minerales de diferentes sitios de Latinoamérica, lo cual considero muy relevante en las potenciales aplicaciones del material nanoestructurado identificado en el lugar denominado “Peña Colorada” en el estado de Colima.

El trabajo desarrollado cumple ampliamente las expectativas de un proyecto de doctorado, del cual se ha publicado un trabajo en una revista de circulación internacional y dos más fueron enviados a arbitraje para su publicación. Adicionalmente se están correlacionando los resultados obtenidos en este proyecto de doctorado con muestras sintetizadas de nanopartículas de magnetita por un servidor y de esta manera profundizar más en este estudio.

Atentamente

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jesús A. Arenas Alatorre'.

Dr. Jesús A. Arenas Alatorre  
Investigador asociado “C”  
Departamento de Materia Condensada

# CONTENIDO

## RESUMEN

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II.</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	5
	2.1. Caracterización mineralógica y textural	5
	2.2. Química mineral	6
	2.3. Clasificación granulométrica	6
	2.4. Identificación de nanofases de oxidación del Fe y comportamiento superparamagnético	6
	2.5. Propiedades magnéticas complementarias	7
	2.6. Estudio cristalográfico de nanoestructuras minerales	8
	2.7. Fases micro-nanominerales de transformación por de la temperatura	8
<b>III.</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	9
	3.1. Depósitos de fierro en México	9
	3.1.1. <i>Peña Colorada, Colima</i>	10
	3.1.2. <i>Las Truchas, Michoacán</i>	14
	3.2. Depósito Fe-P en Brasil	15
	3.2.1. <i>Distrito Minero El Morro</i>	15
	3.3. Depósitos Ferríferos de Chile	18
	3.3.1. <i>El Romeral</i>	19
	3.3.2. <i>Pleito Melón y Cristales</i>	20
	3.3.3. <i>El Laco</i>	20
<b>IV.</b>	<b>PANORAMA GEOLÓGICO</b>	25
	4.1. Depósitos de fierro en México	25
	4.1.1. <i>Peña Colorada</i>	25
	4.1.1.a. <i>Yacimientos minerales</i>	28
	4.1.2. <i>Las Truchas</i>	30
	4.1.2.a. <i>Yacimientos minerales</i>	30
	4.2. Depósitos de Fe-P en Brasil	32
	4.2.1. <i>El Morro</i>	32
	4.3. Depósitos Ferríferos en Chile	34
	4.3.1. <i>El Romeral</i>	37
	4.3.1.a. <i>Yacimientos minerales</i>	41
	4.3.2. <i>Pleito Melón y Cristales</i>	41
	4.3.3. <i>El Laco</i>	44

V. DISCUSIÓN	47
5.1. Peña Colorada, México	47
5.1.1. Tipo de muestras	47
5.1.2. Caracterización mineralógica	48
5.1.2.a. Magnetita a escala micrométrica	48
5.1.2.b. Magnetita y oro nativo a escala nanométrica	50
5.1.2.c. Análisis cristalográfico de nanopartículas de magnetita	54
5.1.3. Química Mineral de la magnetita	56
5.1.4. Efectos por tamaño de grano de la magnetita	58
5.1.4.a. Magnetita a escala micrométrica	58
5.1.4.b. Magnetita a escala nanométrica	59
5.1.5. Efecto en las propiedades físicas y químicas de la magnetita micro y nanométrica	60
5.1.5.a. Difracción de Rayos X	61
5.1.5.b. Espectroscopia Raman	63
5.1.6. Efectos en las propiedades magnéticas en la magnetita micro y nanométrica	64
5.1.6.a. Espectroscopia Mössbauer	64
5.1.6.b. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ )	66
5.1.6.c. Ciclo de histéresis y magnetización remanente isoterma	67
5.1.7. Fases micro y nano-minerales de transformación por efecto de la temperatura	75
5.1.7.a. Análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico	75
5.1.7.b. Susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura	79
5.1.7.c. Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de nanopartículas de magnetita sometidas a alta temperatura (650 °C y 750 °C)	85
5.1.7.d. Difracción de Rayos X	92
5.1.7.e. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia	95
5.1.7.f. Magnetización y ciclo de histéresis	97
5.1.8. Berthierina y chamosita: Indicadores genéticos de las condiciones ambientales de formación de las nanopartículas de magnetita	102
5.1.8.a. Mineralogía y ocurrencia textural de la berthierina	104
<b>Química Mineral (EPMA)</b>	110
<b>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución</b>	113
<b>Espectroscopia Mössbauer</b>	117
5.1.8.b. Mineralogía y ocurrencia textural de la chamosita	118
<b>Microscopía Óptica</b>	118
<b>Difracción de Rayos X</b>	120
<b>Química Mineral</b>	122
<b>Espectroscopia Mössbauer</b>	124
5.1.9. Petrogénesis y metalogénesis	125
5.1.10. Conclusiones	138

5.1.10.a. <i>Chamosita y berthierina como indicadores genéticos</i>	140
<b>5.2. Las Truchas, México</b>	142
5.2.1. <b>Tipo de muestras</b>	142
5.2.2. <b>Caracterización mineralógica y petrológica</b>	142
5.2.2.a. <i>Rocas huésped</i>	142
<b>Skarn de granate</b>	142
<b>Corneana Feldespática (Hornfels feldespático)</b>	142
5.2.2.b. <i>Mineralogía de la mena de hierro</i>	149
<b>Óxidos de Fe</b>	149
<b>Sulfuros</b>	150
5.2.3. <b>Química Mineral</b>	152
5.2.4. <b>Propiedades magnéticas</b>	158
5.2.4.a. <i>Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en porciento (<math>\chi_{FD}\%</math>)</i>	158
5.2.4.b. <i>Adquisición de curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura</i>	158
5.2.5. <b>Petrogénesis y metalogénesis</b>	162
5.2.6. <b>Conclusiones</b>	163
<b>5.3. El Morro, Brasil</b>	165
5.3.1. <b>Tipo de muestras</b>	165
5.3.2. <b>Caracterización mineralógica y petrológica</b>	165
5.3.2.a. <i>Carbonatita</i>	165
5.3.2.b. <i>Piroxenita Jacupiranga</i>	170
5.3.2.c. <i>Granodiorita</i>	174
5.3.3. <b>Química Mineral</b>	175
5.3.4. <b>Difracción de Rayos X</b>	177
5.3.5. <b>Espectroscopia Raman</b>	180
5.3.6. <b>Nanopartículas de magnesioferrita-Ti e ilmenita</b>	183
5.3.6.a. <i>Análisis cristalográfico de nanoestructuras de magnesioferrita-Ti</i>	183
5.3.7. <b>Propiedades magnéticas</b>	185
5.3.7.a. <i>Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia</i>	185
5.3.7.b. <i>Susceptibilidad magnética en función de la temperatura</i>	186
5.3.7.c. <i>Ciclo de histéresis y magnetización remanente isothermal</i>	189
5.3.8. <b>Petrogénesis y metalogénesis</b>	194
5.3.9. <b>Conclusiones</b>	198
<b>5.4. El Romeral, Chile</b>	200
5.4.1. <b>Tipo de muestras</b>	200
5.4.2. <b>Caracterización mineralógica y petrológica</b>	200
5.4.2.a. <i>Diorita Romeral (Sitios RD y RCE)</i>	202
5.4.2.b. <i>Corneana feldespática (Sitios RD y RCE)</i>	203

5.4.2.c. Esquisto de actinolita (Sitios RBL, RF)	206
5.4.2.d. Mineralogía del Mineral Masivo (Sitios RBL, RF, RMB, RMM)	209
5.4.2.e. Mineralogía del Mineral Diseminado (muestras RD y RCE)	210
<b>5.4.3. Química Mineral</b>	212
<b>5.4.4. Propiedades magnéticas</b>	213
5.4.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia $\chi_{FD\%}$	213
5.4.4.b. Susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura	214
5.4.4.c. Magnetización y ciclo de histéresis	216
<b>5.4.5. Petrogénesis y metalogénesis</b>	220
<b>5.4.6. Conclusiones</b>	227
<b>5.5. Pleito Melón y Cristales, Chile</b>	229
<b>5.5.1. Tipo de muestras</b>	229
5.5.1.a. Pleito Melón	229
5.5.1.b. Cristales	229
<b>5.5.2. Caracterización mineralógica y petrogénesis</b>	230
5.5.2.a. Pleito Melón	230
<b>Rocas ígneas</b>	230
<b>Roca encajonante</b>	232
<b>Mineralogía de la mena de Fe</b>	233
5.5.2.b. Cristales	235
<b>Rocas ígneas</b>	235
<b>Roca encajonante</b>	236
<b>Mineralogía de la mena de Fe</b>	237
<b>5.5.3. Química Mineral</b>	239
<b>5.5.4. Propiedades magnéticas</b>	241
5.5.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia	241
5.5.4.b. Susceptibilidad magnética a altas temperaturas	242
<b>5.5.5. Petrogénesis y metalogénesis</b>	245
<b>5.5.6. Conclusiones</b>	246
<b>5.6. El Laco Chile</b>	247
<b>5.6.1. Tipo de muestras</b>	247
<b>5.6.2. Caracterización mineralógica y petrológica</b>	247
5.6.2.a. Roca huésped – Laco Sur	247
5.6.2.b. Roca huésped – Laco Norte	251
5.6.2.c. Mena de fierro – Laco Sur	252
5.6.2.d. Mena de fierro – Laco Norte	253
<b>5.6.3. Química Mineral</b>	256
<b>5.6.4. Propiedades magnéticas</b>	258
5.6.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia	258
5.6.4.b. Susceptibilidad magnética a altas temperaturas	259
5.6.4.c. Magnetización y ciclo de histéresis	262

5.6.5. Petrogénesis y metalogénesis	263
5.6.6. Conclusiones	274
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>276</b>
<b>VII. REFERENCIAS</b>	<b>280</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
<b>III. ANTECEDENTES</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Depósitos de hierro en México</b>	
1. Plano de localización de los depósitos de hierro de México	
2. Plano de localización de El Morro, Brasil	
3. Plano de localización de los Distritos Mineros de Chile	
<b>IV. PANORAMA GEOLÓGICO</b>	<b>25</b>
4. Plano geológico del depósito de hierro de Peña Colorada	
5. Plano geológico del depósito Las Truchas, Michoacán	
6. Plano geológico de las carbonatitas de Jacupiranga	
7. Plano geológico de El Romeral	
8. Plano Geológico de Pleito Melón, Chile	
9. Plano geológico de El Laco, Chile	
<b>V. DISCUSIÓN</b>	<b>47</b>
<b>5.1. Peña Colorada, México</b>	
10. Magnetita (Mt) granular intercrecida con berthierina (B)	
11. Imagen contraste Z de berthierina (B) con nanopartículas de magnetita y oro	
12. Nanopartículas semiesféricas de magnetita incluidas en berthierina amorfa.	
13. HRTEM de una nanoestructura de magnetita de forma semiesférica	
14. Distribución de tamaños de partículas de tamaño micrométrico	
15. Distribución de tamaños de partículas a tamaño nanométrico	
16. Difracción de rayos X de la magnetita a tamaño micrométrico y nanométrico	
17. Espectros Raman de regiones seleccionadas de magnetita.	
18. Espectros de Mössbauer	
19. Ciclos de histéresis de partículas de magnetita micrométrica y nanométrica	
20. Diagrama Day et.al. (1977) de muestras de magnetita	
21. IRM de magnetita a escala micrométrica y nanométrica.	
22. Análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (ATG)	
23. Espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la Temp.	
24. Espectros de susceptibilidad magnética de nanopartículas de magnetita	
25. Espectro de susceptibilidad magnética de nano-magnética procesada a 750 °C	
26. Imágenes con contraste Z de nanopartículas de magnetita	
27. Histograma de una muestra del grupo An - 3 calentada a 650° C	
28. Imagen obtenida por HRTEM de una nanoestructura de magnetita	



29. Nanoestructura de magnetita en berthierina por HRTEM
30. Nanoestructura de maghemita de muestra calcinada a 750 °C.
31. Patrones de difracción de rayos X de nanopartículas de magnetita procesadas a diferentes temperaturas
32. Patrones de difracción de rayos X nanopartículas de magnetita y procesadas a diferentes temperaturas
33. Ciclo de histéresis de la muestra A-3n con nanopartículas de magnetita
34. Parámetros de IRM de la muestra A-3n, conteniendo nanopartículas de magnetita procesadas a diferentes temperaturas
35. Imágenes texturales de la berthierina al MO con luz transmitida:
36. Ocurrencias texturales de la berthierina
37. Patrones de difracción de rayos X de muestras de berthierina con diferentes ocurrencias texturales y calentadas a 550 °C
38. Imagen en contraste Z de nanopartículas semiesféricas de magnetita incluidas en la fase amorfa de berthierina
39. Imagen de alta resolución de la estructura cristalina de la berthierina
40. Berthierina mostrando la estructura cristalina
41. Espectro Mössbauer de la berthierina
42. Espectro Mössbauer de la berthierina
43. Patrones de difracción de rayos X de chamosita (Ch) en sus diferentes modos de ocurrencia textural y calentadas a 550 °C
44. Espectro Mössbauer de la chamosita
45. Diagrama de Fe/(Fe+Mg) vs <sup>IV</sup>Al (Damyanov y Vassileva, 2001)
46. Diagrama de <sup>IV</sup>Al vs <sup>VI</sup>Al (Damyanov y Vassileva, 2001), para la berthierina y chamosita en sus diferentes modos de ocurrencia textural
47. Diagrama de Mg/Fe vs Al/Si (Damyanov y Vassileva, 2001). Berthierina en sus diferentes modos de ocurrencia colocados en un origen marino
48. Diagrama triangular R<sup>+2</sup>-Al-Si (Velde, 1985; Damyanov y Vassileva, 2001)
49. Diagrama triangular de Al-Mg-Fe (Velde, 1985; Damyanov y Vassileva, 2001)
50. Imagen obtenida por electrones retrodispersados. Magnetita (Mt) intercrecida intergranularmente con berthierina (B)
51. Modelo genético del tipo sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX) propuesto para el depósito de Peña Colorada, México

## 5.2. Las Truchas

142

52. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas por EPMA de la muestra A4
53. Imagen obtenida por EPMA de la muestra A 4/8
54. Imagen obtenida por EPMA de la muestra A7
55. Imagen por EPMA de la muestra A 7/9
56. Imagen por EPMA de la muestra A7
57. Imágenes obtenidas por MO con luz reflejada
58. Gráficas de susceptibilidad magnética de muestras seleccionadas

## **5.2. El Morro, Brasil.**

165

59. Imágenes por MO de la carbonatita
60. Imágenes obtenidas por MO con luz reflejada de magnetita reemplazada por geiquelita
61. Imágenes por MO de la piroxenita de jacupiranga
62. Imágenes obtenidas por MO de exsoluciones de ilmenita y espinela de hierro contenidas en titanomagnetita
63. Imagen por MO de Cuarzogradiorita formada por granos anedrales y subedrales de oligoclasa, ortoclasa y cuarzo
64. Estudio de difracción de rayos X de la piroxenita de Jacupiranga
65. Difractogramas por difracción de rayos X de la muestra de piroxenita
66. Espectros Raman de regiones de ilmenita en las muestras 03M023 y 03M032
67. Espectros Raman de regiones de titanomagnetita en la piroxenita de Jacupiranga.
68. Imágenes por HRTEM de una nanoestructura de magnesioferrita en la piroxenita de Jacupiranga
69. Espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura en un concentrado magnético de titanomagnetita y magnesioferrita
70. Representación esquemática de los dominios magnéticos en el diagrama de Day et al., 1997, de las diferentes fracciones granulométricas
71. Ciclos de histéresis de titanomagnetita y magnesioferrita
72. Progresiva adquisición de IRM de titanomagnetita y magnesioferrita titanífera asociadas a ilmenita
73. MO de diferentes aspectos texturales de la titanomagnetita masiva y minerales asociados
74. MO de minerales metálicos en la piroxenita

## **5.4. El Romeral, Chile**

200

75. Imágenes al MO de la mena de hierro y la roca huésped de El Romeral
76. Imagen obtenida por EPMA de la magnetita masiva.
77. Gráficas de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura
78. Ciclos de histéresis de muestras de magnetita masiva
79. Curvas de adquisición de IRM en magnetita

## **5.5. Pleito Melón y Cristales, Chile**

229

80. MO de muestras de roca y mena de hierro del depósito de Pleito Melón
81. Depósito Cristales. MO de la roca huésped y de la mena de hierro
82. Gráficas de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura de muestras de la mena de hierro del depósito de Pleito Melón

## 5.6. El Laco, Chile

247

84. Imagen obtenida por EPMA de la muestra L-53. Lava andesítica
85. Imágenes obtenidas por MO del Laco Sur. Cristales octahédricos y anedrales de magnetita
86. Imágenes por MO de la mena El Laco Norte. Seudomorfos de hematita y magnetita en reliquias
87. Gráficas de susceptibilidad magnética de El Laco
88. Ciclo de histéresis y parámetro de IRM de la muestra L14 (Laco Sur)
89. Imagen por EPMA del Laco Sur, muestra L-27. Magnetita masiva (Mt) con abundantes espacios abiertos ocupados por apatito (Ap)
90. Imágenes por EPMA y MO de la muestra L-53. Lava andesítica
91. Imágenes por EPMA y MO de la muestra L-53. Lava andesítica
92. Imágenes por MO con luz reflejada. Cristal anedral de ilmenita (I) con lamelas de titanohematita y rodeando al cristal
93. Imágenes obtenidas por EPMA. Seudomorfos de hematita
94. Imagen obtenida por electrones electrodispersados de la muestra L – 74 del Laco Norte. Hematita (He) con una cavidad amplia rellena por fosfosiderita (Fo)

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
<b>V. DISCUSIÓN</b>	<b>47</b>
<b>5.1. Peña Colorada, México</b>	
1. Formula estructural de la magnetita	
2. Datos de parámetros de baja y alta frecuencia en granos de magnetita a escala micrométrica y nanométrica	
3. Parámetros de Coercitividad de magnetita	
4. Estudios de difracción de rayos X a altas temperaturas	
5. Parámetros de frecuencia en % para una muestra del grupo An-3	
6. Parámetros de Coercitividad de una muestra del grupo A-3n	
7. Ocurrencia textural y asociación mineralógica de berthierina y chamosita	
8. Fórmula estructural de la berthierina	
9. Fórmula estructural de la chamosita	
<b>5.2. Las Truchas, México</b>	<b>142</b>
10. Identificación de las muestras por sitio y localización	
11. Análisis químico y formula estructural de hematita	
12. Análisis químico y fórmula estructural hematita y goethita	
13. Análisis químico y fórmula estructural de granates y ganga	
14. Análisis y fórmula estructural de minerales de ganga	
15. Resultados de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia.	
<b>5.3. El Morro, Brasil</b>	<b>165</b>
16. Identificación de muestras de El Morro	
17. Fórmula estructural de los óxidos de hierro	
18. Estudios por difracción de rayos X	
19. Susceptibilidad dependiente de la frecuencia en titanomagnetita y magnesioferrita titanífera con exsoluciones de ilmenita	
20. Parámetros de coercitividad de magnetita	
<b>5.4. El Romeral, Chile</b>	<b>200</b>
22. Tipos de muestras identificadas por sitio y unidad	
22. Composición química y fórmula estructural de magnetita, ilmenita,	
23. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia	
24. Parámetros de coercitividad de magnetita	
25. Secuencia paragenética propuesta para El Romeral	
<b>5.5. Pleito Melón y Cristales, Chile</b>	<b>229</b>
26. Sitios y áreas del Distrito ferrífero de Pleito Melón	
27. Sitios y áreas del Distrito ferrífero Cristales	

28.	Análisis químico y formula estructural de los óxidos minerales de Pleito Melón y Cristales	
29.	Datos de parámetros de baja y alta frecuencia en granos de magnetita a escala micrométrica	
<b>5.6.</b>	<b>El Laco</b>	<b>247</b>
30.	Descripción por áreas de las muestras colectadas	
31.	Análisis químico y fórmula estructural de óxidos de hierro	
32.	Resultados de medición de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en magnetita	
33.	Parámetros de Coercitividad de la muestra L14 (Laco Sur)	

## ABREVIATURAS

Ac.- Actinolita  
Al.- Albita  
Al-Po.- Almandino-piropo  
Am.- Almandino  
An.- Andradita  
Ap.- Apatito  
Ar.- Aragonita  
ATD-ATG.- Análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico  
Au.- Oro nativo  
a.u.- Unidades arbitrarias  
B.- Berthierina  
C.- Ciclón en un cyclosizer Warman  
Ca.- Calcita  
CAP.- Compañía de Acero del Pacífico  
CMBJPC.- Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada  
CRM.- Consejo de Recursos Minerales  
Ch.- Chamosita  
Cp.- Calcopirita  
Dp.- Diópsida  
Do.- Dolomita  
DRX.- Difracción de rayos X  
 $d_{hkl}$ - Distancias interplanares en un cristal  
EDS.- Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X  
EM.- Espectroscopia Mössbauer  
Ep.- Espinela de hierro  
EPMA.- Microsonda Electrónica de Barrido con Análisis Multielemental  
ER.- Espectroscopia Raman  
Fl.- Flogopita  
Fo.- Fosfoserita  
Fr.- Forsterita  
G.- Granate  
Gq.- Geiquelita  
Go.- Goethita  
Gr.- Grosularita  
HAADF.- Campo oscuro a gran ángulo o contraste Z  
Hc.- Coercitividad  
Hcr.- Coercitividad Remanente  
He.- Hematita  
HRTEM.- Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución  
I.- Ilmenita  
IRM.- Magnetización Remanente Isotermal  
KT.- Susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura  
LUP.- Laboratorio Universitario de Petrología  
M.- Monoclínico  
MD.- Partículas de dominio múltiple = mayores de 2.0 micrómetros (Rivas-Ortiz, 2006)  
Mf.- Magnesioferrita  
Mg.- Magemita

MO.- Microscopio de polarización con luz transmitida y luz reflejada  
Mr.- Magnetización remanente  
Ms.- Magnetización de saturación  
Mt.- Magnetita  
NRM.- Magnetización Remanente Natural  
Ol.- Oligoclasa  
Ov.- Olivino  
Or.- Ortoclasa  
O.- Ortorrómico  
Q.- Cuarzo  
Pi.- Pirita  
Pc.- Pectolita  
Pla.- Plagioclasa  
Po.- Pirope  
PSD.- Partículas de dominio pseudosencillo = 0.1-0.2 micrómetros (Rivas-Ortiz, 2006)  
SD.- Partículas de dominio sencillo = 0.03-0.1 micrómetros (Rivas-Ortiz, 2006)  
SEDEX.- Sedimentario exhalativo hidrothermal  
Si.- Sílice amorfa  
SP.- Partículas superparamagnéticas = menores a 0.03 micrómetros (Rivas-Ortiz, 2006)  
SSD.- Partículas de dominio sencillo estable = 0.03-0.08 micrómetros (Rivas-Ortiz, 2006)  
T.- Tremolita  
Th.- Titanohematita  
Tmg.- Titanomagemita  
TEM.- Microscopio Electrónico de Transmisión  
Tmt.- Titanomagnetita  
Up.- Ulvoespinela  
V.- vesuvianita  
WDS.- Espectrómetro de Energía Dispersiva de Longitud de onda de Rayos X  
W.- Peso  
 $T_c$ .- Temperatura de Curie  
 $\chi$ .- Susceptibilidad magnética por unidad de masa dependiente de la frecuencia  
 $\chi_{FD}$ .- Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia  
 $\chi_{HF}$ .- Susceptibilidad magnética de alta frecuencia (4700 Hz)  
 $\chi_{LF}$ .- Susceptibilidad magnética de baja frecuencia (470 Hz)  
 $\chi_{FD\%}$ .- Porcentaje de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia  
 $\kappa$ .- Susceptibilidad magnética por unidad de volumen dependiente de la frecuencia

## RESUMEN

La importancia de esta investigación es reportar por primera vez a nivel mundial, el hallazgo de nanopartículas de óxidos de hierro magnéticas, con posibilidades económicas en yacimientos minerales de hierro. Nanopartículas de magnetita y oro nativo se identificaron en el yacimiento de hierro de Peña Colorada, México y nanopartículas de magnesioferrita e ilmenita en el yacimiento de El Morro, Brasil. También se reporta por primera vez en México una localidad de berthierina y chamosita, la asociación mineralógica, textural y genética de la berthierina con nanopartículas de magnetita, permitieron proponer un origen sedimentario exhalativo hidrotermal para el depósito de Peña Colorada.

Los resultados obtenidos de la investigación permitieron aclarar el comportamiento inusual y distintivo de las nanopartículas de magnetita en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas. Las nanopartículas minerales forman un puente de enlace entre los átomos (iones-aniones) generadores de la materia y los micro-cristales. Su comportamiento inusual se explica a través de la teoría de la física cuántica, que nos dice; que el mundo a escala nanométrica y atómica, está gobernada por leyes diferentes a las que rigen los materiales a escala micro y macrométrica.

El interés de las nanopartículas de magnética naturales radica en sus propiedades distintivas, diferentes a los estándares conocidos de mayor tamaño y similares a sus sinónimos sintéticos, representando para las Ciencias de la Tierra la oportunidad de ocupar un lugar en el área de la Nanociencia y la posibilidad de aplicar estos recursos naturales en el desarrollo de nanotecnología.

El estudio de las nanopartículas de magnetita naturales proporcionaron información de frontera sobre sus efectos por tamaño de grano en sus propiedades y fases nano-minerales de transformación por efecto de la temperatura, datos que fueron un apoyo importante para proponer un modelo sobre las condiciones genéticas y ambientales de su formación.

Se estudiaron siete depósitos de hierro ubicados en México, Brasil y Chile, siguiendo una ruta de análisis en muestras de mena y roca huésped, usando



técnicas por microscopía óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión de alta resolución, análisis térmicos diferencial y gravimétrico, difracción de rayos-X, espectroscopia de Mössbauer, espectroscopía Raman y propiedades magnéticas.

Las nanopartículas de magnetita tienen una forma semi-esférica de 2 a 14 nm, están incluidas en berthierina, muestran una resistencia al calentamiento, con una temperatura de Curie elevada,  $T_c = 690$  °C. Por Mössbauer se obtiene un espectro con un doblete característico de nanofases de  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  de magnetita, con un comportamiento superparamagnético. Este comportamiento se corrobora con los valores altos de  $\chi_{fd\%}$  hasta de un 13 %. Las nanopartículas de magnesioferrita e ilmenita en titanomagnetita miden de 5 a 15 nm. La  $\chi_{fd\%}$  reportó valores altos de hasta un 10 %, indicando una proporción dominante de partículas superparamagnéticas. Su origen es por diferenciación magmática, relacionada a un evento tardío hidrotermal.

Los resultados obtenidos de la investigación en los depósitos de Las Truchas, México, El Romeral, Pleito Melón, Cristales y El Laco en Chile, no muestran evidencias de contener nanopartículas de óxidos de hierro.

La presencia de nanopartículas de magnetita en depósitos de hierro es un hecho relevante en el estudio de las Ciencias de la Tierra y abre un nuevo concepto de interpretación en el análisis de la nano-mineralogía magnética y sus efectos en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, aunado a un mayor conocimiento del origen y condiciones ambientales de formación del depósito, con una aplicación importante en geofísica, geología y metalurgia.

## **ABSTRACT**

*The importance of the following research is to report, for the first time worldwide, about the discovery of the iron oxide magnetic nanoparticles with economic possibilities in iron-ore deposits. Magnetite and native gold nanoparticles were identified in the Peña Colorada deposit in Mexico, as well as magnesioferrite and ilmenite nanoparticles were found in El Moro, Brazil. This information was important to propose a model about the genetic and environmental conditions of nanoparticles formation. The magnetite nanoparticles is included in berthierine, both are formatting for diagenetic processes and are genetic indicators of hydrothermal-sedimentary exhalative environments, their research permitted to report for the first time in Mexico, one locality of berthierine and chamosite in the Peña Colorada deposit.*

*The obtained results of the research let us understand the unusual behaviour and distinctive characteristic of the magnetic nanoparticles in their physical, chemical and magnetic properties. The ore nanoparticles link the matter generator atoms with the microcrystals. The unusual behaviour is explained by the quantum physics theory, which states that 'the world, under a nanometric and atomic scale, is ruled by different laws from the ones that rule materials under a macro and micrometric scale'.*

*The interest in the natural magnetic nanoparticles is based on their distinctive properties, which are different from their common standards of bigger size and similar to their synthetic synonymous. Due to these characteristics to represent for the Earth sciences, the opportunity to get a position in the nanoscience field, and to use natural resources in its development in nanotechnology.*

*On the other hand, the study of the natural magnetite nanoparticles gives us frontier useful scientific information about the grain-size effects in their properties and in their nanomineral phases of transformation by temperature effect. This information was important to propose a model about the genetic and environmental conditions of nanoparticles formation.*

Seven iron deposits located in Mexico, Brazil and Chile were studied based on the analysis of samples of iron-ore and host rock by using the nano-microscopic technique, the X-ray diffraction, the Mössbauer spectroscopy, Raman spectroscopy and the magnetic properties.

Magnetite nanoparticles have a semi-spherical shape from 2 to 14 nm, included in berthierina, both generated in an exhalative sedimentary hydrothermal environment. Magnetite nanoparticles show a high heating resistance, with an elevated Curie temperature,  $T_c = 690\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A spectrum with a doublet of distinctive nanophases of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  resulting from magnetite and with a superparamagnetic behaviour is obtained by using the Mössbauer technique.

El Morro deposit shows magnesioferrite and ilmenite nanoparticles in titanomagnetite from 5 to 15 nm. The  $\chi_{FD}\%$  gave high values up to 10%, which indicates a dominant portion of superparamagnetic particles. The origin is due to magmatic differentiation related to a late hydrothermal event.

The obtained results of the research in Las Truchas, Mexico and in El Romeral, Pleito Melon, Cristales, and El Laco, Chile show no evidence of iron oxide magnetic nanoparticles.

The research is important for the study of Earth sciences to mention the presence of magnetite nanoparticles in iron deposits, since it gives a new concept to the analysis of magnetic ore nanoparticles and the effects in their physical, chemical and magnetic properties. Furthermore, the presence of these nanoparticles gives us a wide knowledge about the formation and origins of environmental conditions in the deposits, which is an application important in geophysics, geology and metallurgy.

## I. INTRODUCCIÓN

Una de las tareas más interesantes y desafiantes en el estudio de los depósitos de hierro de América Latina, ha sido observar, investigar, discernir y encontrar una explicación al comportamiento inusual y único en las propiedades físicas, químicas y magnéticas, que presentaron algunas menas de hierro. La investigación llevó al hallazgo de nanopartículas de magnetita y oro nativo de 2 a 14 nm, en el yacimiento de hierro de Peña Colorada, México y nanopartículas de magnesioferrita e ilmenita en el yacimiento de El Morro, Brasil. Los resultados obtenidos permitieron aclarar el comportamiento distintivo de estas menas, diferentes a los estándares conocidos y proporcionar información de frontera sobre los efectos del tamaño de grano y fases nano-minerales de transformación por efecto de la temperatura, datos que fueron un apoyo importante para proponer un modelo sobre las condiciones genéticas y ambientales de su formación, donde las nanopartículas de óxidos magnéticos jugaron un papel muy importante como indicadores genéticos, ayudando a conocer las condiciones ambientales que contribuyeron a su formación y a la comprensión de los nuevos fenómenos físicos, químicos y magnéticos que afectan a la mineralización de algunos depósitos de hierro, representando para las Ciencias de la Tierra una oportunidad de conocimiento y aplicación de estos recursos naturales en las diferentes áreas de la Nanociencia, hasta ahora solo reportados en esta investigación.

Un factor importante que se consideró en esta investigación fue el estudio a detalle del sustrato (berthierina) que contiene las nanopartículas de magnetita en el yacimiento de hierro de Peña Colorada, lo que permitió reportar por primera vez en México una localidad de berthierina  $Y_6Z_4O_{10}(OH)_8$ , ( $Y=Fe^{2+}$ ,  $Mg, Fe^{3+}$ ,  $Al$ ;  $Z = Si, Al, Fe^{+3}$ ) y chamosita  $(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_4O_{10}(OH)_8$ , ambos minerales actuaron como índices petrogenéticos, mostrando las condiciones ambientales que contribuyeron a su formación y proponer dos tipos de origen para la mineralización de hierro: 1) sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX) para la berthierina y nanopartículas de magnetita y 2) hidrotermal epitermal para la chamosita y magnetita masiva depositada en vetas y formando una brecha mineralizada.

El prefijo "nano" se usa en este trabajo para designar las partículas de óxidos de hierro que se encuentran en un rango de tamaño nanométrico, donde un nanómetro es igual a la millonésima parte de 1 milímetro y sus equivalencias en un amplio espectro de tamaño, son las siguientes:

$$1 \text{ nanómetro} = 0.000001 \text{ milímetro}$$

$$1 \text{ nanómetro} = 0.001 \text{ micrómetro}$$

$$1 \text{ nanómetro} = 10 \text{ \AA}$$

Se estudiaron siete depósitos de hierro, localizados en México, Brasil y Chile. Los depósitos de México corresponden a Peña Colorada, Colima y Las Truchas, Michoacán, los de Chile son El Laco, El Romeral, Pleito Melón y Cristales. En Brasil se estudio el depósito de El Morro. En estos depósitos se realizaron varios estudios en muestras de mena y roca huésped, encontrando en dos de ellos un comportamiento inusual y diferente, en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, cuando el tamaño de grano rebasó la frontera entre el tamaño micrométrico y nanométrico.

El tamaño de grano es un factor fundamental en los procesos de transformación y alteración (oxidación) que sufren las partículas de óxidos de hierro por efecto de la temperatura. El comportamiento inusual y las diferencias en sus propiedades se deben a la presencia de las nanoestructuras de magnetita en la mena del depósito de Peña Colorada y de nanoestructuras de magnesioferrita e ilmenita en El Morro, Brasil. La información obtenida también ayudaría más adelante a establecer la metalogénesis y petrogénesis de cada depósito de Fe y proponer un modelo de formación para las nanoestructuras de óxidos de hierro.

La Nanociencia aplicada a las Ciencias de la Tierra es por hoy un concepto nuevo y la información existente es aun escasa. Algunos trabajos relevantes son: Hochella (2002), que hace énfasis sobre la importancia de usar la nanociencia para explicar los cambios y procesos que ocurren en la Ciencias de la tierra, para el desarrollo de nanotecnología, la cual puede jugar un rol importante para sustentar el tema de la tierra a futuro. McEnroe et al., (2002, 2005); Takeshi et al., (2003, 2004), han realizado estudios en rocas ígneas sobre los efectos de lamelas de hematita-ilmenita a escala nanométrica en el magnetismo lamelar y en la

adquisición de la magnetización remanente natural. Zee et al., (2003) estudia espectros Mössbauer de sedimentos marinos identificando nanogoethita. Morris et al., (2004), realiza estudios por espectroscopía Mössbauer de la mineralogía de rocas y suelos del Cráter Gusev en muestras obtenidas durante la primera misión a Marte por el satélite Spirit Rover, describiendo en el espectro un doblete, asignado a nanofases de óxido férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) asociado a olivino y piroxenos. Banerjee (2006), realiza un examen de nanofases de biominerales de hierro y su influencia en el magnetismo ambiental.

Un aspecto importante a futuro que debe considerarse es una investigación metalúrgica aplicada al estudio de nanominerales, con el fin de optimizar su concentración y beneficio, logrando al final su mejor aprovechamiento económico. Sin olvidar el estudio de la naturaleza de la mineralización, la cual le confiere a las menas mineralizadas características únicas en su mineralogía, textura, alteraciones, asociaciones mineralógicas y genéticas, que deben ser correlacionadas hacia la metalurgia, para un diseño adecuado del proceso de beneficio, la geología y la metalurgia aportan una serie de conocimientos necesarios y complementarios para que la extracción del mineral de interés sea una operación rentable (Ramos-Molina, 2000).

En el ámbito mundial la nanociencia es un área de investigación científica de gran interés para la física, química, biología, medicina, ciencia de materiales y del espacio, robótica e ingeniería, lo que se traduce en políticas de apoyo prioritario a este tipo de investigaciones por parte de los principales gobiernos del mundo. El objeto de estas investigaciones es fabricar y desarrollar partículas metálicas de magnetita, maghemita y aleaciones diversas a escala nanométrica y estudiar sus efectos distintivos de sus propiedades físicas, químicas y magnéticas. Estas propiedades particulares hacen atractivo el uso de las nanopartículas metálicas en el diseño y fabricación de mecanismos y materiales con diversas aplicaciones tecnológicas. En este ámbito, las Ciencias de la Tierra aplicadas a nanociencia también deben ocupar su lugar.

En las Ciencias de la Física hay importantes avances y estudios que aplican técnicas novedosas para el análisis de nanopartículas de magnetita y

maghemita sintética. Estos estudios fueron un apoyo importante para comparar y dilucidar sobre los resultados obtenidos en el estudio de nanopartículas de magnetita natural de los depósitos de fierro, observando una similitud importante. Por ejemplo; el empleo de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HERTEM), fue una técnica fundamental que reveló la existencia de nanopartículas de magnetita en muestras del depósito de Peña Colorada, dentro de un rango de tamaño de 2 a 14 nanómetros, el estudio cristalográfico reportó una estructura cristalina bien definida sin defectos cristalinos. La técnica de Mössbauer (EM) y los estudios de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ ), detectaron propiedades de superparamagnetismo en muestras con una proporción dominante de nanopartículas de magnetita. El análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD-ATG) mostró que las nanopartículas de magnetita presentan una temperatura de Curie alrededor de;  $T_c \sim 690$  °C, además no sufren cambios ni alteraciones (oxidación) a una temperatura de 650 °C, mostrando una estructura cristalina sin defectos por HRTEM. La susceptibilidad magnética a alta temperatura ( $kT$ ) en esta muestra producen una curva reversible por resistencia al calentamiento, y la presencia de magnetita y maghemita. Holister et al., (2003) resalta las cualidades físicas de las nanopartículas de magnetita sintéticas, como es la resistencia al calentamiento y Goya et al., (2003) menciona propiedades de punto de Curie elevado, ambas propiedades hacen a las nanopartículas de magnetita atractivas para su uso en nanotecnología.

El hallazgo de nanopartículas de magnetita en depósitos de fierro es un hecho relevante en el estudio de las Ciencias de la Tierra y abre un nuevo concepto de interpretación en el estudio de la nano-mineralogía magnética, por el efecto del tamaño de grano en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, propiedades distintivas a las que presentan estos mismos nano-minerales a escala micrométrica y macrométrica. El estudio y cambio de estas propiedades por efecto de la temperatura, permitieron comprender los procesos y condiciones ambientales que influyeron en la formación de nanoestructuras de óxidos de fierro y su implicación en el origen del depósito, con una aplicación importante en la investigación geofísica, geológica y metalúrgica.

## II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

La investigación realizada en los siete depósitos de fierro siguió una ruta de estudios, que incluyó una serie de análisis seleccionados en función de las características de la muestra de mena y roca huésped y los resultados que se fueron obteniendo, estableciendo la siguiente metodología:

### 2.1. Caracterización mineralógica y textural.

Se realizó en la mena metálica y la roca huésped usando superficies pulidas y láminas delgadas respectivamente, analizadas a través de las siguientes técnicas: microscopía de polarización con luz reflejada y luz transmitida (MO), usando los microscopios, Leica BK, Olympus X60 y Leitz SML-LUX-POL instalados en el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y lo que fuera el Laboratorio Experimental México del Consejo de Recursos Minerales (CRM). Por MO se marcaron campos microscópicos seleccionados en superficies pulidas y o láminas delgadas de la mena y rocas, seleccionadas en función de sus características mineralógicas y texturales para estudios específicos por microsonda electrónica de barrido con análisis multielemental (EPMA) con un equipo JEOL, JXA 8900-R, ubicado en el Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) del Instituto de Geofísica de la UNAM. EPMA emplea una aceleración de voltaje de 20 Kv y un tiempo de adquisición de 20 seg. Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con las muestras molidas a – 365 mallas; usando los difractómetros de polvos: RIGAKU, modelo Geiger-Flex, con ánodo de Cu-K $\alpha$  y una  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  en condiciones de 40 Kv y 30 mA, del CRM y un difractómetro Broker D-8advance con radiación Cu K $\alpha$ , monocromador de grafito con el software Diffplus B\_S y la base de datos del ICDD (PDF=Powdwe Diffraction File), instalado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y un difractómetro Philips Mod. 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro) utilizando radiación de Cu K $\alpha$ , ubicado en el Instituto de Geología de la UNAM.



El estudio de la estructura química de las moléculas de magnetita, ilmenita y titanomagnetita se realizó por espectroscopía Raman, en regiones seleccionadas de estos minerales, previamente preparados en briquetas pulidas a espejo. Los espectros Raman se obtuvieron irradiando la región seleccionada de la muestra mineral con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuando el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. La magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. La intensidad y potencia de un pico Raman normal depende en forma compleja de la polarización de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración de grupos activos además de otros factores. Este estudio se realizó en el CINVESTAP del Instituto Politecnico Nacional.

## **2.2. Química mineral**

La química mineral de los minerales de interés se realizó sobre áreas seleccionadas en superficies pulidas y láminas delgadas, con el fin de calcular la fórmula estructural de los óxidos de hierro de la mena metálica y de algunos minerales de ganga presentes en la roca huésped. Este estudio se realizó a través de un análisis multielemental obtenido por EPMA por medio de un espectrografo de dispersión de energía de rayos X (EDS) y un espectrógrafo de energía dispersiva de longitud de onda de rayos X (WDS), ajustados a estándares minerales internacionales: SPI # 02753-AB, serie No. 02-148. Los resultados fueron obtenidos en un equipo EPMA instalado en el Laboratorio Universitario de Petrología, en el Instituto de Geofísica de la UNAM.

## **2.3. Clasificación granulométrica**

Se realizó en las muestras con posibilidades de contener nanopartículas de óxidos de hierro, con el fin de determinar sus efectos por diferencias en el tamaño de grano, empleando diferentes técnicas. Las muestras seleccionadas fueron muestras de mena de los depósitos de Peña Colorada, México y El Morro, Brasil. En ambas menas metálicas se realizó una clasificación hidráulica en un cyclosizer

WARMAN M8 usando 6 hidrociclones, considerando las condiciones específicas de operación metalúrgica, tales como temperatura del agua, densidad del material en seco, flujo de alimentación y tiempo de elutriación. Las fracciones granulométricas de Peña Colorada, tienen la siguiente clasificación de tamaño de partícula: 52-30  $\mu\text{m}$ , 30-22  $\mu\text{m}$ , 22-15  $\mu\text{m}$ , 15-10  $\mu\text{m}$ , 10-7  $\mu\text{m}$ , 7-0.1  $\mu\text{m}$  y una muestra conteniendo nanopartículas de magnetita de 0.1 a 14 nm. De la mena de El Morro, se obtuvieron las siguientes fracciones:  $26 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $19 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $13 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $9 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $6 \pm 1 \mu\text{m}$ , 6-0,1  $\mu\text{m}$  y una muestra con nanopartículas de magnesioferrita e ilmenita de 5 a 15 nm.

#### **2.4. Identificación de nanofases de oxidación del Fe y comportamiento superparamagnético.**

Esta información fue obtenida a través de Espectrografía Mössbauer, usando un espectrógrafo Mössbauer en condiciones ambientales con un multicanal de 512 y una aceleración constante. La velocidad de calibración se llevó a cabo con un láser, usando como estándar hierro metálico y una fuente radiactiva de  $^{57}\text{Co/Rh}$ . El comportamiento superparamagnético se corroboró con la medición de los porcentajes de los parámetros de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}\%$ ) en muestras de mena, este estudio se realizó empleando un equipo Bertington MS2. El parámetro de frecuencia se expresa como:  $\chi_{FD} \% = 100 (\chi_{LF} - \chi_{HF}) / \chi_{LF}$  Donde:  $\chi_{FD} \% =$  Al parámetro dependiente de la frecuencia es en %.

$\chi_{LF}$  = Es la susceptibilidad de la muestra medida a baja frecuencia a 470 Hz

$\chi_{HF}$  = Es la susceptibilidad de la muestra medida a alta frecuencia a 4700 Hz

#### **2.5. Propiedades magnéticas complementarias**

En las fracciones granulométricas y en muestras seleccionadas se realizaron estudios de ciclos de histéresis e IRM usando una pequeña fracción de mineral (de 3 a 20 mg) y aplicando un campo máximo de 1.5 T. Se empleo un magnetómetro de tipo MicroMag (Alternating Force Gradient Magnetometer).

## **2.6. Estudio cristalográfico de nanoestructuras minerales de óxidos de Fe**

El estudio cristalográfico de las nanoestructuras de óxidos de hierro permite identificar la fase mineral a la que pertenece, en base al análisis de su estructura cristalina, estudiando su sistema de simetría y sus defectos cristalinos. La identificación y estudio cristalográfico de las nanopartículas de magnetita se realizó, siguiendo un método de preparación de muestras perfeccionado por el Dr. J. Arenas Alatorre, Investigador de materiales nanoestructurados del Instituto de Física de la UNAM. El estudio se efectuó en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), empleando un equipo JEOL 2010 FEG FASTEM instalado en el Instituto de Física. El equipo HRTEM tiene un coeficiente de aberración esférica de  $C_s = 0.5$  nm, una resolución punto a punto de  $\sim 1.94$  Å y una aceleración de voltaje de 200 Kv. Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron varias imágenes de campo oscuro a gran ángulo (HAADF) o contraste Z de las nanoestructuras de magnetita. Las distancias interplanares se confirmaron y comprobaron los ángulos  $\theta$  a través de imágenes de la transformada rápida de Fourier (FFT). Las imágenes por HAADF de las nanoestructuras de magnetita y estructuras de la berthierina se obtuvieron por TEM.

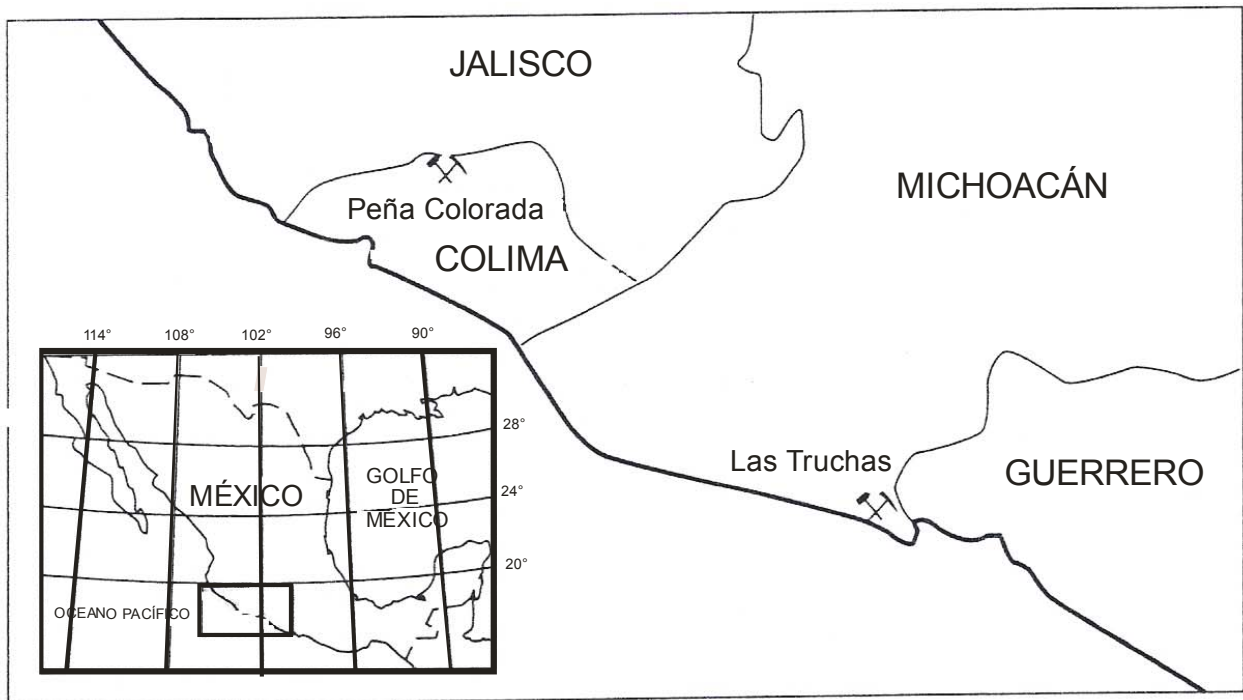
## **2.7. Fases micro-nanominerales de transformación por efecto de la temperatura.**

Se realizaron en muestras de mena, usando según el caso, de 2 a 4 técnicas: 1) Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD – ATG) en un equipo Shimatsu ATR en condiciones ambientales, empleando 70 mg de muestra sometida a una variación de temperatura de 19 °C a 1100 °C, con un intervalo de 1 °C por minuto. 2) Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura ( $k-T$ ), se realizó en condiciones ambientales en un equipo Highmoor aplicando un aumento constante de temperatura de 19 °C a 650 °C. 3) HRTEM, este estudio fue básicamente dirigido a identificar y realizar los estudios cristalográficos de las nanoestructuras de óxidos de Fe, que se formaron por efecto de la temperatura, una vez que fueron sometidas al estudio de susceptibilidad magnética ( $k-T$ ): 650° C, 750° C y 650° C (dos veces) y 4) DRX.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1. Depósitos de fierro en México

Los depósitos Peña Colorada en Colima y Las Truchas en Michoacán se localizan en el margen continental Pacífico, en México. Pertenecen a la provincia metalogénica de la Sierra Madre del Sur. Peña Colorada se ubica en la porción noroccidental del estado de Colima, coordenadas geográficas: 19° 21' 37" N y 104° 05' 43" W. El poblado más cercano es Minatitlán, localizado a 60 Km de la ciudad de Manzanillo, Figura 1. El Distrito Minero Las Truchas se encuentra al Sur del estado de Michoacán, en las coordenadas geográficas 18° 02' N; 102° 20' W, aproximadamente a 86 Km de la ciudad de Morelia, Figura 1. Ambos depósitos de fierro se consideran entre los más grandes del país.



**Figura 1.** Plano de localización de los depósitos de fierro de México, Peña Colorada, Colima y Las Truchas, Michoacán.

### **3.1.1. Peña Colorada, Colima**

Este depósito es explotado por el Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada (CMBJPC), el cual es el principal productor de pellets de fierro en México y abastece con un volumen importante a las siderúrgicas nacionales, su producción ha aumentado notablemente en los últimos años.

El nombre de la empresa de Benito Juárez se debe; a que fue precisamente el presidente Juárez quien indirectamente promovió el conocimiento del yacimiento de fierro de Peña Colorada. Existen evidencias de que el depósito ya era conocido desde tiempos de la Colonia por los indígenas de la región (CRM, 1994).

Las primeras exploraciones geológicas formales en la región fueron realizadas en 1952 por el Dr. Genaro González Reyna (González A., 1981), después por la Compañía Impulsora de Industrias Básicas S. A. En los años de 1959 a 1965 el Consejo de Recursos Naturales No Renovables (actualmente Servicio Geológico Mexicano) realizó estudios para evaluación del depósito (CRM, 1994).

En 1967 se formó el Consorcio Minero Peña Colorada con la planeación de la mina y la construcción de su planta en 1972, empezando sus actividades de explotación y beneficio en 1975 (CRM, 1994).

Pineda et al., (1969) realiza un estudio de geofísica aérea de la región de Peña Colorada, identificando una anomalía magnética.

Alva-Valdivia et al., (1996, 2000), realizan los primeros estudios de paleomagnetismo, en base a las propiedades magnéticas de las rocas huésped y mena de fierro, concluyendo que las propiedades magnéticas en el depósito de Peña Colorada, están controladas por variaciones en el contenido de magnetita, tamaño de grano y alteración hidrotermal.

Los estudios de geología, minado e investigación y proceso metalúrgico, más completos y confiables que existen del depósito de Peña Colorada, han sido realizados por la empresa Consorcio Minero Benito Juárez, Peña Colorada, S. A. de C. V. (CMBJPC), dirigida por el Ing. Mario Ruiz Sandoval, Director General.

El Ing. Miguel A. Ramos Molina como Director de Tecnología del CMBJPC realiza la directriz y supervisión de los diferentes estudios sobre el yacimiento, que incluyen información actualizada en un marco de confidencialidad de la exploración geológica y minera a nivel regional-local, evolución geológica, relación estructural y estratigráfica de las unidades mineralizadas, rocas asociadas, alteraciones y su ubicación, así como del desarrollo y optimización del beneficio y proceso metalúrgico, lo que ha permitido mejorar el conocimiento real del depósito y conocer sus alcances. Estos estudios son realizados por el área de geología y minado a cargo del Ing. Roberto Villalobos.

El Ing. Villalobos y el Ing. José de la Luz Portugal con gran experiencia y conocimiento sobre la geología y minado de depósito de Peña Colorada, trabajan en coordinación con el área de investigación y proceso metalúrgico, bajo la dirección del Ing. J. Jesús Enciso González. La integración de todos los grupos de trabajo, organizados por la Dirección de Tecnología, han logrado alcanzar un amplio conocimiento sobre la geología, minería y su relación con el marco tectónico regional y local, este conocimiento ejerce un importante efecto en el diseño del proceso metalúrgico, logrando mejorar, optimizar y hacer más eficiente la planeación de la explotación minera, en base al beneficio de la mena. La importancia de sus estudios y resultados, aunado a los estudios nano-microscópicos de la mineralización (Rivas-Sánchez, et al., 2002, 2006) demuestran que todavía hay mucho que decir sobre la geología y génesis del yacimiento de Peña Colorada, con un importante y prometedor alcance a futuro e implicación en la investigación metalúrgica aplicada.

La cultura de la calidad de la empresa del Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada favorece el trabajo en equipo, dirigido a la mejora continua, lo que ha permitido en base a estos estudios, optimizar en forma sustancial la capacidad de los procesos metalúrgicos, contribuyendo a la competitividad del pellet de Peña Colorada a nivel nacional e internacional (Ramos-Molina, 2007).

En 1987 durante el avance de la exploración minera, se descubre un nuevo cuerpo de fierro, el cual recibe el nombre de mineral “amorfo”. Esta mena presenta características mineralógicas y texturales particulares, así como un origen y ambiente de depósito diferente, que difieren notablemente del mineral de fierro ya conocido, llamado “normal” (CMBJPC y Rivas-Sánchez, 1988, 1991, 1999). Los primeros estudios mineralógicos, texturales y química mineral a detalle de ambas menas “normal” y “amorfo”, fueron realizados en el Laboratorio Experimental México de la Comisión de Fomento Minero en convenio con la empresa Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada (CMBJPC y Rivas-Sánchez, 1988, 1991). Posteriormente estos estudios fueron complementados con el análisis de ambas menas por microscopía de fuerza atómica, microscopía de fuerza magnética y microsonda electrónica de barrido con análisis multielemental (EPMA), utilizando energía dispersiva de rayos X y energía dispersiva de longitud de onda de rayos X (Rivas-Sánchez, 2002).

El mineral “amorfo” sobresale por una magnetita de tamaño de grano muy fino, intercrecida intergranularmente con una clorita de la variedad berthierina (Rivas-Sánchez et al., 2006).

Recientemente, el mineral “amorfo” cobra importancia por el interés en resolver las causas que provocan un comportamiento inusual de la magnetita, que afecta sus propiedades físicas, químicas y magnéticas. Los primeros estudios térmicos de la magnetita del mineral amorfo fueron realizados por análisis térmicos diferencial y gravimétrico (ATD-ATG). Los resultados mostraron una resistencia de la magnetita al calentamiento, provocando un atraso en su grado de oxidación por efecto de la temperatura (Rivas-Sánchez, 2002). La espectroscopía Mössbauer reporta propiedades de superparamagnetismo. Los resultados obtenidos en los primeros trabajos dejan muchas dudas y no permiten aclarar que factores intervienen para producir en la magnetita del “amorfo”, propiedades físicoquímicas y magnéticas diferentes a los de una magnetita estándar.

Una revisión a detalle del trabajo de Rivas-Sánchez (2002) y estudios posteriores de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura ( $K-T$ ), en diversos concentrados magnéticos de magnetita a diferentes granulometrías,

mostraron resultados muy interesantes sobre el efecto del tamaño de grano, lo que sugirió la hipótesis de la existencia de magnetita a escala nanométrica.

Los estudios por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) realizados a la magnetita del mineral amorfo, revelan la existencia de partículas de magnetita de tamaño nanométrico, dentro de un rango de tamaño de 2 a 14 nm, su estudio cristalográfico reporta una estructura cristalina bien definida sin defectos cristalinos. Los espectros Mössbauer (EM) y los estudios de susceptibilidad magnética dependientes de la frecuencia ( $X_{fd\%}$ ), detectan propiedades de superparamagnetismo. Los análisis térmicos por ATD-ATG reportan una temperatura de Curie alrededor de;  $T_c \sim 690$  °C. Las nanopartículas de magnetita no sufren cambios ni alteraciones (oxidación) a una temperatura de 650 °C, mostrando una estructura cristalina sin defectos por HRTEM. Los espectros por  $kT$  muestran una curva reversible por resistencia al calentamiento, y la presencia de magnetita. Estos resultados son semejantes al comportamiento que presentan las nanopartículas de magnetita sintéticas, Holister et al., (2003) resalta estas cualidades físicas mostrando nanopartículas de magnetita sintéticas con una alta resistencia al calentamiento y Goya et al., (2003) menciona propiedades de punto de Curie elevado, ambas propiedades hacen a las nanopartículas de magnetita atractivas para su uso en nanotecnología.

El análisis cristalográfico de las nanoestructuras de magnetita calcinadas a 750 °C, reporta su transformación a maghemita.

El hallazgo de nanopartículas de magnetita contribuyó a resolver varias de las dudas surgidas desde el inicio de la investigación, logrando una mejor comprensión del efecto del tamaño de grano a escala nanométrica, con implicaciones en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, aportó información de frontera que permite vislumbrar otra perspectiva de aplicación de este recurso singular en el mundo.

Los resultados de esta investigación demuestran que las nanopartículas de magnetita y la berthierina se formaron por diagénesis en un ambiente sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX), Rivas-Sánchez et al., (2006).



### **3.1.2. Las Truchas, México**

El Distrito Minero Las Truchas está constituido de varios cuerpos de Fe, entre los que destacan: Santa Clara, El Campamento, El volcán, Valverde, Ferrotepec, El tubo, El Venado, El Leopardo y Acalpican.

Los primeros estudios geológicos formales del Distrito Las Truchas, los realizó en 1905 la Compañía de Minas de Fierro del Pacífico, S. A. González-Reyna (1952) y Mapes (1956) describieron los depósitos de Fe. Los estudios realizados por este último autor, permitieron evaluar este distrito minero e iniciar el desarrollo minero-metalúrgico, culminando en 1976, cuando inicio actividades la planta siderúrgica de SICARTSA (Consejo de Recursos Minerales, 1995).

Alva-Valdivia (1998) realiza los primeros estudios de las propiedades magnéticas de la mena y las rocas asociadas.

Los estudios de petrogénesis y metalogénesis realizados a la roca huésped en este trabajo de tesis muestran que los óxidos de fierro que constituyen principalmente la mena son magnetita masiva, generalmente con diferentes grados de alteración (oxidación) a maghemita, hematita y goethita, estos minerales se encuentran a escala micrométrica (5 – 800  $\mu\text{m}$ ). La roca huésped de la mineralización es principalmente un skarn de granate de las variedades grosularita, almandino y piropo, asociadas a vesuvianita, diópsida, calcita, ortoclasa, cuarzo y sulfuros (pirita, calcopirita, pirrotita y marmatita). Los sulfuros y el cuarzo están estrechamente relacionados a la mena oxidada de fierro, donde la pirita presenta huecos parcial o completamente cubiertos por calcopirita, esfalerita y o pirrotita. Estos sulfuros rodean los bordes de pseudomorfos de hematita formados a expensas de la magnetita.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido con análisis multielemental (EPMA) destacan por la ausencia en la magnetita, hematita y goethita de trazas de Ti, Cr, Ni, Co. Sin embargo, sobresale la presencia de tierras raras como: La, Ce, Nd, Dy, Gd, Eu, Tm, Yb, Th, Er.

El tamaño de grano de los óxidos de fierro en todos los cuerpos estudiados están a escala micrométrica y los datos obtenidos en sus propiedades magnéticas, como:  $\chi_{fd}\%$  reportaron valores cercanos a cero, por lo que se infiere la ausencia de

partículas de óxidos de hierro (magnetita) a escala nanométrica con un comportamiento superparamagnético.

Los estudios de petrogénesis y metalogénesis del Distrito Minero Las Truchas, permitieron establecer un origen pirometasomático de contacto asociado a un evento tardío hidrotermal.

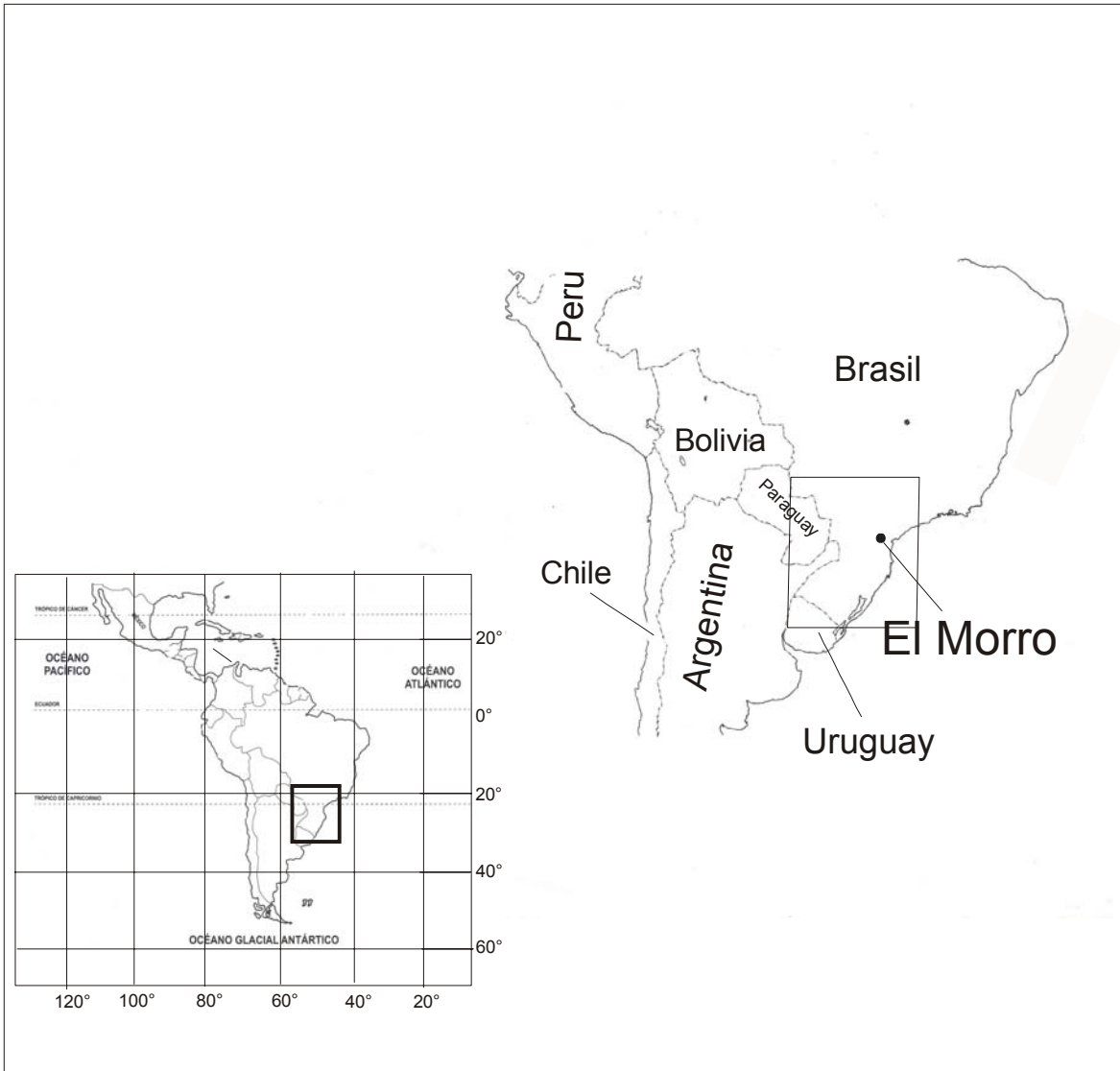
### **3.2. Depósito Fe-P en Brasil.**

#### **3.2.1. Distrito Minero El Morro**

En el Distrito Minero El Morro se encuentra en el complejo alcalino ultramáfico de Jacupiranga asociado a carbonatitas, localizado a 241 Km al S-W de la ciudad de Sao Paulo, al S-E de Brasil en las coordenadas geográficas 24°40'S y 48°08' W, Figura 2. El depósito se explota continuamente desde 1943 (Alves et al., 2004).

El complejo de Jacupiranga esta formado por piroxenitas en contacto con carbonatitas, relacionadas a una actividad intrusiva alcalino-carbonatítica (Gaspar y Wyllie, 1983; Shukowsky et al., 2003; Alves et al., 2004; Brandao et al., 2004). El complejo de Jacupiranga fue descrito por primera vez por Melcher (1954) como un cuerpo elipsoidal orientado al NNW, con una longitud de 10.5 Km de largo por 6.7 Km de ancho, intrucionado en rocas Precámbricas, rocas granodioríticas al norte y esquistos de mica al sur (Brandao et al., 2004). La carbonatita esta constituida por cinco provincias que contienen macizos de diferentes edades (Gaspar y Wyllie, 1983) ocupa un área de 1 km de largo por 0.4 km de ancho (Brandao et al., 2004), la carbonatita intruciona a la piroxenita Jacupiranga (roca huésped) ubicándose al centro de esta unidad.

En la piroxenita se identificaron nanopartículas de magnesioferrita-titanífera e ilmenita de 5 a 10 nm asociadas a la titanomagnetita. Estos minerales forman parte de la mineralización metálica de la piroxenita, no así de la carbonatita.



**Figura 2.** Plano de localización de El Morro, Brasil.

La piroxenita destaca por su color verde oscuro y textura granular de grano grueso (300 a 1500  $\mu\text{m}$ ), presenta una mineralogía compleja constituida por hedenbergita-diópsida, calcita, wollastonita y cuarzo. La mineralización metálica ocupa espacios abiertos entre los límites de grano de los piroxenos, está constituida por titanomagnetita-titanohematita con exsoluciones tipo emulsión a escala micrométrica y nanométrica de magnesioferrita-Ti, ilmenita y o espinela de hierro. Pirita y pirrotita rellenan espacios abiertos en la titanomagnetita.

Las nanopartículas de magnesioferrita-Ti e ilmenita afectan los valores de susceptibilidad magnética por efecto de la frecuencia en por ciento, mostrando valores < 5% en las muestras clasificadas granulométricamente en un rango de tamaño entre 0.1 a 26  $\mu\text{m}$ , atribuidos a la presencia de granos formados por agregados de partículas muy finas a ultrafinas (a nivel de nanómetros), dominando la fracción superparamagnética. Las muestras con partículas en el rango de tamaño de 6 a 0,1  $\mu\text{m}$  presentan valores altos mayores a 9 % por una proporción importante de granos superparamagnéticos (SP).

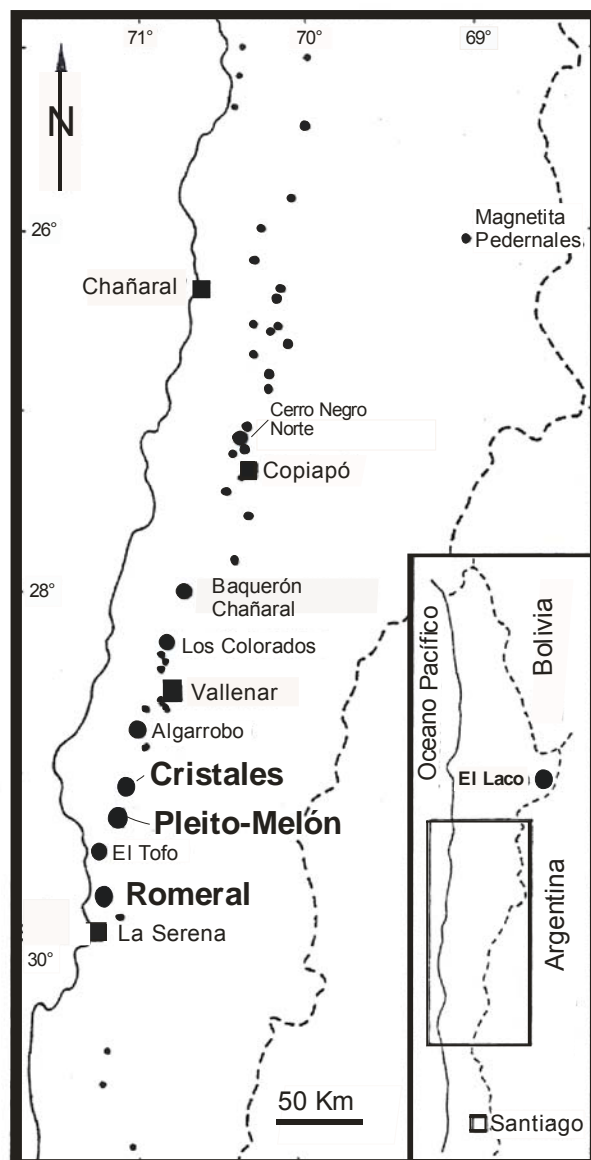
El espectro de  $k-T$  presenta una curva de enfriamiento reversible, atribuida a nanopartículas de magnesioferrita-Ti, que no se altera por efecto de la temperatura manteniéndose sanas aún después de los 650 °C. El ciclo de histéresis en las muestras analizadas exhibe que la coercitividad aumenta al disminuir el tamaño de grano. La IRM de las fracciones granulométricas mas finas con tamaños comprendidos en un rango de 0.1 a 6  $\mu\text{m}$  de titanomagnetita-magnesioferrita titanífera, requieren de una mayor intensidad de campo magnético para lograr su saturación, hasta de 249 mT

Las rocas carbonatíticas son de grano grueso y están constituidas principalmente por calcita, dolomita, aragonita, apatito, olivino (forsterita), flogopita, pectolita, zircón, geiquielita y zirquelita. Los minerales opacos corresponden principalmente a magnetita, magnesioferrita y en menor proporción piritita y marcasita. Esta mineralogía metálica es diferente a la observada en la piroxenita. La mineralización metálica de la carbonatita y piroxenita se encuentra reemplazada por geiquielita a través de sus bordes y formando lamelas paralelas.

Estas asociaciones mineralógicas permiten reconocer un efecto hidrotermal, en ambos tipos de roca, que provocó metasomatismo, sustitución iónica del  $\text{Fe}^{+2}$  por Mg y reemplazamiento de la mineralización metálica primaria. La petrogénesis y metalogénesis de la mineralización permiten proponer un evento hidrotermal en ambos tipos de roca, ocurrido en la última fase de diferenciación magmática de la carbonatita.

### 3.3. Depósitos Ferríferos de Chile

Los depósitos de hierro de Chile estudiados corresponden a El Laco, El Romeral, Pleito Melón y Cristales, pertenecen a la Provincia Ferrífera Terciaria de los Andes, ubicada a lo largo del margen Pacífico en la alta Cordillera de los Andes, Chile (Figura 3).



**Figura 3.** Plano de localización de los Distritos Mineros de Chile: El Romeral, Pleito Melón, Cristales y El Laco, Travisany et al. (1995).

### **3.3.1. El Romeral**

El distrito ferrífero El Romeral, se localiza a 500 Km al N de la ciudad de Santiago y a 20.5 Km en línea recta de la ciudad de La Serena. La región de la mina la constituye un grupo montañoso que se origina a partir de dos cadenas principales llamadas Juan Soldado y Cordón de La Liga, con una dirección norte – sur. La mina esta ubicada en la pendiente oriental del Cerro de La Liga a una altura media de 400 m.s.n.m., en las coordenadas geográficas 29°, 40' S y 71°, 15' W.

La historia minera del distrito se remonta al año 1903 cuando pequeños particulares inician la explotación por su contenido de cobre. Desde 1916 el yacimiento perteneció a diversas compañías que realizaron estudios para su explotación, la cual se decidió que fuera a tajo abierto. En 1964 la producción llegó a 2,000,000 toneladas anuales con una ley media de fierro del 64 % y 0.190 % de fósforo. En 1971 la Compañía de Acero del Pacífico (CAP) adquiere el yacimiento, el cual abastece principalmente a la Siderúrgica de Guachinango y a los mercados externos, Espinoza (1996). En 1984 se pone en marcha la planta de Pellets Feed que permite tratar mineral con alto grado de impurezas empleando molindas ultrafinas, lo que les permitió obtener concentrados magnéticos de gran pureza (Espinoza, 1996).

El concentrado de mineral de hierro (magnetita) se lleva por vía férrea al Puerto de Guayacán ubicado en Coquimbo, a 15 Km al sur de la ciudad de la Serena (Espinoza, 1996). Actualmente el depósito minero El Romeral ha concluido sus operaciones.

El mineral principal es magnetita, que forma cuerpos masivos y está asociada a minerales de ganga como: actinolita, plagioclasa, pirita, hematita, calcopirita, hornblenda, granate, diópsida, epidota, sericita, minerales arcillosos, clorita, cuarzo, apatito, calcita y adularia. Las rocas encajonantes son corneanas feldespáticas (metadiorita) y esquistos con actinolita, estos últimos en las zonas afectadas por metamorfismo dinámico.

Existen numerosos antecedentes sobre la geología del yacimiento, en estos se describen a detalle las unidades litológicas principales, sus

características estructurales y su relación con la mineralización, como son los de Espinoza (1996) y Bookstrom (1977).

Diversos autores han intentado explicar el origen del yacimiento, el cual ha sido muy controvertido, como ha sucedido en otros yacimientos de fierro de Chile, ubicados en la provincia ferrífera de los Andes. Bookstrom (1977) propone un origen hidrotermal para la magnetita asociada a la actinolización, originada en un rango de temperatura de 550°C a 475°C, Menciona que el movimiento lateral-izquierdo provocado por la falla Romeral fue concurrente con la depositación mineral. Así también la diorita Romeral intrusionó a las rocas andesíticas porfídicas de la La Liga. Otros autores como Dobbs y Henríquez (1988), Frietsch (1978) y Nystrom-Henríquez (1994), proponen un origen magmático.

Los resultados obtenidos en esta investigación durante el desarrollo de la tesis, se inclinan por un origen predominantemente hidrotermal, el cual se sustenta por sus características mineralógicas, asociaciones minerales y texturales a través de petrografía, mineragrafía y química mineral obtenidas por EPMA. Esta información permitió llegar a conocer la metalogénesis de la mineralización y la petrogénesis de la roca huésped.

### **3.3.2. *Pleito Melón y Cristales***

Los depósitos de Pleito Melón y Cristales se encuentran ubicados al sur de la provincia ferrífera Chilena, son dos pequeños depósitos muy cercanos uno de otro por una distancia de aproximadamente 21 Km. Pleito Melón se encuentran ubicado en las coordenadas geográficas 29°, 26' sur y 71°, 05' oeste, a 75 Km al norte de la ciudad La Serena. El depósito de Cristales se localiza en las coordenadas geográficas 29°, 10' sur y 71°, 02' oeste, aproximadamente a 96 Km al norte de la ciudad de Serena.

La Compañía Minera del Pacífico en 1991 inicia un estudio a detalle en base a anomalías magnéticas, hace un mapeo geológico del distrito de Pleito Melón a escala 1:15,000 y 1:5,000 y explota el depósito principalmente por fierro y apatita (Travisany et al., 1995).

Estos depósitos son de edad Cretácica y se les han atribuido diversos orígenes, desde un tipo magmático (Espinoza, 1984, 1989; Oyarzún y Frutos, 1984), de metamorfismo de contacto o por procesos metasomáticos (Parck, 1961) unos relacionados con la actividad ígnea; y otros por fluidos deutéricos derivados de rocas volcánicas o plutónicas (Travisany et al., 1995).

Mi investigación se inclina por un origen hidrotermal, donde la mena ferrífera principal del distrito Pleito Melón está formada por una mena de magnetita masiva rellenando espacios abiertos (vetas) en la roca huésped. La magnetita está alterándose a través de sus bordes a hematita, para continuar a lo largo de las líneas de crucero de la magnetita, formando ambas una textura lamelar del tipo “trellis” (en forma de rejilla). En algunas muestras la magnetita ha sido completamente reemplazada por hematita. Zonas seleccionadas de magnetita y hematita se analizaron por WDS (EPMA), destacando la ausencia de elementos como: Ti, Cr, Co, Mn. Sin embargo en ambos minerales se identificaron V, Ni y tierras raras como : Pr, Tb, Tm, Yb. En la magnetita además se identificó: La, Sm, Gd y en la hematita: Eu, Er. La roca huésped corresponde a un hornfels feldespático con diferentes grados de alteración hidrotermal. La actinolización es la alteración principal, y en menor proporción cloritización, sericitización, argilitización, epidotización y silicificación. Las rocas intrusivas corresponden principalmente a granodioritas.

La mineralización de fierro del distrito Cristales es magnetita masiva. La magnetita esta parcialmente reemplazada por maghemita y hematita a través de fracturas. La hematita continua su acción de reemplazamiento partiendo de los bordes de la fractura hacia el centro de la magnetita, en ocasiones sigue sus líneas de crucero formando una textura lamelar tipo “trellis”. El análisis por EPMA en la magnetita reportó indicios de: Mn, La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. La roca huésped corresponde a un hornfels feldespático afectado por alteración hidrotermal como: actinolización, argilización, silicificación y cloritización. Las rocas volcánicas afectadas parcialmente por el metamorfismo de contacto son andesitas porfídicas metamorfoseadas, constituidas principalmente por: plagioclasas sódicas, piroxenos, titanomagnetita, titanohematita, ilmenita y rutilo.



Las rocas también presentan alteración hidrotermal como: argilitización, silicificación, sericitización y cloritización.

Se realizaron estudios específicos de propiedades magnéticas en la magnetita, tendientes a identificar un comportamiento superparamagnético. Este comportamiento es un factor fundamental para dilucidar sobre la existencia de nanopartículas de magnetita. Los resultados obtenidos no reportaron en la magnetita de ambos Distritos Mineros un comportamiento superparamagnético.

El origen de los yacimientos es pirometasomático, resultado de un metamorfismo de contacto que provocó la intrusión de rocas andesíticas. Este evento dio lugar a la formación de un hornfels feldespático con mineralización de magnetita. Una intensa actividad hidrotermal provocó la alteración de la roca huésped y posterior depositación de magnetita hidrotermal. La magnetita sufre un proceso de oxidación gradual a maghemita-hematita.

### **3.3.3. El Laco**

El Laco se encuentra comprendido dentro de los siete principales depósitos económicos de hierro de Chile, abarca un área de 30 Km<sup>2</sup> con un total de recursos de aproximadamente 500 millones de toneladas de mena de hierro de alta ley, con un contenido de Fe del 60 % (Sillitoe and Burrows, 2002).

Se han escrito varios trabajos sobre la geología y la mineralización del depósito, mencionando su relación con rocas volcánicas y una mineralización estratificada, constituida por minerales piroclásticos, donde magnetita forma flujos de lava y dikes (Naslund et al., 2002, 1997; Broman et al., 1999; Henríquez et al., 1998, 1978; Nyström y Henríquez, 1994; ; Frutos et al., 1990, 1974). Otros autores se apoyan en varios estudios para soportar el origen hidrotermal de la magnetita en base a análisis de inclusiones fluidas, isótopos estables, etc. (Oreskes et al., 1994, 1995; 1999; Sheets et al., 1997; Vivallo et al., 1994, 1993) estudios de geoquímica (Rhodes et al., 1999, 1997, 1996).

El origen del depósito ha sido muy discutido. Diferentes autores han propuesto un origen magmático (Park, 1961; Ruiz et al., 1965; Frutos y Oyarzún. 1974, 1990; Henríquez y Martín, 1978; Henríquez et al., 1994, 1998; Nyström and

Henríquez, 1994; Naslund et al., 1997, 2002; Broman et al., 1999). Otros autores proponen un origen para la mineralización de fierro, a partir de un evento magmático-hidrotermal-epitermal (Rhodes y Oreskes, 1999, 1996, 1995), sin embargo; Oreskes (1999) y Oreskes et al., 1995, 1994; presenta evidencias para la formación de magnetita a partir de procesos hidrotermales, Rhodes et al., (1999, 1997), Sheets et al., (1997), también reconocen un origen hidrotermal para la formación de magnetita. Vivallo et al., (1993) asocia la mineralización con la alteración de la roca huésped.

El depósito está dividido en dos unidades: Laco Sur y Laco Norte, en ambas unidades la mineralización se diferencia por su grado de oxidación. En base a los estudios realizados se identificó en el Laco sur magnetita masiva, parcialmente alterada por sus bordes por maghemita y hematita. La magnetita tiene espacios abiertos rellenos por apatito, cuarzo y calcita. En el Laco Norte la oxidación es extrema y la magnetita se ha transformado a maghemita-hematita-goethita y el apatito a fosfosiderita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

En base al estudio de petrogénesis y metalogénesis realizado, se propone un origen hidrotermal para la mineralización de Fe. Esta propuesta se fundamenta en el tipo de mineralización, relaciones texturales y asociaciones mineralógicas observadas en la mena y en la roca huésped. Existe una estrecha relación entre la oxidación y el grado de silicificación de la mena en el depósito.

La mineralización del Laco Norte tiene un mayor grado de silicificación, proporcionando a la mena un grado de dureza mayor, por su asimilación de sílice. Este evento hidrotermal sugiere ser el responsable de la fuerte oxidación de la mena aunado a un fuerte silicificación, por el paso de soluciones calientes de origen hidrotermal (vapor, agua y soluciones calientes). La mineralización de fierro se hospeda en rocas volcánicas andesíticas, con su mineralogía magnética constituida por titanomagnetita, ulvoespinela e ilmenita al sur del depósito y al norte esta mineralogía esta fuertemente alterada a titanohematita, pseudobroquita y rutilo, como se dijo antes, por efecto de soluciones hidrotermales (vapor y agua). En base a la química mineral de los óxidos de fierro que constituyen la mena y la roca huésped se observa lo siguiente: La mena está formada por magnetita,

hematita y goethita, destacan por una carencia de Ti. Contrario a los óxidos de fierro de la roca huésped, se encontró titanomagnetita y titanohematita con un contenido de  $\text{TiO}_2$  que sobrepasa el 15 %, ambos fuertemente intercrecidos con piroxenos (diópsida),. Estos datos confirman el origen epigenético hidrotermal de la mineralización de la mena depositada a una temperatura menor a los 350 °C, contrario al origen magmático (ortomagmático) de la titanomagnetita e ilmenita, intercrecidas con diópsida y cristalizadas a una temperatura mayor a los 800 °C.

Las propiedades magnéticas reportan valores de  $\chi_{FD}\%$  de cero o cercanos a cero, característicos de partículas de magnetita de escala micrométrica con un estado magnético de dominio múltiple. Las gráficas de  $kT$  muestran un comportamiento conocido, con la formación de maghemita entre los 270 y 360 °C y su oxidación parcial a hematita después de los 570 °C. Los resultados obtenidos en los experimentos realizados en los óxidos de fierro, muestran un comportamiento característico de tamaño de partícula micrométrico (35 a 900  $\mu\text{m}$ ) y se descarta la existencia de partículas a escala nanométrica.

## **IV. PANORAMA GEOLÓGICO**

### **4.1 Depósitos de fierro de México.**

Los depósitos de Peña Colorada, Colima y Las Truchas, Michoacán pertenecen a la región minera de Minatitlán y Arteaga respectivamente, comprendidas dentro de la provincia metalogenética de minerales de fierro, que se ubica paralela al margen continental Pacífico al sureste de México, siguiendo un tren estructural asociado a la mineralización de fierro con rumbo NNW-SSE.

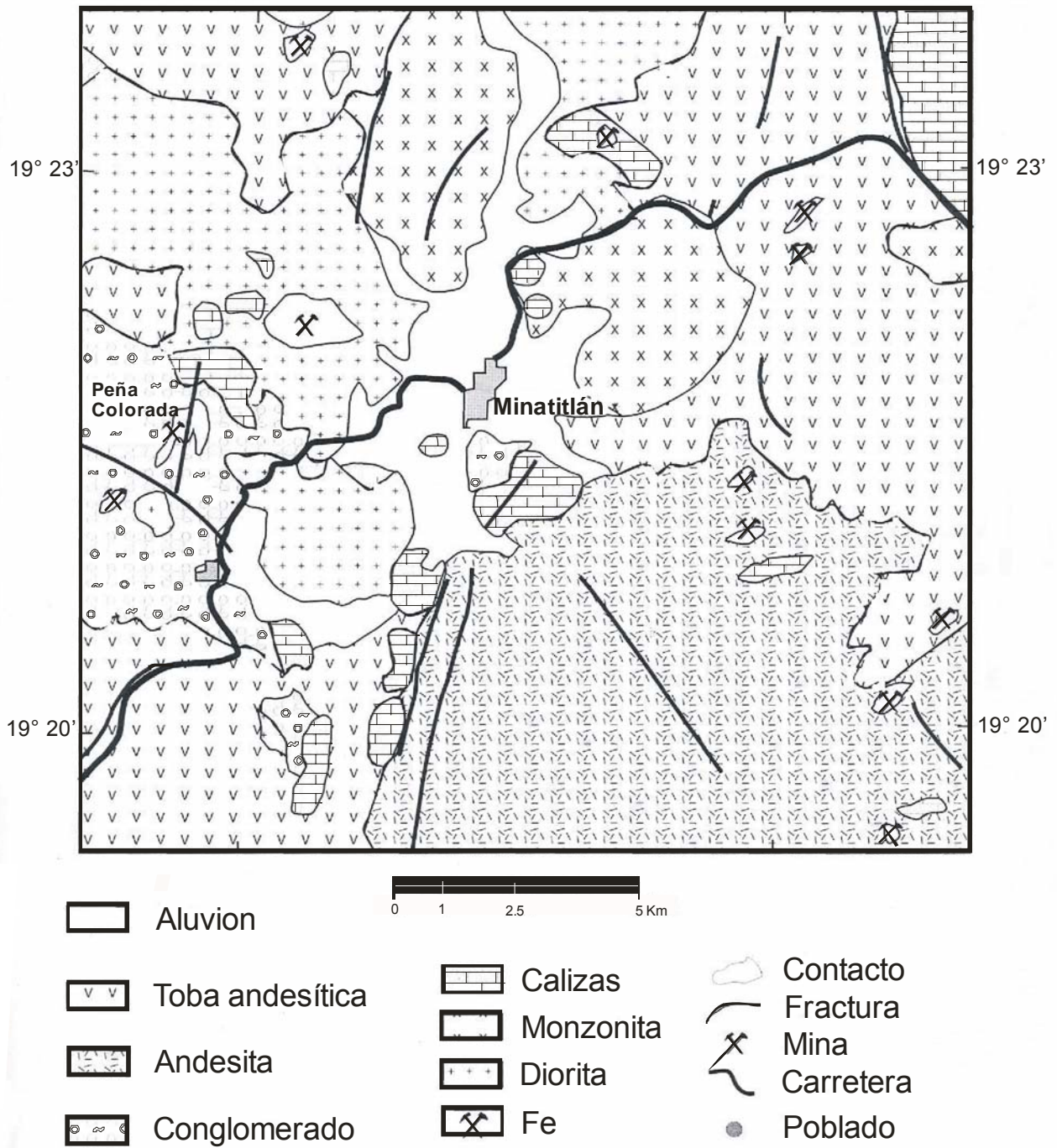
Los estudios paleomagnéticos, estratigráficos y tectónicos, nos indican que el margen continental oeste de Norte América, está compuesta de varios terrenos, algunos tal vez originados mas hacia el sur, en paleolatitudes correspondientes a los terrenos del sureste de México, donde su consecuente desplazamiento hacia el norte involucró un transporte tectónico lateral, en respuesta a una convergencia oblicua de las placas tectónicas (Beck et al., 1981).

El margen continental del Sureste de México exhibe características de un margen de composición truncada, que puede haber sufrido una compleja evolución, involucrando la subducción de la placa, acreción de arcos magmáticos y placas oceánicas, así como un fallamiento lateral a gran escala (Karig et al., 1978; Urrutia-Fucagauchi, 1983).

En el margen del Terreno Guerrero (Campa y Coney, 1983) hay varios batolitos calcoalcalinos emplazados en un complejo volcanosedimentario y en una secuencia metamórfica. Los depósitos minerales de fierro asociados con cuerpos intrusivos, están distribuidos a lo largo de cinturones extensos que aproximadamente siguen al margen.

#### **4.1.1. Peña Colorada**

Una síntesis geológica realizada por el CRM (1994) menciona que las rocas que afloran en el depósito de Peña Colorada y lugares circundantes, son rocas volcano-sedimentarias del Cretácico (Figura 4). La secuencia volcano-sedimentaria está representada por dos Formaciones; Formación Encino Superior de edad Aptiano y la Formación Vallecitos de edad Albiano.



**Figura 4.** Plano geológico del depósito de hierro de Peña Colorada, modificado por el Consejo de Recursos Minerales, 1995 (Alva-Valdivia et al., 2000).

La Formación Encino está constituida por dos miembros: Miembro Inferior formado por una secuencia volcánica y volcanoclástica; y el Miembro Superior constituido por una secuencia pelítico calcárea. La Formación Encino infrayace discordantemente a la Formación Vallecitos (CRM, 1994).

La Formación Vallecitos se divide en un miembro tobáceo y un miembro calcáreo. El miembro tobáceo está constituido por rocas volcánicas y volcanoclásticas. El miembro calcáreo consiste de calizas arrecifales.

A principios del Cretácico hubo un incremento de la actividad tectónica, seguida de periodos cortos de calma, formándose una cuenca por efecto de una falla normal y lateral. A fines del Cretácico y principios del Terciario se emplazó el batolito Tomatlán, de composición diorítica, se introduce en la secuencia volcano-sedimentaria del Cretácico (Schaaf, 1995). Este cuerpo batolítico sufrió diferenciación magmática, por lo que en el área se encuentran rocas de composición diorítica a granítica, al entrar en contacto con los sedimentos Cretácicos el intrusivo diorítico forma una aureola de metamorfismo. A este evento siguió una etapa hidrotermal que marcó el principio de la mineralización hidrotermal de hierro de Peña Colorada, con la formación de vetas y brechas mineralizadas. Paralelamente chimeneas marinas descargaron soluciones hidrotermales en el piso arcilloso marino, formando un depósito sedimentario exhalativo (SEDEX) (Rivas-Sánchez et al., 2006).

El cuerpo mineral principal tiene tamaños de grano muy finos en la parte Sureste cercano al contacto con el cuerpo intrusivo y exhibe un alto grado de alteración hidrotermal.

Un conglomerado de probable edad Terciaria está localizado al SE de Peña Colorada, se encuentra sobreyaciendo en franca discordancia litológica a las calizas de la Formación Vallecitos, está formado por fragmentos de todas las rocas preexistentes.

Sedimentos del Cuaternario forman depósitos aluviales y suelos en los valles. Los depósitos aluviales están formados por guijarros, gravas y arenas y están restringidos a los lechos de los arroyos.

#### *4.1.1.a. Yacimientos minerales*

El distrito minero Peña Colorada es volumétricamente el más grande de México con alrededor de 192 millones de toneladas (CRM , 1994). Alva Valdivia et al., (2000), indican que la forma de los cuerpos mineralizados de hierro es de dos tipos: 1) Un cuerpo estratiforme subhorizontal en forma de herradura, de 50 a 100 m de espesor, conocido como Chinforinazo Sur, y 2) En forma de una veta de magnetita, que sigue una orientación E–W y tiene un espesor de 3 a 10 m, llamada veta “La Chula”. La estructura vetiforme está atrapada entre el intrusivo y el conglomerado en el área de La Chula.

La roca encajonante de la mineralización de hierro es una secuencia pelítica calcárea de la Formación Encino Superior, transformada a hornfels feldespático por efecto de metamorfismo de contacto.

Las áreas con mineralización de hierro asociadas al hornfels (roca huésped) presentan una aureola de metamorfismo con un zoneamiento gradual, que va de las facies piroxeno corneana de alta temperatura y presión moderada a facies corneana de epidota – hornblenda, de moderada temperatura y presión baja (Rivas-Sánchez, 2002). La magnetita asociada al hornfels está en forma diseminada en la roca huésped y formando vetas de 5 a 100 mm de espesor, cortando a la roca en varias direcciones dando un aspecto brechado a la roca, formando una brecha mineralizada de origen hidrotermal (Rivas-Sánchez, 2002). Esta mena corresponde al mineral tradicional, conocido como mineral “Normal”, se encuentra asociado a los minerales afectados y formados durante el evento pirometasomático, como son: feldespatos (plagioclasas sódicas), piroxenos (diópsida, augita), hornblenda y granate. Chamosita y epidota, reemplazan a la roca huésped y rellenan espacios abiertos, estos minerales son la primera evidencia del hidrotermalismo que tuvo lugar en el depósito. La mineralización hidrotermal continuo con la depositación de magnetita, cuarzo, calcita, apatito y sulfuros (pirita, calcopirita, marmatita, galena, pirrotita y covelita), rellorando espacios abiertos en la roca huésped (vetas) (Rivas-Sánchez, 2002).

El mineral “Amorfo” está constituido por una magnetita intercrecida intergranularmente con clorita de la variedad berthierina. También se encuentran: calcita, siderita, cuarzo, minerales arcillosos, apatito, pirita, calcopirita, marmatita, pirrotita y materia orgánica.

El origen del mineral “Amorfo” ocurre en una cuenca marina de aguas someras, en lo que puede ser una depresión topográfica limitada por fallas y rellena por sedimentos volcano-sedimentarios de edad Cretácica. Las fallas activas generaron chimeneas marinas, por las cuales fluyeron y descargaron soluciones hidrotermales ricas en hierro. La pluma mineralizada precipitó bruscamente magnetita debido a diferencias de temperatura entre el flujo mineralizante caliente y el agua fría marina, produciendo una lluvia de partículas de magnetita a escala micro y nanométrico que se depositaron en el fondo marino arcilloso, las micropartículas y nanopartículas de magnetita fueron concentrándose formando agregados micrométricos. Las corrientes de fondo transportaron los agregados micrométricos de magnetita provocando el redondeamiento de sus bordes, así como su distribución y sedimentación en el piso oceánico, dando lugar a un cuerpo mineral estratiforme (Rivas-Sánchez et al., 2006).

En la cuenca marina prevalecieron condiciones de reducción por descomposición de materia orgánica, donde la actividad bacteriana adquirió gran importancia. La continuidad de la etapa hidrotermal está representada por la depositación de sulfuros (principalmente pirita y calcopirita). Eventos diagenéticos asociados a la actividad final hidrotermal, dan lugar a la precipitación de berthierina, siderita y semi-esférulas de magnetita (nanoestructuras) de origen sedimentario marino (SEDEX), Rivas-Sánchez et al., (2006). La intensa actividad hidrotermal involucro sedimentación, precipitación y diagénesis, relleno de espacios abiertos y reemplazamiento de la roca huésped. La magnetita a escala nanométrica está fuertemente asociada a la precipitación y diagénesis de la berthierina, formándose por nucleación de la misma (Rivas-Sánchez et al., 2006).

Otros autores han propuesto diversas teorías para explicar la formación del depósito de Peña Colorada; Lanuza y Colín (1987) sugieren un origen volcano-sedimentario; Zurcher et al., (1994, 2001) clasifican al depósito como un skarn-



cálcico; Corona-Esquivel (2004) propone un origen magmático; Trillas et al., (2004) no resuelven sobre el origen del depósito de Peña Colorada y consideran que sigue siendo polémico, y que este puede ser tanto ortomagmático como hidrotermal, o también la combinación de ambos.

#### **4.1.2. Las Truchas**

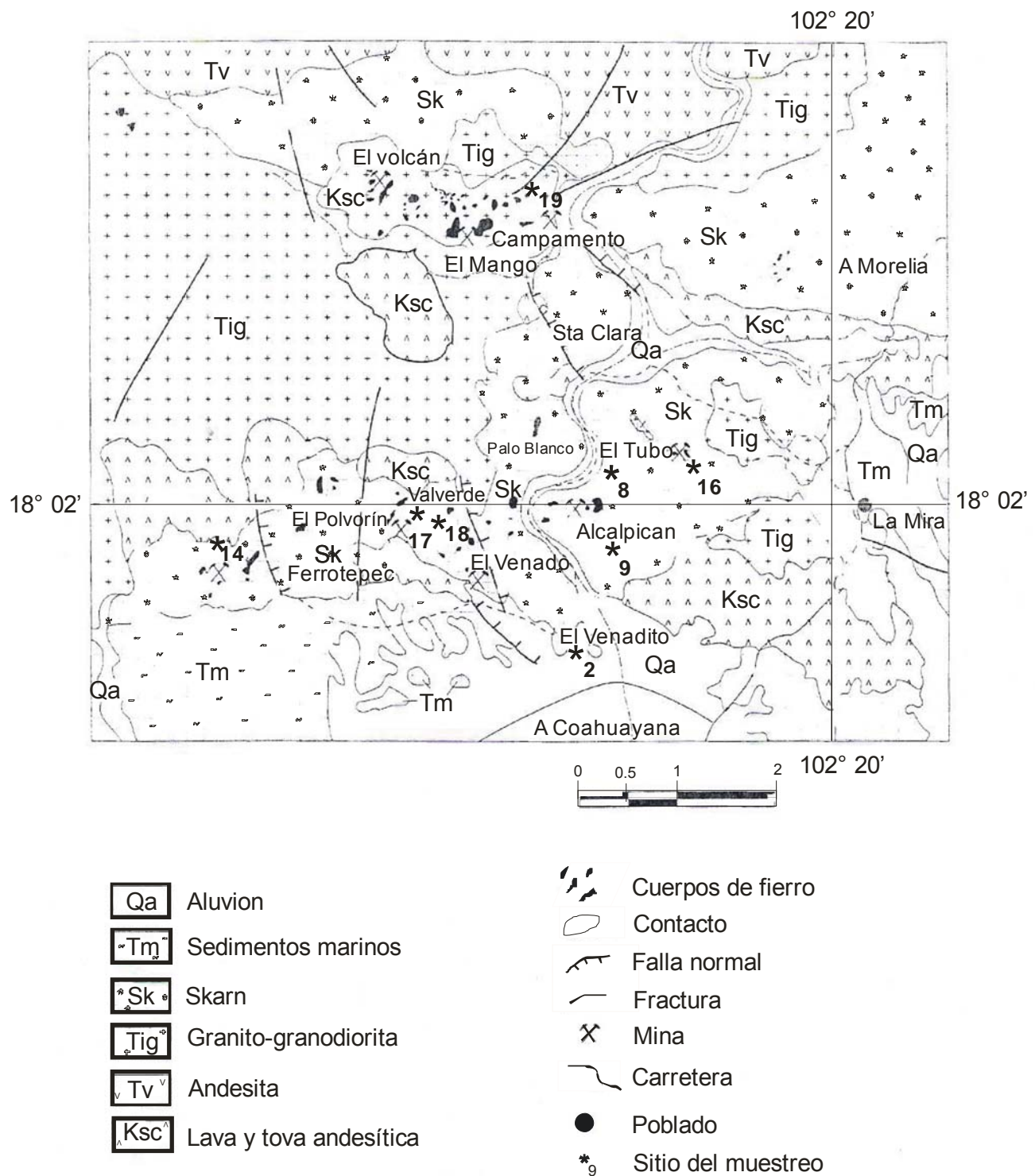
Las rocas que afloran en la mayor parte del distrito corresponden a rocas volcano-sedimentarias pertenecientes a depósitos típicos de arco insular. Este arco magmático está asociado a la subducción de las placas del Farallón y Guadalupe, bajo la placa de Norte América (Alva –Valdivia et al., 1991, 1996).

La secuencia volcano-sedimentaria es de edad Aptiano-Albiano (Consejo de Recursos Minerales (CRM, 1995), esta representada por derrames de lava andesítica, tobas, lutitas, areniscas y calizas fosilíferas. Esta secuencia fue intrusionada a fines del Cretácico por un batolito de composición diorítica que dio lugar a la formación de skarn de granate y hornfels feldespáticos, ambos asociados a la mineralización de fierro, Figura 5.

Posteriormente en el Terciario se depositaron sedimentos marinos clásticos, como areniscas y conglomerados. Formaciones recientes del cuaternario consisten en depósitos continentales aluviales (CRM, 1995).

##### **4.1.2.a. Yacimientos minerales**

Los cuerpos mineralizados se presentan en forma lenticular discontinua en una superficie de 4 Km de ancho por 8 Km de largo. Se agrupan en dos franjas mineralizadas principales convergentes: 1) Con una dirección NW-SE, contiene los depósitos El Volcán, Las Truchas, El Mango, Santa Clara, El Leopardo y El Bordón, 2) Con una dirección E-W, corresponde a los depósitos de Ferrotepec, El Polvorín, Valverde, El Venado, Acalpilca y El Tubo (CRM, 1995).



**Figura 5.** Plano geológico del depósito Las Truchas, Michoacán (Alva-Valdivia et al., 1998). En el área se muestran la localización de las muestras.

La mineralización es masiva y está constituida por magnetita, hematita, especularita, pirita y calcopirita, se encuentra en estrecha relación con la roca huésped (Hornfels) y bordeando a los cuerpos intrusivos. La alteración principal se encuentra en la zona de skarn y corresponde a actinolita.

La relación entre las menas ferríferas y el cuerpo intrusivo granodiorítico que afecta la secuencia cretácica volcánica y los sedimentos marinos calcáreos, sugiere un origen de metamorfismo de contacto, provocando metasomatismo en las rocas huésped.

## **4.2. Depósito de Fe-P en Brasil**

### *4.2.1. El Morro*

El distrito minero de EL Morro se conoce por su mineralización de hierro emplazada en complejos intrusivos relacionados a un magmatismo alcalino (Brandao et al., 2004, Alves y Gagni, 2004). Los macizos alcalinos se encuentran relacionados a dos grupos principales: carbonatitas y piroxenitas (jacupirangitas). Estas rocas fueron emplazadas dentro de rocas sílicas de el cinturón plegado Ribeira del Precámbrico Tardío de edad de  $130 \pm 5$  m. a (Amaral, 1978).

Las carbonatitas presentan una morfología elipsoidal irregular con un zoneamiento marcado hacia el norte del complejo carbonatítico, se localizan en la parte central de las intrusiones ultramáficas de jacupirangitas, Figura 6. La actividad intrusiva alcalino-carbonatítica está formada por una serie de niveles evolutivos que forman parte del desarrollo de la geología regional. Gaspar y Wyllie (1983) reconocen cinco provincias carbonatíticas en función de su edad de emplazamiento, identificadas desde la más antigua a la más joven como C1, C2, C3, C4 y C5. Las provincias carbonatíticas C1, C2 y C3 se localizan al sur del complejo y son las mas antiguas con respecto a las provincias C4 y C5, al norte. Roden et al.,1985 realizaron estudios de Rb-Sr en el complejo carbonatítico, estableciendo una edad de cristalización de  $131 \pm 3$  m.a. Las intrusiones más antiguas al sur del complejo tienen radios de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más bajos, que los radios

de las intrusiones más jóvenes al norte del complejo, demostrando sus diferencias de edad, Figura 6.

Las rocas ultramáficas jacupirangitas se encuentran rodeando al complejo de las carbonatitas, presentan una composición isotópica similar a la composición isotópica del Walvis Ridge. Aparentemente las rocas de jacupirangita fueron contemporáneas con el comienzo del rift y las erupciones iniciales al noreste de el Walvis Ridge. En consecuencia las rocas de jacupirangitas fueron genéticamente relacionadas a una compleja anomalía termal, causada por el Walvis Ridge (Roden et al., 1984 y Dingle et al ., 1976). Lo que explicaría la formación de magnesioferrita-Ti y geiquielita en estas rocas.

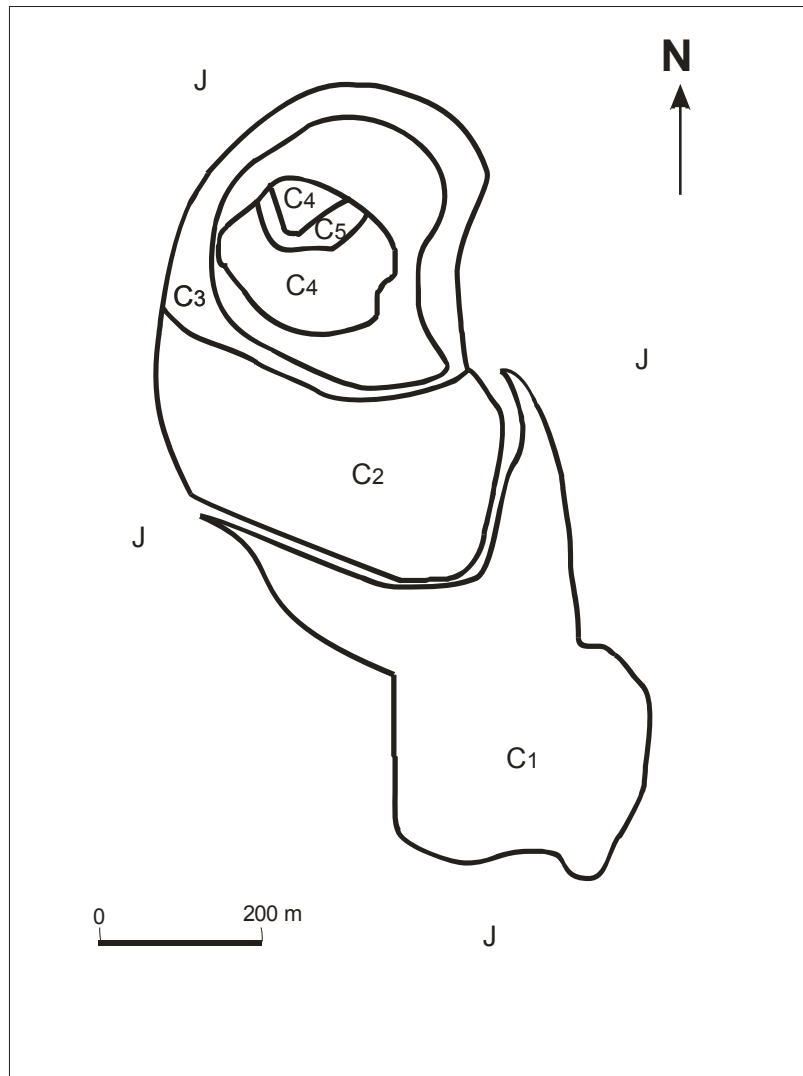
La geología de las carbonatitas también la relacionan con zonas de falla transformante tipo rift, localizadas en los márgenes de zonas afectadas por fallas en regiones tectónicamente activas (Kirnarskii, 1997).

La mena de fierro asociada a las carbonatitas es principalmente magnetita, mientras que la mena asociada a las rocas de jacupirangita es titanomagnetita. Ambos tipos de mineralización fue diferenciada por su química mineral, relaciones texturales y asociaciones mineralógicas, estudiadas por EPMA y MO.

La carbonatita se caracterizan por su color blanco, se localiza en los sitios 1, 2, 3 y 4, esta constituida por un mosaico granular de grano grueso (500 a 3000  $\mu\text{m}$ ) de calcita, dolomita, aragonita, flogopita, pectolita, apatito, diópsida, magnetita, pirita y marcasita. En las carbonatitas no se identificó ilmenita. La magnetita es masiva se encuentra sana, generalmente rodea cristales eudrales de apatito (hasta de 250  $\mu\text{m}$  de tamaño), dolomita (< a 150  $\mu\text{m}$ ) y pectolita (< a 50  $\mu\text{m}$ ). Espacios abiertos en la magnetita son cubiertos por pirita alterada a marcasita. La geiquielita forma lamelas paralelas y rodea por sus bordes a la magnetita y dolomita. Este tipo de asociación mineralógica y textural muestran que la magnetita se deposito después del apatito y la dolomita.

Las rocas de jacupirangita son de color verde olivo con una textura granular de grano grueso (300 a 1500  $\mu\text{m}$ ), presentan una mineralogía compleja constituida básicamente por piroxenos de la variedad hedenbergita y en menor proporción diópsida, calcita, wollastonita y cuarzo. La titanomagnetita es el mineral de mena

principal, se encuentra fuertemente asociada a ilmenita y en menor proporción a espinela de hierro, pirita y pirrotita. La titanomagnetita es masiva y mide de 380  $\mu\text{m}$  a 6 mm, tiene un contenido de  $\text{TiO}_2$  del 12 % y se altera ligeramente a titanohematita, la ilmenita y espinela de hierro forman exsoluciones en la titanomagnetita, esta mineralización ocupa espacios abiertos en la roca jacupirangita y generalmente sigue los límites de grano de los piroxenos.



**Figura 6.** Plano geológico de las carbonatitas de Jacupiranga (Gaspar, 1989).  
C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.- Carbonatitas de edad más antigua (C<sub>1</sub>) a edad más joven (C<sub>5</sub>).  
J.- Jacupiranguita.

#### **4.3. Depósitos Ferríferos en Chile.**

Se conocen tres unidades fisiográficas principales a lo largo del cinturón ferrífero Chileno:

- \* Cordillera de la Costa
- \* Depresión Central
- \* Cordillera Principal

La Cordillera de la Costa está delimitada por un sistema de fallas con orientación NS–NNE, ubicadas en su borde oriental y que pertenecen a la zona de Falla de Atacama. Esta cordillera se encuentra desde el sur de Iquique hasta el norte de la Serena (Arabas, 1971). Las fallas principales de la zona costera y central son normales y de gran extensión y forman pequeños horst y graben en la zona central, dando origen al Valle Central (Aguirre y Egert, 1970).

Los yacimientos de fierro El Romeral, Cristales, Pleito Melón, El Tofo, El Agarrobo, Los Colorados y Boquerón Chañar, están asociados a este sistema estructural con una dirección predominante N-S, (Espinoza, 1996).

Las rocas más antiguas se encuentran fuera del cinturón ferrífero Chileno y corresponden al basamento cristalino probablemente del Carbonífero Inferior, el cual está formado por una secuencia de esquistos, filitas y cuarcitas. Esta secuencia aflora próxima a la línea de costa y está intrusionada por granodioritas y granitos (Espinoza, 1996)

Sobre las rocas del Paleozoico Superior y en contacto discordante, se encuentra la Formación Las Breas del Triásico constituida por secuencias continentales y rocas volcánicas ácidas. Sobreyaciendo a Las Breas se coloca discordantemente la Formación Tres Cruces también de edad Triásica, constituida por conglomerados finos, areniscas, calizas y lutitas, que se encuentran a 3 Km al sureste de Rivadavia. Sobre esta formación está el miembro superior llamado Punta Blanca de composición detrítica volcánica (Espinoza, 1996).

Sobre la Formación Tres Cruces y la Formación Breas, descansa discordantemente la Formación Algarrobal, del Jurásico Medio a Superior. Esta formación está constituida por una secuencia de rocas volcánicas andesíticas y rocas clásticas continentales. Le sobreyacen la Formación Arqueros, de edad

Hauteriviano – Barremiano, formada por una secuencia de lavas andesíticas con intercalaciones de rocas sedimentarias marinas que destaca por los altos contenidos de manganeso, cobre y fierro (Thomas, 1967).

La Formación Quebrada Marquesa y Formación Bandurrias, del Aptiano-Albiano (Segerstrom, 1960), localizadas en las cercanías de Copiapó, son una serie de rocas volcánicas con intercalaciones sedimentarias clásticas y calcáreas marinas (Aguirre y Egert, 1965). Estas formaciones descansan concordantemente sobre la formación Arqueros. Posteriormente Aguirre y Egert (1965), consideraron a la formación Arqueros (Hauteriviano-Barremiano) y a la formación Quebrada Marquesa (Aptiano-Albiano), como unidades locales dentro de un Grupo llamado Bandurrias. Este último grupo está en relación lateral de facies con las calizas del Grupo Chañarcillo (Neocomiano), ambos grupos afloran entre los 28° y 30° de latitud sur. Esta unidad sobreyace en discordancia angular a rocas sedimentarias marinas de la formación Canto del Agua (Triásico Medio). Al sur de Canto de Agua infrayace en discordancia angular a la formación Cerrillos y a las Gravas de Atacama (Neógeno). La mayor parte de la secuencia del El Grupo Bandurrias reconocida corresponde al lapso Hauteriviano-Barremiano, que es concordante con el rango de edad del Grupo Chañarcillo (Moscoso et al., 1982).

Las unidades Cenozoicas en la región corresponden a coladas volcánicas riolíticas a basálticas, ignimbritas y rocas sedimentarias continentales del Paleógeno y areniscas, conglomerados, coquinas y areniscas calcáreas con fósiles marinos del Neógeno correspondientes a la Formación Coquimbo (Moscoso et al., 1982). Sobre estas unidades se acumulan sedimentos poco consolidados del Mio-Plioceno que incluyen conglomerados, gravas, arenas e intercalaciones de limonitas definidas con el nombre de Gravas de Atacama, (Moscoso et al., 1982). En el sector costero estas gravas son concordantes con la Formación Coquimbo.

Los depósitos del Cuaternario corresponden a depósitos aluviales y eolíficos. Se localizan en los cursos de drenaje más importantes y en terrazas de abrasión marina.

Se han diferenciado tres franjas de rocas ubicadas entre los 28° y los 30° de latitud sur que siguen una dirección norte-sur y se conocen como. La Franja Occidental o Costera, La Franja Central y la Franja Oriental (Moscoso et al., 1982). Estos intrusivos son de composición calco-alkalina (Bookstrom, 1977).

La Franja Occidental o Costera se extiende a lo largo de la costa y está formada por rocas plutónicas e hipabisales de edad Jurásica. La composición de los plutones es principalmente tonalítica, granodiorítica, granítica y diorítica. Existen algunos cuerpos de gabro que intrusionan a las rocas metamórficas de la Cordillera de la Costa (Paleozoico) y a la formación Canto del Agua (Triásico Medio), Moscoso, (1982).

La franja central se sitúa inmediatamente al este de la Franja Occidental y está constituida por extensos plutones de forma elongada en dirección NS a NNE. La composición de estos intrusivos varía de granitos a gabros. La edad de estas rocas es post-neocomiana e intrusionan a rocas del grupo Bandurrias (Neocomiano). La mayor parte de los intrusivos de esta Franja son de edad Cretácico Superior.

La franja oriental, se ubica en el extremo este de la región y está formada por plutones de composición granítica y granodiorítica, y en forma subordinada por cuerpos tonalíticos, monzoníticos y dioríticos. Estas rocas intrusionan a la formación Cerrillos (Cretácico Superior) formando pequeñas aureolas de metamorfismo de contacto. La edad de las rocas de la franja oriental es Post-Cretácico superior a Pre-mioceno (Moscoso et al. 1982).

#### *4.3.1. El Romeral*

En las cercanías de El Romeral uno de los mayores cuerpos es el batolito Punta de Piedra, el cual intrusiona a la formación Arqueros del Cretácico Inferior (Aguirre y Egert, 1970) generando rocas metamórficas de contacto, por lo que se le asigna una edad Post-Neocomiano. El batolito Punta de Piedra aflora en el Distrito el Romeral al noroeste del cuerpo mineralizado y está constituido por una delgada faja marginal granítica y una zona interna granodiorítica (Llaumet, 1977). El intrusivo diorita Romeral tuvo una gran influencia en el distrito minero; aflora al



oeste del yacimiento y esta en contacto por falla (Falla Romeral) con las rocas corneanas feldespáticas. También aflora al norte, donde está en contacto con esquistos actinolíticos (Figura 7). La diorita Romeral es un cuerpo intrusivo constituido por rocas de color gris verdoso, presenta una textura equigranular de grano medio a fino, formado por cristales de plagioclasa sódica, augita e ilmenita en una mesostasis actinolítica verde oscura conteniendo magnetita, clinzoisita y esfena (Brookstrom, 1977). Este cuerpo intrusivo está cortado por numerosas vetillas de actinolita, dando la apariencia de un stockwork (Espinoza, 1996)..

Dentro del distrito minero afloran rocas andesíticas de la formación La Liga, que están cortadas por numerosas vetillas de actinolita-magnetita formando verdaderos stockworks (Dobbs, 1978). Las lavas andesíticas de la formación La Liga se presentan con rumbo norte-sur. Estas rocas están intrusionadas al este por la Diorita Romeral y al oeste se presentan en contacto por falla con el Batolito Juan Soldado (Moyano, 1992). Esta unidad corresponde a coladas de lava andesíticas que siguen una dirección de flujo claramente evidenciado en el terreno. Esta evidencia se contrapone a lo dicho por Bookstrom (1977), quien considera a esta unidad como un pórfido andesítico al que denominó pórfido andesítico La Liga. Llaumet (1977) no establece una edad precisa para estas rocas, pero si deja en claro que las andesitas porfídicas de La Liga y la formación Arqueros (Cretácico Inferior) poseen similitudes y por lo tanto podrían agruparse en una misma unidad.

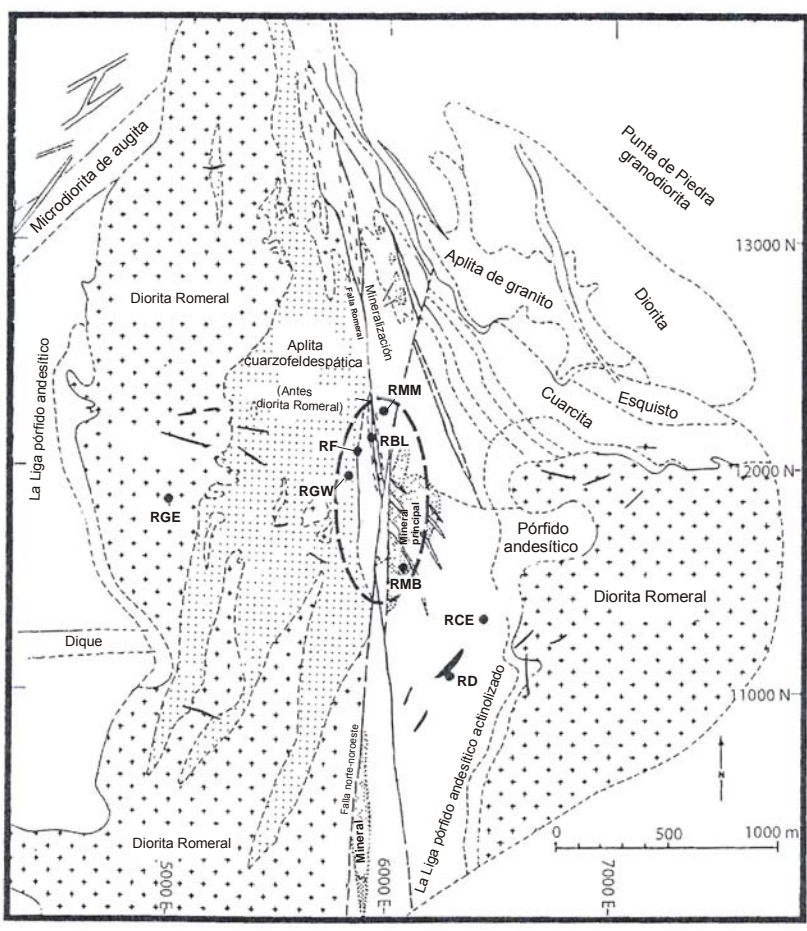
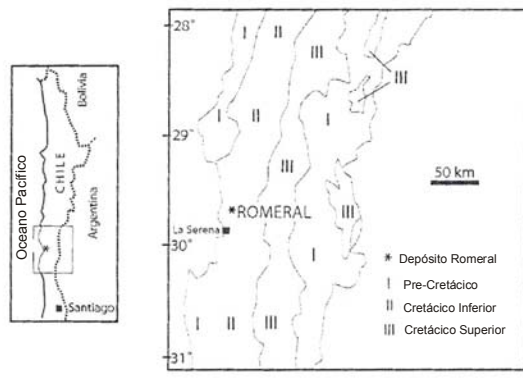


Figura 7. Plano geológico de El Romeral (Alva-Valdivia et al., 2003).

El pórfido andesítico de La Liga fue intrusionado por el batolito El Romeral ubicado en ambos flancos de la mina en contacto metamórfico. Estas andesitas se transformaron a hornfels feldespáticos, que aparentemente corresponden a lo que Bookstrom (1977) llamó aplita cuarzofeldespática.

Los esquistos de actinolita-magnetita afloran al sureste del cuerpo de mena Cerro Principal y se presenta como una franja de dirección N-NW de 200 m de ancho. Esta unidad aflora además al oeste del cerro Principal y al oeste del cerro Norte donde tiene aproximadamente 100 m de ancho (Espinoza, 1996).

La roca de actinolita es de color verde oscuro, textura porfiroblástica y granoblástica, la mineralogía es actinolita y plagioclasa (Llaument, 1977). La roca esta cruzada por numerosas vetillas de actinolita, epidota, magnetita y calcita, las que dan un aspecto brechado a la roca, tipo "stockwork". La hornblenda primaria ha sido reemplazada por la actinolita (Espinoza, 1996). Se atribuye su formación a un metasomatismo de las andesitas de La Liga (Romo, 1981). Debido a su marcada foliación, que coincide con las fallas de rumbo N-S y fallas de rumbo N-NW, se supone la existencia de un fenómeno dinámico involucrado en los procesos de formación, esto es un reordenamiento de los granos constituyentes de la roca paralelo al sistema de fallamiento (Romo, 1981).

Cuerpos filonianos irregulares se observan en gran cantidad en los alrededores y dentro de la mina, generalmente con rumbo N-W a N-NW y en menor proporción E-W.

En el cerro la Liga los filones corresponden a rocas andesíticas, con espesores que varían de 1 a 50 m. Dentro de la diorita Romeral existen filones aplíticos que parecen corresponder a una etapa tardía magmática del mismo intrusivo (Llaument, 1977; Bookstrom, 1977).

En los márgenes del cuerpo de mena los filones son andesíticos con rumbo N-NW y norte e inclinaciones que oscilan entre 70°W y 90 °W, sus espesores varían desde 0.2 a 4 m. Estos cortan a la mineralización y son estériles. Filones post-intrusión cortan a la diorita Romeral y se encuentran alterados hidrotermalmente, tienen diversos espesores desde 0.5 a 4 m, son irregulares y verticales. Tienen una composición más cálcica y máfica que la diorita Romeral,

otros por el contrario son más sódicos y contienen más sílice. Se diferencian por una textura fanerítica equigranular de grano fino, se reconocen intrusitos en campo por su forma tabular que resalta morfológicamente (Espinoza, 1996). Presentan generalmente numerosas vetillas de sílice y de cuarzo-feldespatos que cortan también a la diorita Romeral. Las vetillas tienen un espesor desde 2 cm hasta 20 cm y son concordantes con el rumbo de los filones (Espinoza, 1996).

#### *4.3.1.a. Yacimientos Minerales*

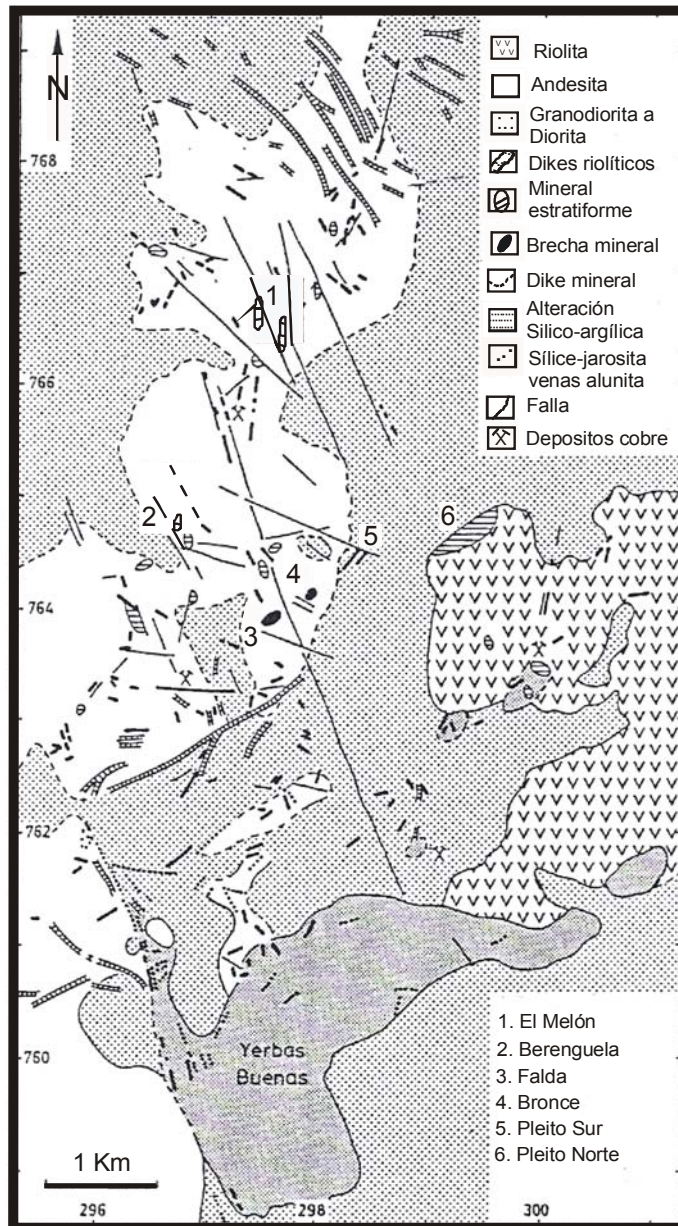
La mineralización de hierro del distrito es una larga franja con dirección norte-sur, mide aproximadamente 3.5 Km. de largo por 0.4 Km. de ancho y se encuentra encajonadas en “meta-andesitas” de textura granoblástica y porfidoblástica rica en anfíbolos (Betzhold, 1981). La franja mineralizada está formada por cuerpos lenticulares macizos y de alta ley. La mineralización de hierro también reemplaza parcialmente y rellena espacios abiertos en la roca huésped, formando zonas con baja ley. Los cuerpos mineralizados se conocen con los nombres de Cerro principal, Extensión sur y Siciliano (Espinoza, 1996).

La intrusión de las andesitas La Lija, el efecto dinámico de las fallas y la acción hidrotermal, han producido varios cambios a la roca, las andesitas han sido transformadas a anfíbolitas esquistosas (actinolización) (Espinoza, 1996).

#### **4.3.2. Pleito Melón y Cristales**

Pleito Melón está situado a 75 Km al norte de la Serena, al sur del cinturón ferrífero Chileno. El depósito de hierro Cristales se encuentra aproximadamente a 5 Km al norte del Pleito Melón.

Litológicamente las rocas asociadas a los depósitos de hierro, consisten en una secuencia volcánica rodeada de un complejo intrusivo (Figura 8). Las rocas más antiguas pertenecen al grupo Bandurrias de edad Neocomiano, formado por andesitas con intercalaciones de rocas sedimentarias clásticas y calizas marinas, que se extienden por más de 400 m a lo largo del centro de Chile (Travisary et al., 1995). Moscoso et al., (1982) concluye que esta secuencia está depositada en un arco de islas volcánico.



**Figura 8.** Plano Geológico de Pleito Melón, Chile (Travisary et al., 1995).

En los distritos Pleito Melón y Cristales, el grupo Bandurrias está compuesto principalmente por lavas andesíticas y brechas volcánicas intercaladas con tobas riolíticas y minerales de hierro estratiformes. El intrusivo está formado

por unidades de composición tonalítica, granodiorítica y diorítica, localizadas al oeste y este de la secuencia volcánica. Estratigráficamente el intrusivo se considera de edad Cretácica y constituye el basamento de la unidad Bandurrias (Travisary et al., 1995). Otros autores como Moscoso, 1982, lo consideran de edad Terciaria.

La diorita es mas joven que la andesita Bandurrias, las cuales están recristalizadas. Un gran número de diques riolíticos y pocos andesíticos, cortan tanto a rocas extrusivas como rocas intrusivas.

Existen tres sistemas de fallas en el distrito que parten de la megafalla Atacama. El sistema más importante sigue las direcciones N-NW y NW. El sistema N-NW se localiza en el área El Melón este sistema es longitudinal y párese ser el más antiguo, produce bloques afallados y la mineralización de fierro en el distrito tiene relación con este sistema, las fallas noroeste van hacia el N-NW y son transcurrentes, cortando y desplazando al sistema longitudinal, controlando numerosos diques de composición riolítica y de minerales de fierro (Travisary et al., 1995).

La alteración principal en los distritos es propilítica con formación de clorita, sericita y epidota. La anfibolitización representada por la actinolita es extensa y se desarrolla en las andesitas y hornfels, aumenta drásticamente en las áreas mineralizadas, la actinolita destaca por su color verde oscuro y brillante. La silicificación y argilitización se concentran al Sur y Sureste de los Distritos, están principalmente asociadas a las rocas riolíticas, las cuales son reemplazadas por sílice amorfa, cuarzo, caolín e illita (Travisary et al., 1995).

La mineralización de fierro comprende cuerpos estratiformes fuertemente silicificados, formados principalmente por magnetita parcialmente alterada a hematita y ambos fuertemente reemplazados por sílice, en las zonas de mayor alteración hidrotermal. Estos cuerpos se conocen como: El Melón, Berenguela, Falda, Bronce, Pleito Sur y Pleito Norte., Figura 8.

### **4.3.3. El Laco**

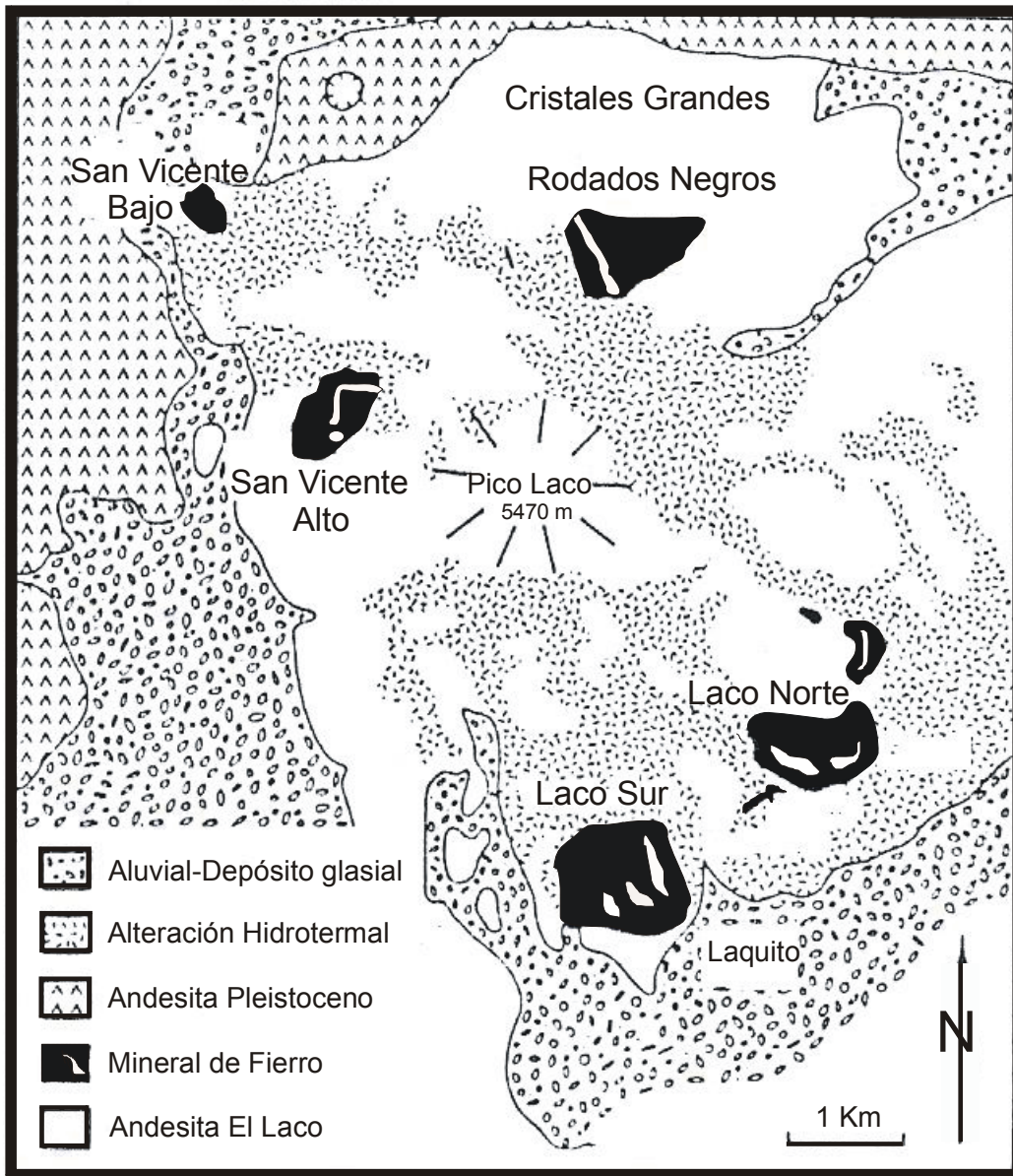
El depósito El Laco está localizado en un arco volcánico activo, asociado al norte con los volcanes Lacar y Lincancabur. Hacia el Sur con los volcanes Socompa, Lastarría y Antofalla.

La historia geológica de la región comprende la evolución del arco volcánico y su asociación con una cuenca marina que recibió aportes volcano-sedimentarios. El conjunto arco-cuenca, tras-arco en extensión, estuvo sujeto a la subducción hacia el SE de la placa de Alud. Este sistema arco-cuenca fue afectado por intrusiones batolíticas de composición diorítica y granodiorítica.

La reconstrucción tectónica sugiere que la sección de la corteza por debajo del depósito está constituida por un basamento del Paleozoico Inferior formado por rocas sedimentarias marinas y cubierto por sedimentos continentales del Mesozoico y Terciario Inferior con rocas volcánicas del Terciario Superior. Cuenclas evaporíticas son comunes alrededor del alto altiplano de El Laco. Depósitos de glaciales están presentes al W del depósito.

La mineralización de fierro se diferencia por su mineralogía y textura al sur y norte del depósito, Figura 9. El Laco Sur esta constituido por magnetita masiva y predomina una textura de relleno de espacios abiertos por apatito, calcita y cuarzo. La magnetita presenta una ligera alteración a maghemita, hematita y goethita. Contrario a la mena de El Laco Norte fuertemente alterada por procesos hidrotermales, que provocaron una intensa oxidación y la alteración de la magnetita a maghemita, hematita y goethita (Alva-Valdivia et al., 2003). El cuarzo rellena espacios abiertos en la hematita y sílice criptocristalina provoca una fuerte silificación de la mena, proporcionando a esta una dureza intensa. El apatito es escaso (< 1 %), sin embargo aparece fosfosiderita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en una proporción considerable, se atribuye su formación a expensas de la alteración del apatito, por la acción de agua y vapor de origen hidrotermal, ocurrida hacia el final del hidrotermalismo.





**Figura 9.** Plano geológico de El Lago, Chile (Alva-Valdivia et al., 2003).



Las rocas huésped son coladas de lava de composición andesítica. Las andesitas asociadas al Laco Sur, se caracterizan por una abundancia de piroxenos, plagioclasas sódicas y en menor proporción titanomagnetita, ilmenita, titanohematita y seudobroquita, en escasa cantidad se identificaron apatito y zircón. La asociación paragenética muestra el orden de cristalización de los minerales formadores de roca y están enumerados en grupos de mayor a menor temperatura de cristalización: Zircón, apatito - titanomagnetita, ilmenita, dióxido de silicio, hiperstena, augita - plagioclasas Na-Ca (andesina, oligoclasa, labradorita), Seudobroquita - Titanohematita. La roca huésped al norte del depósito se observa fuertemente propilitizada y argilitizada, los óxidos de hierro y titanio que contiene se han transformado a titanohematita, seudobroquita y rutilo.

En base al estudio de petrogénesis y metalogénesis realizado, se propone un origen hidrotermal para la mineralización de Fe de El Laco. Esta propuesta se fundamenta en el tipo de mineralización, relaciones texturales y asociaciones mineralógicas observadas en la mena y en las rocas huésped.

Las características petrogenéticas y metalogenéticas del depósito de El Laco, así como los resultados de propiedades magnéticas, no muestran resultados que indiquen la presencia de partículas de óxidos de hierro a escala nanométrica.

## V. DISCUSIÓN

### 5.1. Peña Colorada, México

La investigación realizada en la mineralización de fierro del yacimiento de Peña Colorada llevó a dos resultados importantes: 1° Reportar el hallazgo de nanopartículas de magnetita y oro nativo, por primera vez en yacimientos de fierro en el mundo, 2° Reportar por primera vez en México una localidad de berthierina y chamosita, como indicadores genéticos de las condiciones ambientales en que se formó la mineralización de fierro en el yacimiento (Rivas-Sánchez et al., 2006).

El estudio de las nanopartículas de magnetita, resalta la importancia de sus efectos por tamaño de grano en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas de la mena, efectos que están asociados también a los diferentes cambios mineralógicos dependientes de la temperatura. Los cambios mineralógicos se manifiestan en forma drástica, cuando el tamaño de grano se encuentra en la frontera entre un tamaño micrométrico y nanométrico. Por esta razón, se realizaron diversos experimentos empleando diferentes técnicas instrumentales, siguiendo una ruta paralela de análisis en muestras de magnetita tanto a escala micrométrica (fracciones granulométricas) como nanométrica, estos experimentos se compararon con un estándar de referencia (magnetita pura), lo que permitió tener una mejor apreciación de las diferencias en sus propiedades y cambios fisicoquímicos y magnéticos.

La berthierina  $[(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$  es el sustrato mineral microcristalino a amorfo, en que están contenidas las nanopartículas de magnetita, su caracterización química y mineralógica a detalle, permitió establecer una relación entre ambas, con el fin de estudiar las condiciones ambientales de su formación y proponer un modelo genético del depósito.

#### 5.1.1. Tipo de muestras

La caracterización mineralógica y química mineral de las partículas microscópicas y nanoscópicas de magnetita, se llevó a cabo en dos grupos de

muestras de mineral seleccionadas en función de sus características mineralógicas y texturales (tamaño y forma), identificadas como: A-1m (micropartículas de magnetita) y A-3n (nanopartículas de magnetita).

### **5.1.2. Caracterización Mineralógica**

La magnetita ( $Fe_3O_4$ ) es el mineral principal y económico en el depósito de fierro de Peña Colorada. La magnetita destaca por su color gris oscuro y metálico, tiene una forma granular, formada principalmente por granos redondos (botroides), granos subangulosos con bordes redondeados y agregados granulares a escala micrométrica de 0.1 a 56  $\mu m$  y semiesferas de escala nanométrica de 2 a 14 nm (Rivas-Sánchez et al., 2006), los cuales están fuertemente asociados al mineral berthierina formando una textura intergranular, donde la berthierina recubre los granos botroidales de la magnetita (Figura 10). Los bordes de la magnetita se observan corroídos y muestran casi imperceptibles márgenes de reacción al contacto con la berthierina (Rivas-Sánchez, 2002). En algunas muestras los botroides de magnetita presentan una orientación preferente (Rivas-Sánchez, 2006).

La magnetita se encuentra en una proporción estimada del 65 % y la berthierina de un 30 %. En una proporción menor al 5 % están otros minerales como: cuarzo ( $SiO_2$ ) de textura granular a microcristalina y en forma de sílice amorfa, siderita ( $FeCO_3$ ), calcita ( $CaCO_3$ ), pirita ( $FeS_2$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ), marmatita ( $ZnFeS$ ), pirrotita ( $FeS$ ), feldespatos ( $SiO_2, Al_2O_3, K_2O, Na_2O$ ), apatito ( $P_2O_5Ca$ ), oro nativo (Au), argentita ( $Ag_2S$ ) y materia orgánica (C), estos minerales rellenan espacios abiertos en la berthierina, la materia orgánica y la siderita están intercrecidos con la berthierina (Rivas-Sánchez et al., 2006).

#### **5.1.2.a. Magnetita a escala micrométrica**

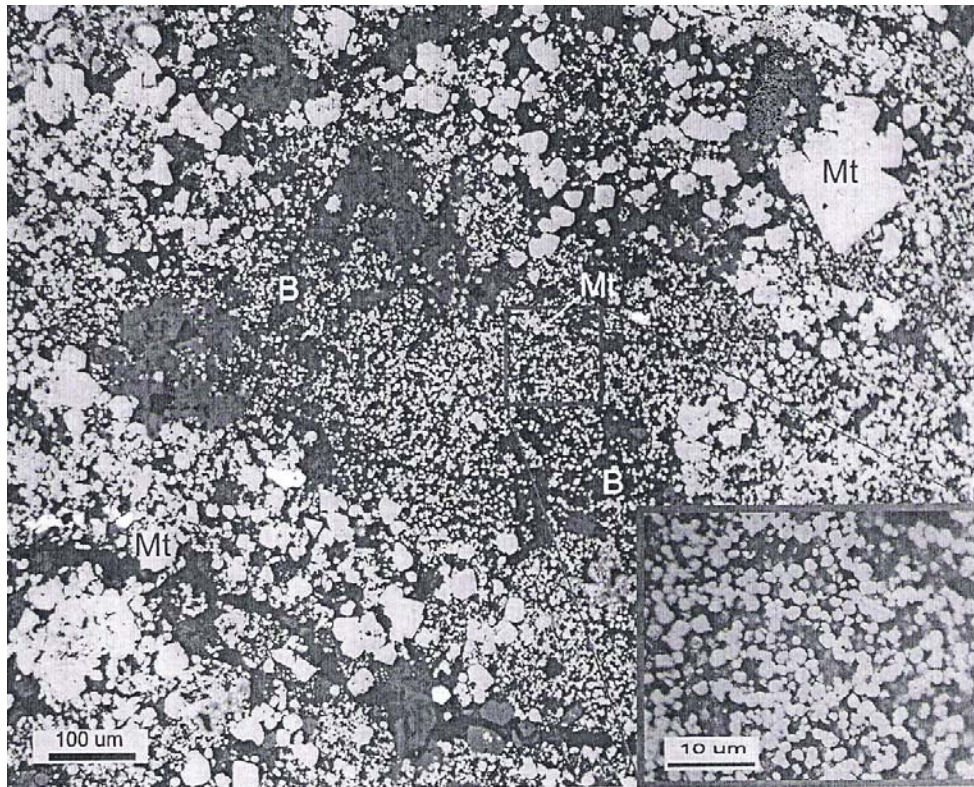
La magnetita a escala micrométrica generalmente se encuentra en forma de granos (botroides) con bordes redondos, semiredondos y subangulosos, en forma aislada y escasa también angulosos, los granos forman agregados granulares, fuertemente intercrecidos en forma intergranular con berthierina. Los

granos y los agregados granulares miden de 56 a 0.1  $\mu\text{m}$ . Los sulfuros ocupan espacios abiertos en la magnetita, éstos generalmente rellenan espacios abiertos de hasta 10  $\mu\text{m}$  de diámetro y rodean a la magnetita formando márgenes de 35  $\mu\text{m}$  de espesor. Los sulfuros corresponden a pirita y escasas calcopirita, marmatita, pirrotita y argentita.

Los agregados granulares de magnetita son cortados por varias vetillas de calcita de hasta 20  $\mu\text{m}$  de espesor, que se extienden a todo lo largo de la muestra, en la calcita se observan abundantes inclusiones eudrales de apatito homogéneamente distribuidas. Ambos minerales se depositaron posteriormente a la formación de la magnetita y antes de la depositación de los sulfuros (Rivas-Sánchez, 2002).

La berthierina es el mineral portador de las micropartículas y nanopartículas de magnetita. Esta constituida por:  $\text{Y}_6\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , ( $\text{Y} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}$ ;  $\text{Z} = \text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) (Bhattacharyya, 1983), tiene una forma microcristalina que se encuentra en la frontera entre lo cristalino y lo amorfo, destaca por su color verde brillante y su textura sedosa (Rivas-Sánchez et al., 2006), Figura 10.

La berthierina pertenece al grupo de las cloritas, con un arreglo estructural semejante a la serpentina, formado por placas paralelas 1:1, con un componente tetrahedral y un componente trioctaedral. La berthierina es la variedad mineralógica más inestable del grupo de las cloritas debido a su tamaño de grano, generalmente muy fino que le proporciona un ordenamiento estructural bajo, condición característica de las cloritas arcillosas impuras. La presencia de berthierina asociada a yacimientos de hierro es un buen indicador genético de las condiciones y ambiente de depósito que contribuyeron a su formación, su estudio a detalle representa una guía importante en el conocimiento del depósito de Peña Colorada. En el inciso 5.1.8. de este estudio se hace una descripción detallada de las características mineralógicas y texturales de la berthierina y sus implicaciones genéticas en el depósito.



**Figura 10.** Magnetita (Mt) granular intercrecida con berthierina (B). Las formas irregulares blanco brillante al extremo izquierdo de la imagen corresponden a pirita. En la imagen a mayor amplificación se observan granos redondos y semiredondos de magnetita rodeados por berthierina. Campos tomados al microscopio de polarización con luz reflejada.

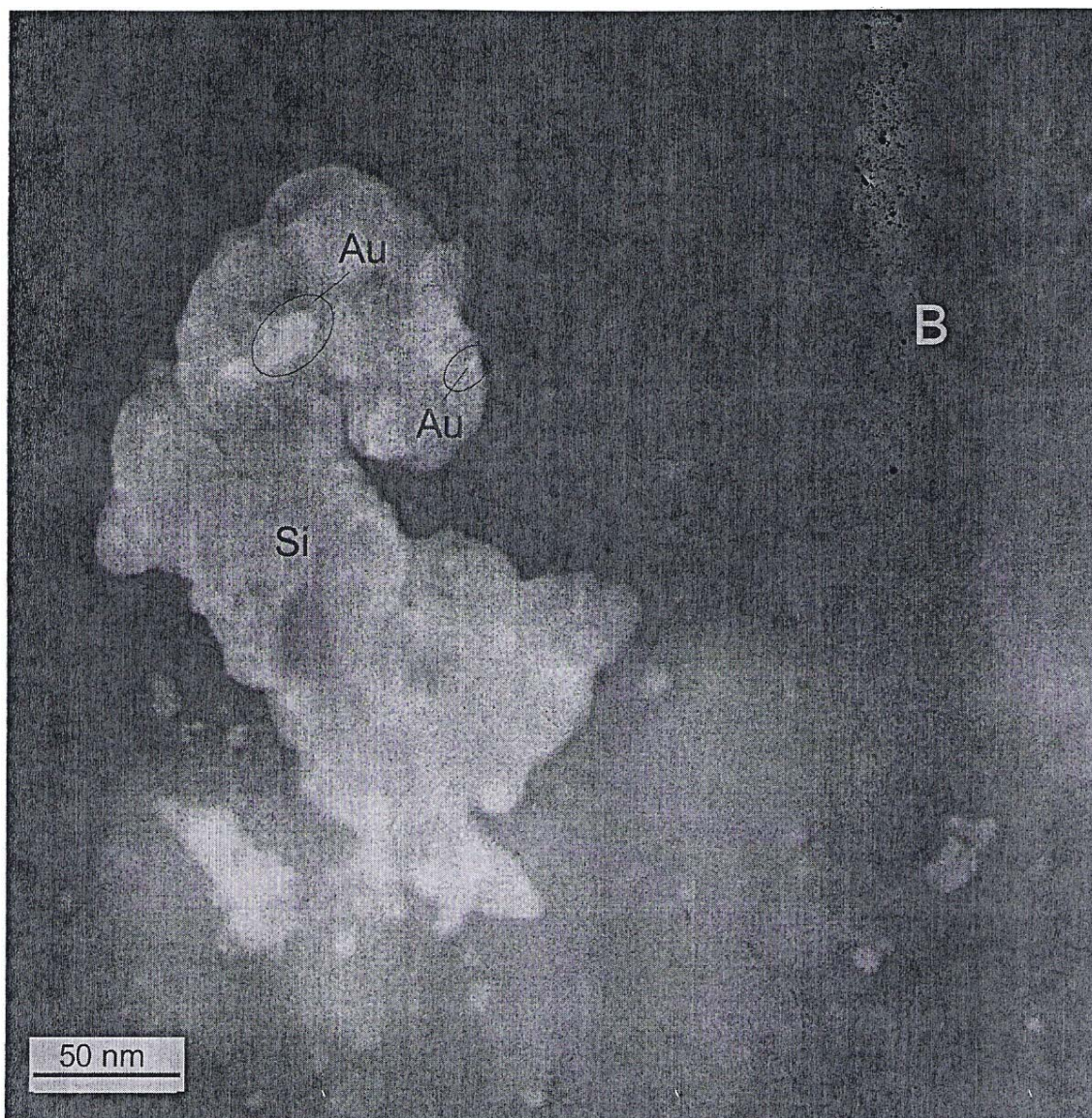
### 5.1.2.b. Magnetita y oro nativo a escala nanométrica

La magnetita a tamaño nanométrico tiene una forma semiesférica y se observa homogéneamente distribuida en la berthierina amorfa (Rivas-Sánchez et al., 2006). En imágenes obtenidas por HRTEM se logró identificar berthierina cristalina ( $d_{hkl} = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $2.5 \text{ \AA}$  y  $2.1 \text{ \AA}$ ). En todos los casos las nanopartículas semiesféricas de magnetita están incluidas en la berthierina y tienen un tamaño que varía de 2 a 14 nm, en este caso también se identificó sílice amorfa asociada a la berthierina, con inclusiones de oro nativo a tamaño nanométrico de 2 a 10 nm (Figura 11).

Por TEM se obtuvieron imágenes de campo oscuro a gran ángulo (HAADF) de las nanopartículas de magnetita, que ilustran ampliamente su forma, tamaño y distribución en la berthierina (sustrato). La imagen por TEM de un campo seleccionado de una muestra del grupo A – 3n, muestra nanopartículas semiesféricas de magnetita de 4 y 7 nm, incluidas en berthierina amorfa, Figura 12.

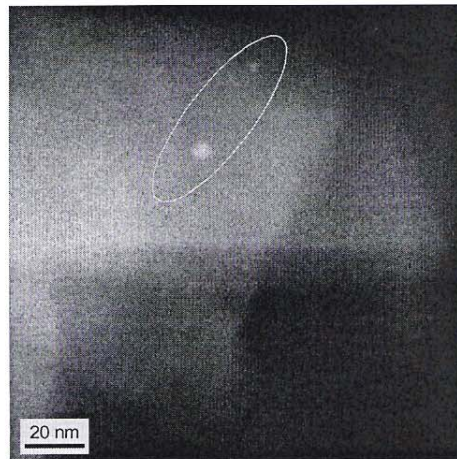
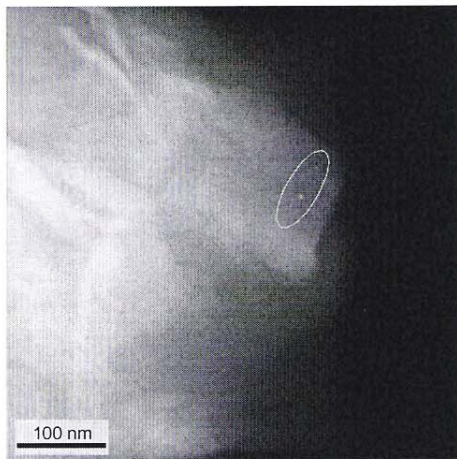
Las nanopartículas de magnetita tienen en general una forma semiesférica y las partículas individuales miden en promedio de 2 a 8 nm. Las nanopartículas adquieren formas como cubooctahedros, tetraedros, dodecahedros, etc.





**Figura 11.** Imagen obtenida en contraste Z de berthierina (B) con abundantes nanopartículas semiesféricas de magnetita (semiesferas blanco brillante). En el extremo izquierdo se observa sílice amorfa con nanopartículas de oro nativo (Au).





**Figura 12.** Imágenes obtenidas por HAADF de una muestra del grupo A-3n. Nanopartículas semiesféricas de magnetita incluidas en berthierina amorfa. Se señala con una elipse el mismo campo a diferentes ampliaciones.

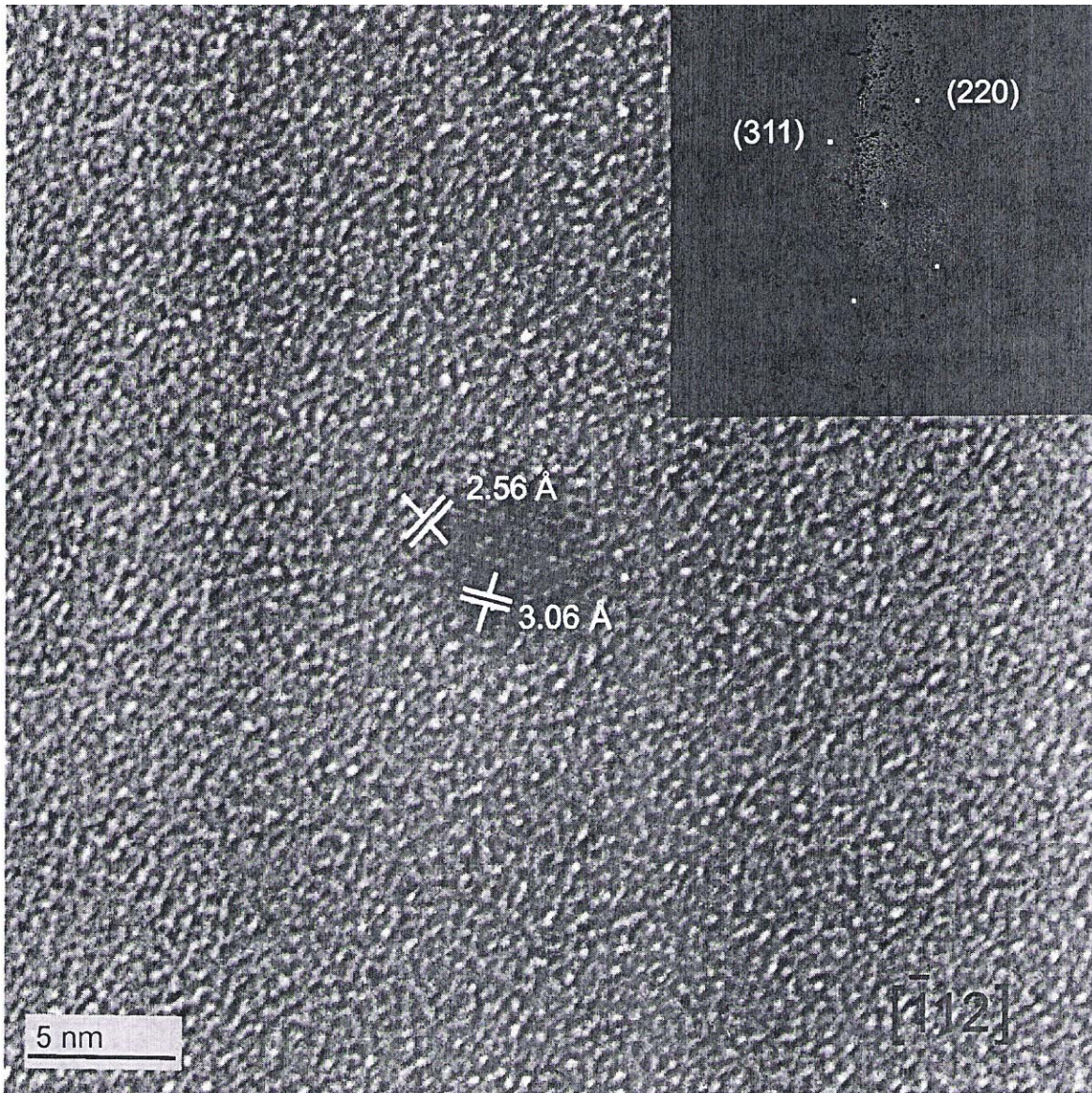


### 5.1.2.c. Análisis cristalográfico de nanopartículas de magnetita

El análisis cristalográfico de una nanopartícula de magnetita con un tamaño de 5 nm se observa en la Figura 13. En esta imagen la nanopartícula de magnetita está orientada en el eje de zona  $[\bar{1} \ 1 \ 2]$ . Las distancias interplanares medidas son:  $d_1 = 2.56 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 3.06 \text{ \AA}$ , son muy cercanas a los planos (220) y (311) respectivamente, de la fase magnetita. La transformada Rápida de Fourier (FFT) no indica defectos cristalinos en la microestructura.

La nanoesfera de magnetita se encuentra incluida en berthierina. En la imagen de la Figura 13, se observa al centro la nanoesfera de magnetita contenida en un fondo homogéneo, el cual no muestra planos cristalinos indicando el aspecto amorfo de la berthierina.

El aislamiento de las nanopartículas de magnetita contenidas en un amplio margen dentro de la berthierina, permite comprender el comportamiento físico particular de sus campos magnéticos, donde sus espines están orientados en forma aleatoria y diferente a otras nanoestructuras de magnetita cercanas, provocando que los campos magnéticos de las nanoestructuras, no se encuentren uniformemente magnetizados, lo que explicaría su comportamiento superparamagnético.



**Figura 13.** Imagen obtenida por HRTEM de una nanoestructura de magnetita de forma semiesférica. La imagen del extremo superior izquierdo muestra la Transformada Rápida de Fourier, confirmando los planos cristalinos (220) y (311) correspondientes a las distancias interplanares 2.56 Å y 3.06 Å respectivamente.

### 5.1.3. Química Mineral de la magnetita

La química mineral de la magnetita se obtuvo a través de la técnica de EPMA, realizando micro-análisis multielementales por rayos X (WDS) en campos seleccionados de la magnetita. Los análisis reportaron un contenido de Fe del 64.5 al 65.27 % en peso. Así como impurezas a nivel de trazas (< de 0.5 % en peso) de : Mn, Ca, Mg, Ni, Co, Ti, Al, V, Cr, Si, Na, K.

El Mn, Ca, Mg, Ni, Ti y Co reemplazan al  $\text{Fe}^{+2}$  en tanto que el Al, Cr y V reemplazan al  $\text{Fe}^{+3}$ , (Deer, et al., 1992). La composición química y la formula estructural de la magnetita se incluye en la tabla 1.

**Tabla 1.** Formula estructural de la magnetita.

Óxido	Magnetita (% peso)						
	<i>PCA - 1</i>	<i>PCA - 2</i>	<i>PCA - 3</i>	<i>PCA - 4</i>	<i>PCA - 5</i>	<i>PCA - 6</i>	<i>PCA - 7</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.299	62.310	61.580	61.981	61.864	62.157	62.253
FeO	27.987	27.994	27.664	27.846	27.794	27.925	27.969
TiO <sub>2</sub>	0.584	0.234	0.224	0.418	0.249	0.297	0.231
MnO	0.212	0.043	0.033	0.125	0.034	0.131	0.094
NiO	0.044	----	0.015	----	0.020	0.003	----
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	0.024	0.024	0.024	----	0.129	0.019
CoO	0.118	0.144	0.101	0.181	0.164	0.167	0.098
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.163	0.160	0.156	0.114	0.169	0.332	0.155
MgO	0.297	0.037	0.088	0.180	0.093	0.019	0.247
CaO	0.005	0.018	0.199	0.042	0.039	0.073	0.018
SiO <sub>2</sub>	0.057	0.042	0.052	0.052	0.098	0.083	0.067
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.379	0.399	0.417	0.437	0.479	0.335	0.289
Na <sub>2</sub> O	0.065	0.102	----	0.051	0.066	0.073	0.125
K <sub>2</sub> O	----	0.014	----	----	----	0.008	0.017
<b>Σ</b>	<i>92.210</i>	<i>91.512</i>	<i>90.553</i>	<i>91.451</i>	<i>91.069</i>	<i>91.732</i>	<i>91.582</i>
Fe <sub>+3</sub>	15.593	15.667	15.690	15.619	15.666	15.636	15.607
Fe <sub>+2</sub>	7.786	7.821	7.833	7.799	7.821	7.808	7.835
Ti	0.146	0.058	0.057	0.105	0.063	0.074	0.058
Mn	0.559	0.012	0.010	0.036	0.010	0.036	0.026
Ni	0.012	----	0.004	----	0.006	----	----
Cr	----	0.008	0.008	0.008	----	0.001	0.004
Co	0.032	0.038	0.026	0.048	0.044	0.034	0.026
V	0.043	0.044	0.041	0.032	0.045	0.044	0.040
Mg	0.139	0.018	0.045	0.091	0.047	0.165	0.123
Ca	0.018	0.006	0.071	0.014	0.014	0.006	0.006
Si	0.018	0.014	0.018	0.018	0.032	0.028	0.022
Al	0.099	0.157	0.167	0.173	0.186	0.133	0.113
Na	0.039	0.064	----	0.032	0.014	0.048	0.080
K	----	0.004	----	----	0.044	----	0.080
<b>Σ</b>	<i>24.484</i>	<i>23.911</i>	<i>23.970</i>	<i>23.975</i>	<i>23.992</i>	<i>24.013</i>	<i>24.020</i>

#### 5.1.4. Efectos por tamaño de grano de la magnetita micro y nanométrica

El tamaño de grano de la magnetita es un factor fundamental que afecta e influye notablemente, en la respuesta de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas instrumentales utilizadas, como: ATD-ATG,  $K-T$  y  $\chi_{fd}\%$ , referidas a una magnetita estándar de tamaño micrométrico (30 a menos de 7  $\mu\text{m}$ ). Los resultados obtenidos por ATD-ATG y  $K-T$  mostraron que la magnetita micrométrica del mineral amorfo por acción de la temperatura, exhibe diferentes avances en la oxidación de la magnetita, por efecto del tamaño de grano, lo que favorece o limita la transformación gradual o total de la magnetita a otras fases minerales al aumentar la temperatura de 19 °C a 650 °C. Las micropartículas de magnetita de tamaño muy fino (entre 0.1 y 10  $\mu\text{m}$ ) se oxidan totalmente al aumentar la temperatura, observando con claridad sus reacciones de transformación de magnetita a maghemita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y de maghemita a hematita ( $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), contrario a las partículas de mayor tamaño (entre 10 y 56  $\mu\text{m}$ ) que muestran reacciones menos intensas por una transformación gradual, debido a que conservan núcleos de magnetita.

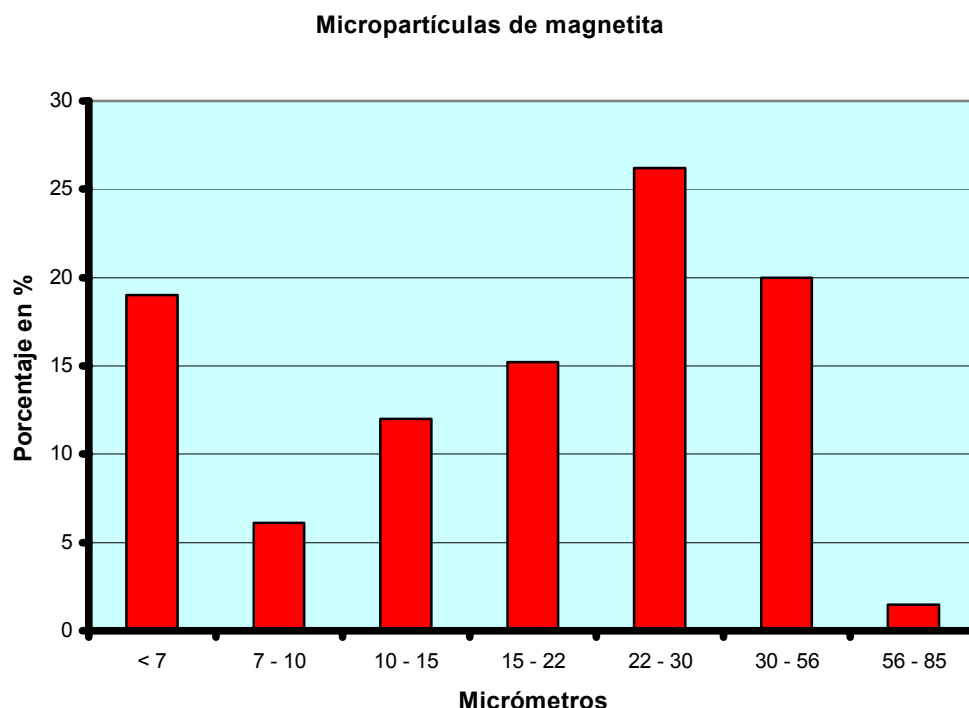
Las nanopartículas de magnetita presentan un comportamiento diferente a la magnetita de tamaño micrométrico, en todas las técnicas empleadas, atribuido al arreglo y empaquetamiento atómico (número de átomos) particular, que les proporcionan características únicas en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, como son: propiedades de superparamagnetismo, una mayor resistencia a la oxidación aun a temperaturas altas de 650 °C,  $T_c \sim 690$  °C y una susceptibilidad magnética alta ( $k-T$ ) durante el proceso de enfriamiento.

##### 5.1.4.a. Magnetita a escala micrométrica

Los granos redondeados (botroides) y algunos subangulosos de magnetita de tamaño micrométrico miden de 0.2 a 85  $\mu\text{m}$  se encuentran homogéneamente dispersos en la berthierina. Otros botroides forman agregados y ambos minerales forman una textura intergranular. La Figura 10 exhibe un campo seleccionado de la muestra A-3m, mostrando magnetita micrométrica con una forma predominante



granular redonda, destacando su tamaño fino < a 7  $\mu\text{m}$ , condición observada solo a altas ampliaciones (2000 X) durante su análisis por MO. La Figura 14 muestra su distribución de tamaños a escala micrométrica, predominando un rango de tamaño entre 22 a 56 micrómetros (47 %) y < 7  $\mu\text{m}$  (18 %).

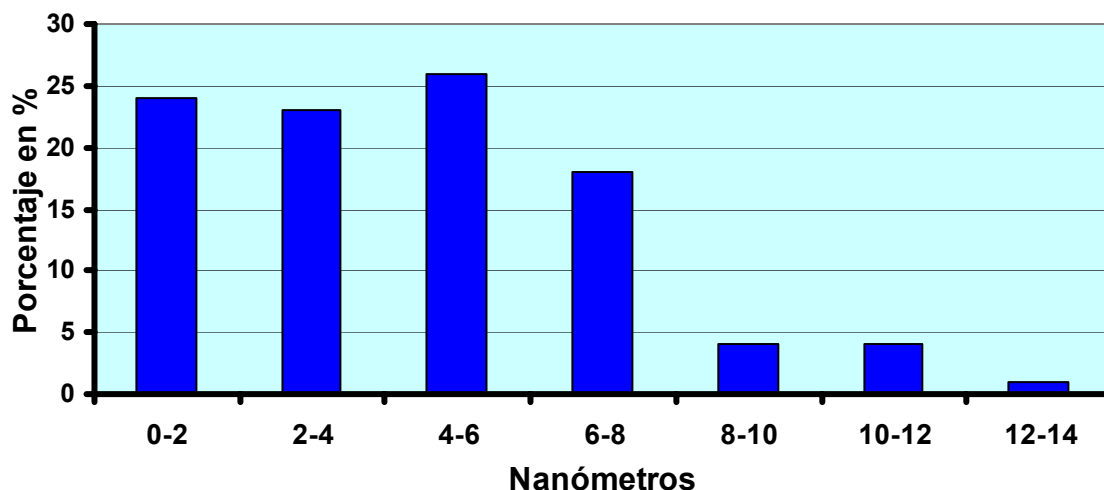


**Figura 14.** Distribución de tamaños de partículas de tamaño micrométrico, predominando un rango de tamaño entre 22 a 56  $\mu\text{m}$ .

#### 5.1.4.b. Magnetita a escala nanométrica

La magnetita a tamaño nanométrico tiene una forma semiesférica y se encuentra contenida en la berthierina. Las nanopartículas de magnetita presentan un tamaño desde 2 a 14 nm. El 91 % de las nanopartículas de magnetita se encuentran en un rango predominante de 2 a 8 nm, se observan homogéneamente distribuidas en la berthierina y en ocasiones forman agregados nanométricos que llegan a alcanzar un tamaño micrométrico. La distribución de los

tamaños de las nanopartículas de magnetita identificadas en la muestra del grupo A – 3n, se observan en la Figura 15.



**Figura 15.** Distribución de tamaños de partículas a tamaño nanométrico, predominando un rango de tamaño entre 2 a 8 nm.

El tamaño de grano de la magnetita es un factor fundamental en la respuesta de sus propiedades magnéticas, físicas y químicas, como se discute a continuación.

### **5.1.5. Efecto en las propiedades físicas y químicas de la magnetita micro y nanométrica**

Las nanopartículas de magnetita fueron detectadas por ese comportamiento inusual en sus propiedades físicas, en contraste a las propiedades que presenta una magnetita estándar de tamaño micrométrico.

Diferencias importantes se observan en los espectros de DRX con espectros que ilustran picos (reflexiones) no bien definidas, en contraste con los espectros de magnetita micrométrica, caracterizados por picos bien definidos.

Los estudios de propiedades magnéticas como: espectroscopía Mössbauer y susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}$ ), detectan en las nanopartículas de magnetita propiedades de superparamagnetismo.

A continuación se describen los resultados obtenidos por estas técnicas.

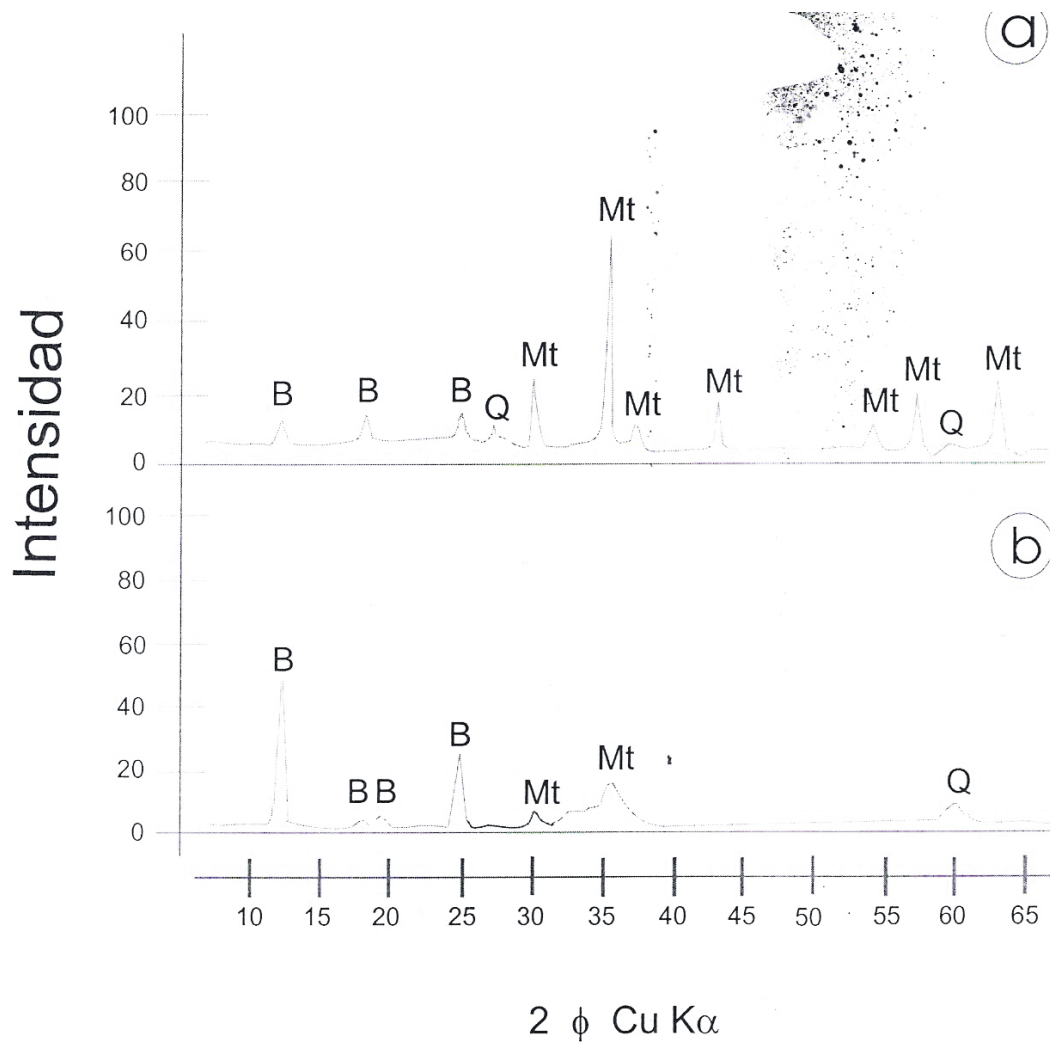
#### 5.1.5.a. Difracción de Rayos X

Los patrones de DRX de las muestras de magnetita a escala micrométrica y nanométrica se observan en la Figura 16. Ambas gráficas muestran las fases de magnetita y el sustrato que la contiene (berthierina), así como escaso cuarzo que generalmente rellena huecos en la berthierina. Las más intensas y cercanas reflexiones de la magnetita son:  $d = 3.00 \text{ \AA}$  (220),  $d = 2.55 \text{ \AA}$  (311),  $d = 4.90 \text{ \AA}$  (111) y  $d = 2.43 \text{ \AA}$  (222). También se distinguen las principales reflexiones de la berthierina:  $d = 7.12 \text{ \AA}$  (001) y  $d = 3.55 \text{ \AA}$  (002). Así como las reflexiones del cuarzo:  $d = 3.34 \text{ \AA}$  y  $d = 1.54 \text{ \AA}$ .

La diferencia en ambos tipos de difractogramas de la magnetita radica principalmente en la forma de los picos de sus reflexiones. El espectro de magnetita a escala micrométrica presenta picos bien definidos que parten de una base estrecha (Figura 16a), en contraste con los picos de la magnetita nanométrica, cuyos picos se distinguen por una forma más irregular y con una base amplia (Figura 16b).

Estas diferencias son atribuidas al tamaño de grano. Llegue a esta deducción a partir de los resultados obtenidos por DRX y HRTEM, considerando también las observaciones de Goya, et. al. (2003) quien observó en los espectros de DRX diferencias importantes en el ancho de la línea base de los picos de magnetita sintética y clasificada por tamaños de 5, 10, 50 y 150 nanómetros. En las muestras más gruesas de 150, 50 y 10 nm los picos están bien definidos con una línea base angosta con respecto a nanopartículas de magnetita de tamaños de 5 nm, que mostraron una línea base más amplia. Los datos del tamaño de las nanopartículas los obtuvo utilizando la fórmula de Scherrer.



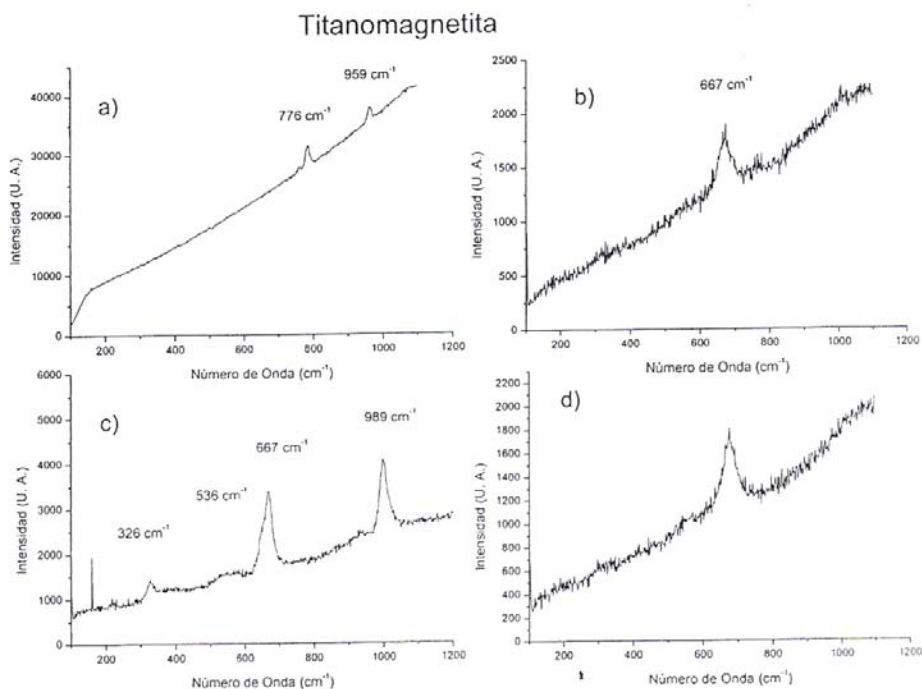


**Figura 16.** Patrones de difracción de rayos X de la magnetita a tamaño micrométrico y nanométrico; **a)** Magnetita de tamaño micrométrico y **b)** Magnetita de tamaño nanométrico. B.- Berthierina, Mt.- Magnetita, Q.- Cuarzo.

### 5.1.5.b. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman se realizó en regiones seleccionadas en muestras de magnetita del mineral amorfo, con el objeto de detectar diferencias en la estructura química de la magnetita.

La figura 17 exhibe el espectro Raman de magnetita, en la Figura 17c se pueden apreciar tres picos Raman característicos de magnetita, los cuales aparecen a  $317$ ,  $550$  y  $665$   $\text{cm}^{-1}$ , este último pico está ligeramente corrido hacia números de onda mayores en las figuras 17a, b y d, probablemente debido a que los cristales presentan tensión. La naturaleza de la espectroscopía Raman detecta diferencias en la estructura química de las moléculas que conforman la magnetita, provocando en la dispersión Raman un desplazamiento de su longitud de onda, comportándose diferente a las del haz incidente. Este comportamiento motiva el corrimiento del pico Raman  $665$   $\text{cm}^{-1}$  de la magnetita, hacia números de onda mayores.



**Figura 17.** Espectros Raman de regiones seleccionadas de magnetita.

## **5.1.6. Efectos en las propiedades Magnéticas en la magnetita micro y nanométrica**

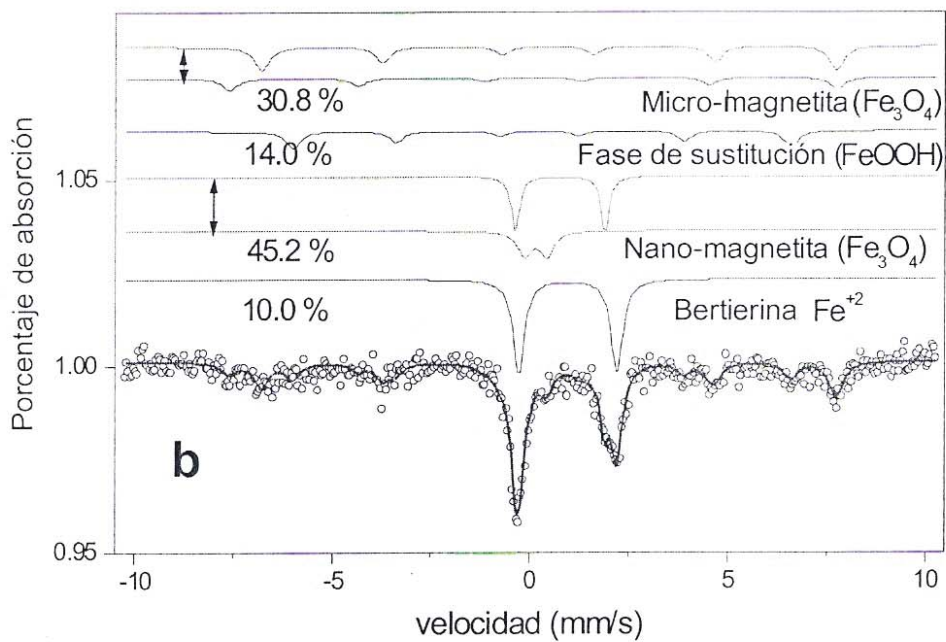
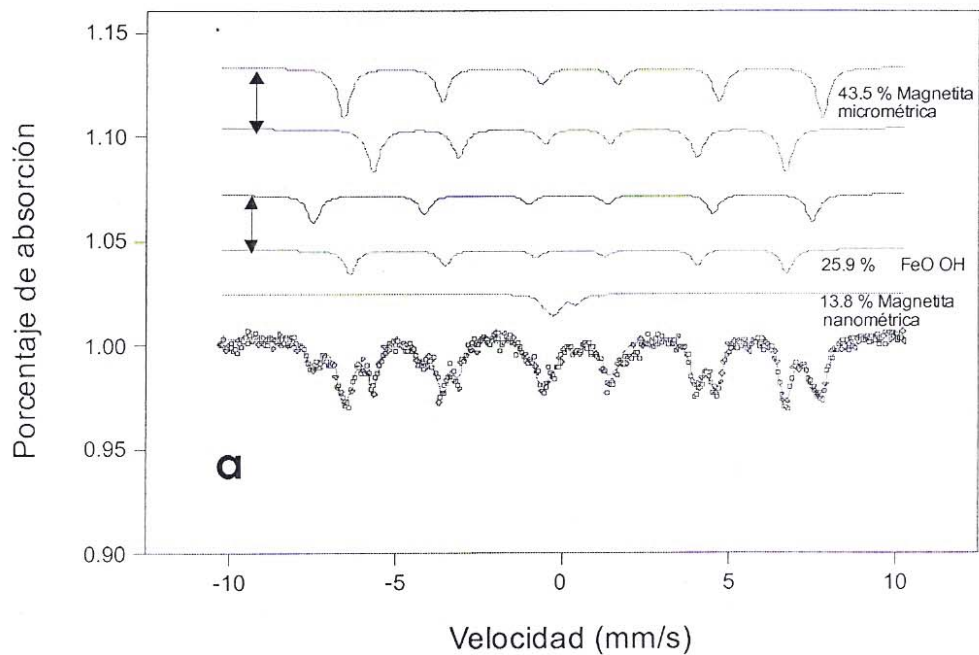
### **5.1.6.a. Espectroscopía Mössbauer**

El espectro Mössbauer de una muestra conteniendo una proporción dominante de partículas de magnetita a escala micrométrica se exhibe en la Figura 18a, el cual muestra los desdoblamientos espectrales típicos de la magnetita. Este espectro está representado por seis picos, dos de ellos son picos sencillos y los otros cuatro son dobletes, correspondientes a la molécula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con dos estados de oxidación  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La molécula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se encuentra en dos estados magnéticos; 1) Un estado ferromagnético representado por un espectro séxtuplo, correspondiente a magnetita de grano micrométrico en un contenido del 43,5 % y 2) Un espectro con un comportamiento superparamagnético, formado por un doblete correspondiente a magnetita de escala nanométrica, en una proporción del 13.8 %. El espectro general de Mössbauer también señala la presencia de otras fases como es la fase  $\text{FeOOH}$ , atribuida a un margen de reacción entre la berthierina y la magnetita (Rivas-Sánchez, 2002), esta fase se encuentra en una proporción del 25.9 %.

La Figura 18b, muestra un espectro predominante de partículas de magnetita a escala nanométrica y en menor proporción micrométrica.

La magnetita a escala nanométrica es la más abundante en la muestra, se encuentra en un contenido del 45.2 %. Su espectro está representado por dos desdoblamientos bien definidos correspondiente a las nanofases  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  con un comportamiento superparamagnético.

La magnetita micrométrica forma un espectro séxtuplo correspondiente a la molécula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en un estado ferromagnético, el 30,8 % corresponde a esta fase mineral. En menor proporción se identifica un espectro con un desdoblamiento séxtuplo en estado ferromagnético, pertenece a la molécula  $\text{FeOOH}$  en una proporción del 14.0 %, se asocia a una fase de sustitución berthierina-magnetita. El 10 % restante corresponde a la molécula de  $\text{FeO}$  en un estado paramagnético, está representada por un doblete amplio, se atribuye a la berthierina.



**Figura 18.** Espectros de Mössbauer. **a)** Muestra con micropartículas de magnetita predominantes. **b)** Muestra con nanopartículas de magnetita predominantes.

#### 5.1.6.b. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ )

La Tabla 2 muestra los valores de porcentaje de los parámetros dependientes de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ ) de magnetita a diferentes tamaños de grano a escala micrométrica. Estas muestras fueron obtenidas a través de una separación granulométrica y corresponden a las siguientes fracciones: 56 – 30  $\mu\text{m}$ , 30 – 22  $\mu\text{m}$ , 22 – 15  $\mu\text{m}$ , 15 – 10  $\mu\text{m}$ , 10 – 7  $\mu\text{m}$ , 7 – 0.1  $\mu\text{m}$ . También se exhiben los valores obtenidos en muestras con granos de magnetita de tamaño nanométrico (en un rango de tamaño de 2 a 14 nm).

Las muestras de magnetita de tamaño micrométrico; PC<sub>1</sub>, PC<sub>2</sub>, PC<sub>3</sub>, PC<sub>4</sub>, PC<sub>5</sub> y PC<sub>6</sub>, están comprendidas en un rango de tamaño entre 56 a 0.1  $\mu\text{m}$  y sobresalen por sus valores de porcentaje de  $\chi_{FD}$  menores al 5 %. Este valor de acuerdo con Dearing et al., (1996) nos permite discriminar entre tamaño de grano y estado de dominio magnético. Es conocido que muestras con un tamaño de grano > a 2  $\mu\text{m}$  presentan un estado de dominio múltiple (MD) ferrimagnético. Dearing et al., (1996) considera que una proporción dominante de granos de MD, muestran relativamente una alta  $\chi_{LF}$  pero virtualmente cero de  $\chi_{FD}$  y por consecuencia cero de  $\chi_{FD\%}$ , este autor hace hincapié que valores  $\chi_{FD\%} < 5 \%$  son atribuidos a la presencia de agregados granulares (ensamblajes magnéticos), formados por la unión de granos extremadamente finos (< 5 nm) de magnetita, en los cuales domina una fracción superparamagnética (SP). Estos ensamblajes magnéticos de granos SP ejercen una influencia importante en los valores de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia, predominando los valores de la fracción superparamagnética, así los valores de  $\chi_{FD\%}$  pueden ser empleados para estimar el total de la concentración de granos SP. Los valores  $\chi_{FD\%} < 5 \%$  que presentan las fracciones granulométricas de magnetita analizadas (56 a 0.1  $\mu\text{m}$ ), permiten diferenciar una proporción importante de granos de magnetita con un comportamiento superparamagnético, corroborando los resultados obtenidos por espectrografía Mössbauer, éstos espectros de concentrados de magnetita muestran al centro un doblete, formados por las nanofases FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, característicos de partículas de magnetita superparamagnéticas (Figura 18).

La muestra con partículas de tamaño nanométrico se identifica como: PC<sub>7</sub>. Esta muestra presenta un valor de porcentaje  $\chi_{FD}$  alto del 13%, Tabla 2. Muestras con una proporción significativa de granos superparamagnéticos (menores a 5 nm) tienen valores de porcentaje  $\chi_{FD} > 6 \%$  y en muestras con  $\chi_{FD} > 10 \%$ , los granos SP son dominantes (Dearing et al., 1996). Las muestras que tienen una cantidad significativa de granos ultrafinos de magnetita presentan valores de  $\chi_{FD\%}$  altos o alrededor del 12 % (Hunt et al., 1995).

El valor del de  $\chi_{FD}$  del 13.0 % que presenta la muestra PC<sub>7</sub> muestra una proporción dominante de partículas superparamagnéticas, considerando el modelo propuesto por Dearing et al., 1996 y lo dicho por Hunt et al., 1995.

**Tabla No. 2.** Datos de parámetros de baja y alta frecuencia en granos de magnetita a escala micrométrica y nanométrica.

Muestra	Tamaño $\mu\text{m}$	$\chi_{LF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{HF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD\%}$
PC <sub>1</sub>	56 – 30	268.06	256.19	11.87	4.4
PC <sub>2</sub>	30 – 22	304.18	294.21	9.97	3.3
PC <sub>3</sub>	22 – 15	404.78	388.44	16.34	4.0
PC <sub>4</sub>	15 – 10	430.85	412.24	18.61	4.3
PC <sub>5</sub>	10 – 7	212.04	202.66	9.38	4.4
PC <sub>6</sub>	7 – 0.1	563.49	540.54	22.95	4.1
PC <sub>7</sub>	2 a 14 nm	3.31	2.88	0.43	13.0

#### 5.1.6.c. Ciclo de histéresis y Magnetización Remanente Isotermal

La Figura 19 despliega los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente, aplicando un campo máximo de 1.5 T, para las muestras con micropartículas de magnetita en un rango de tamaño de: 56 – 30  $\mu\text{m}$ , 30 – 22  $\mu\text{m}$ , 22 – 15  $\mu\text{m}$ , 15 – 10  $\mu\text{m}$ , 10 – 7  $\mu\text{m}$ , 7 – 0.2  $\mu\text{m}$  y una muestra conteniendo

nanopartículas de magnetita en un rango promedio de 2 a 8 nanómetros. En la Tabla 3 se muestran los parámetros de coercitividad obtenidos.

Las curvas de histéresis corresponden a magnetita, destacan por su curva en forma de rampa, cercana al origen. Las muestras con micropartículas de magnetita en un rango de tamaño de 56 a 10  $\mu\text{m}$ , exhiben curvas que se saturan alrededor de los 333 mT. Al disminuir el tamaño de grano a  $< 7 \mu\text{m}$  a tamaños nanométricos, las curvas de histéresis requieren de un mayor campo para lograr su saturación, alrededor de los 400 mT. Los valores de la magnetización remanente ( $M_r$ ) aumentan paulatinamente al disminuir el tamaño de grano, en las fracciones con un tamaño de grano de 56 a 0.1  $\mu\text{m}$ , las variaciones de la magnetización remanente varían de 3.60 a 19.68  $\mu\text{Am}^2$ , sin embargo; la magnetización de saturación ( $M_s$ ) varía en forma aleatoria en las diferentes fracciones. Los valores más altos de magnetización de saturación ocurren en las fracciones micrométricas de tamaño intermedio (15 a 10  $\mu\text{m}$  y de 10 a 7  $\mu\text{m}$ ).

La muestra con una proporción dominante de nanopartículas de magnetita tiene los valores más bajos de magnetización remanente ( $M_r$ ) y magnetización de saturación ( $M_s$ ). La  $M_r$  tiene un valor cercano a cero y la  $M_s = 2.48 \mu\text{Am}^2$ . Las variaciones de los valores obtenidos son atribuidos a efectos por tamaño de grano. Esta información corrobora los resultados obtenidos en los parámetros de susceptibilidad magnética por efecto de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ ), reportando en las fracciones de tamaño micrométrico de 56 a 0.1 un valor de  $\chi_{FD\%}$  menor a 5, atribuido a una proporción significativa de agregados, formados por la unión de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas. La muestra con nanopartículas de magnetita presentó el valor más alto de  $\chi_{FD\%}$  (13 %) atribuido a una proporción dominante de partículas superparamagnéticas

**Tabla 3.** Parámetros de Coercitividad de magnetita a diferentes tamaños de grano.

Muestra	Mr ( $\mu\text{Am}^2$ )	Ms ( $\mu\text{Am}^2$ )	Mr/Ms	Hc (mT)	Hcr (mT)	Hcr/Hc	M (mg)	Ms/M ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ )
56-30 $\mu\text{m}$	3.600	160.0	0.0225	2.800	6.858	2.449	8.6	18.605
30-22 $\mu\text{m}$	3.436	152.4	0.0225	2.918	7.322	2.509	12.6	12.095
22-15 $\mu\text{m}$	4.349	170.2	0.0256	3.337	7.597	2.277	14.9	11.422
15-10 $\mu\text{m}$	6.954	217.0	0.0320	3.927	9.945	2.532	8.8	24.660
10-7 $\mu\text{m}$	8.714	209.3	0.0416	5.147	14.470	2.811	15.7	13.331
7-0.2 $\mu\text{m}$	19.680	194.0	0.1014	11.090	26.540	2.393	10.6	18.301
2-8 nm	0.1549	2.48	0.0625	8.180	26.400	3.227	12.0	0.207

M = masa; Mr = magnetización remanente; Ms = magnetización de saturación; Hc = coercitividad; Hcr = coercitividad remanente.

El ciclo de histéresis muestra que la coercitividad aumenta al disminuir el tamaño de grano, las micropartículas de magnetita con un tamaño de 56 a 7  $\mu\text{m}$  tienen un valor de Hc comprendido en un rango entre 2.800 a 5.147 mT. Los valores más altos de coercitividad están en las fracciones granulométricas de magnetita más finas, correspondientes a un valor de Hc = 11.09 mT para la fracción comprendida en un rango de tamaño de 7 a 0.1  $\mu\text{m}$  y Hc = 8.180 para la muestra que contiene nanopartículas de magnetita libres. Svoboda (1987), realizó experimentos empleando partículas de magnetita a diferentes rangos de tamaño, determinando que la coercitividad (Hc) depende del tamaño de grano, partículas de magnetita con un tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$  tiene una Hc = de 1 a 2 mT. Este parámetro se incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye de 100  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ , partículas de magnetita con un diámetro menor a 1  $\mu\text{m}$  muestra un valor máximo de Hc = 18 mT. La forma de las partículas es un factor importante que también influye en los valores de Hc y en los valores de magnetización remanente (Mr) y de saturación (Ms) (Svoboda, 1987).

La relación entre la coercitividad remanente y fuerza coercitiva ( $H_{cr}/H_c$ ) vs la magnetización remanente y magnetización de saturación ( $M_r/M_s$ ), muestran valores de 2.449 a 2.811 vs 0.0225 a 0.0416, respectivamente. Estos valores quedan fuera de los intervalos marcados por los diagramas de Day et al., (1977), Figura 20. La muestra con un tamaño de partícula de 7 a 0.1  $\mu\text{m}$ , exhibe un valor



de  $H_{cr}/H_c = 2.393$  y de  $M_r/M_s = 0.1014$ , representando según el diagrama Day et al., (1977), partículas de magnetita con un dominio pseudosencillo (PSD).

La muestra con nanopartículas de magnetita de tamaños menores a 15 nm, reporta un valor de  $H_{cr}/H_c = 3.227$  y de  $M_r/M_s = 0.0625$ , representando según el diagrama Day et al., (1977), partículas de magnetita con un dominio pseudosencillo (PSD), Figura 20. La presencia de partículas de magnetita de PSD, en las muestras con un tamaño de grano más fino de 0.1 a 7  $\mu\text{m}$  y de tamaño nanométrico (2 a 14 nm) y tomando como base los resultados de espectroscopía Mössbauer y  $\chi_{FD}$  sugieren la presencia de agregados, formados por granos de magnetita de tamaño nanométrico, que al unirse forman partículas individuales con un posible comportamiento magnético de PSD.

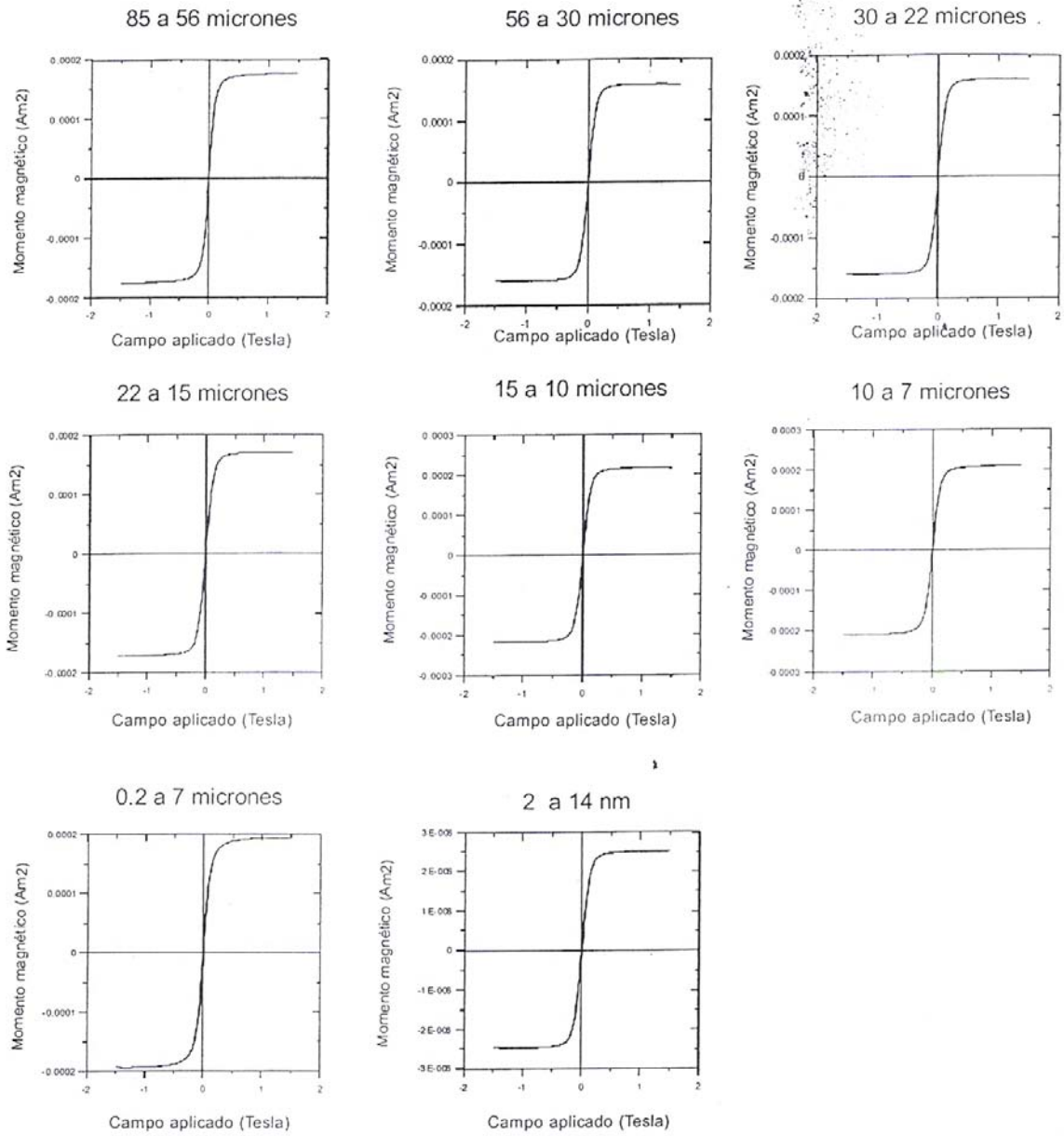
Los agregados de nanopartículas de magnetita se comportan como partículas de dominio pseudosencillo con un tamaño de 0.1 a 0.2  $\mu\text{m}$ , Figura 20. En el caso de la muestra con una proporción dominante de nanopartículas de magnetita, destacan los resultados obtenidos por HRTEM y espectroscopia Mössbauer, la mayor parte de las nanopartículas de magnetita, al menos el 91 % están comprendidas en un rango de tamaño de 2 a 8 nm.

Las curvas de adquisición de la magnetización remanente isoterma (IRM) en las muestras analizadas se muestran en la Figura 21. La IRM de muestras de magnetita comprendidas en un rango de tamaño entre 56 a 10  $\mu\text{m}$ , muestran un rápido incremento de la magnetización a campos bajos, en un rango de saturación de 78 a 110 mT. Las partículas de magnetita con tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$  requieren de una mayor intensidad de campo magnético para lograr su saturación magnética, logrando esta a 152 mT.

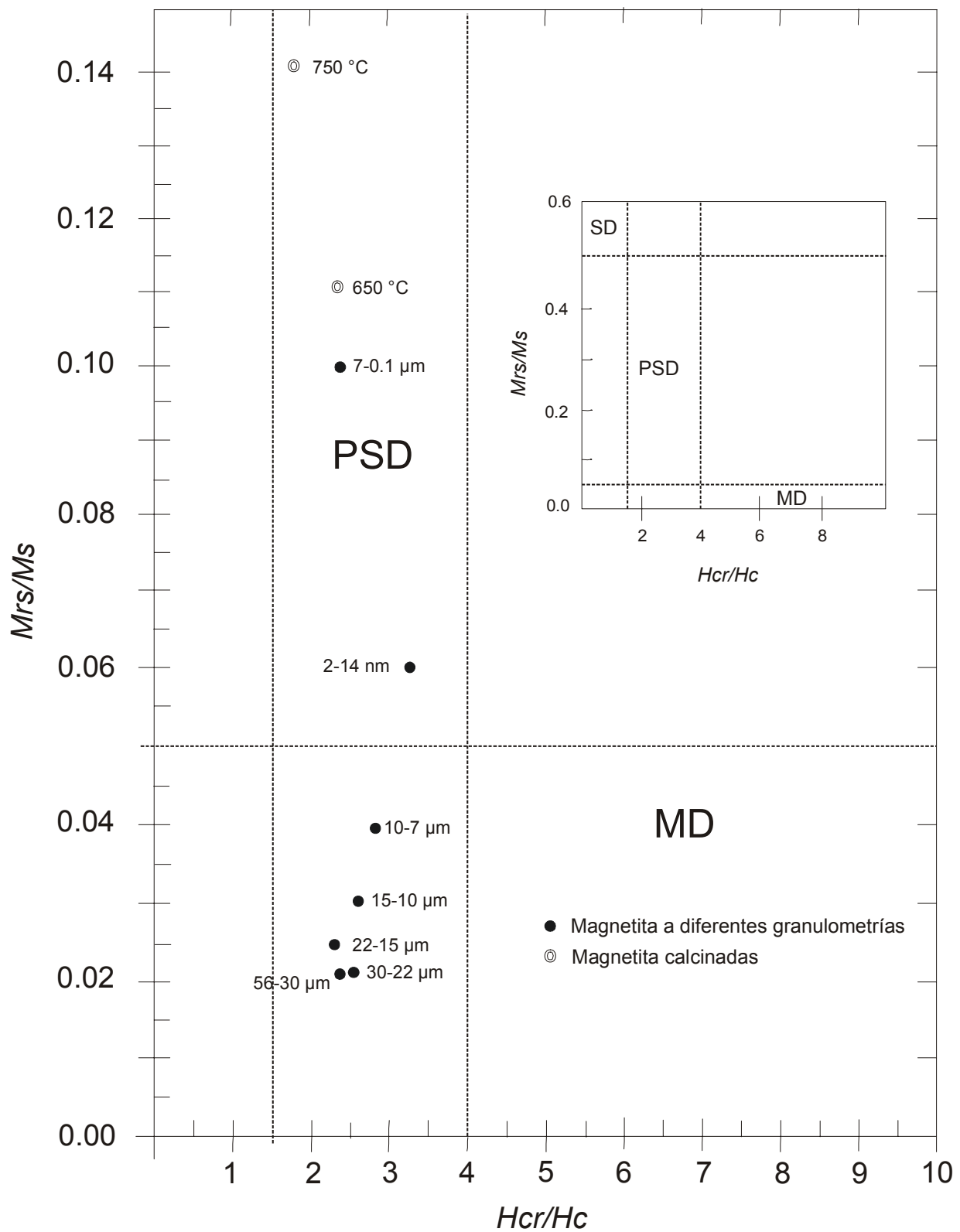
Con el fin de detectar diferencias en los datos obtenidos por IRM, se analizó también la muestra estándar de magnetita de tamaño grueso, con un rango de tamaño de grano entre 30 a 7  $\mu\text{m}$  y un estado magnético de (MD), obteniendo curvas de adquisición de IRM que alcanzan la saturación a 72 mT. Alva-Valdivia et al., (2000), obtuvo datos semejantes para curvas de IRM en muestras de mineral de hierro de Peña Colorada con magnetita de dominio múltiple con un rango de saturación de 70 mT.

Las curvas de adquisición de IRM corresponden a las mismas muestras que se usaron para obtener los datos de  $\chi_{FD\%}$ . Las muestras comprendidas en un rango de tamaño de 0.1 a 56  $\mu\text{m}$ , presentan valores bajos < al 5 % de  $\chi_{FD\%}$ , atribuidos a la presencia de granos de magnetita con un estado superparamagnético y unidos entre sí (Dearing et al., 1996), formando agregados de nanopartículas de magnetita que se comportan como partículas individuales de PSD. Este dato también corrobora la información obtenida por Mössbauer, mostrando un espectro con una porción característica de sustancias superparamagnéticas (SP).

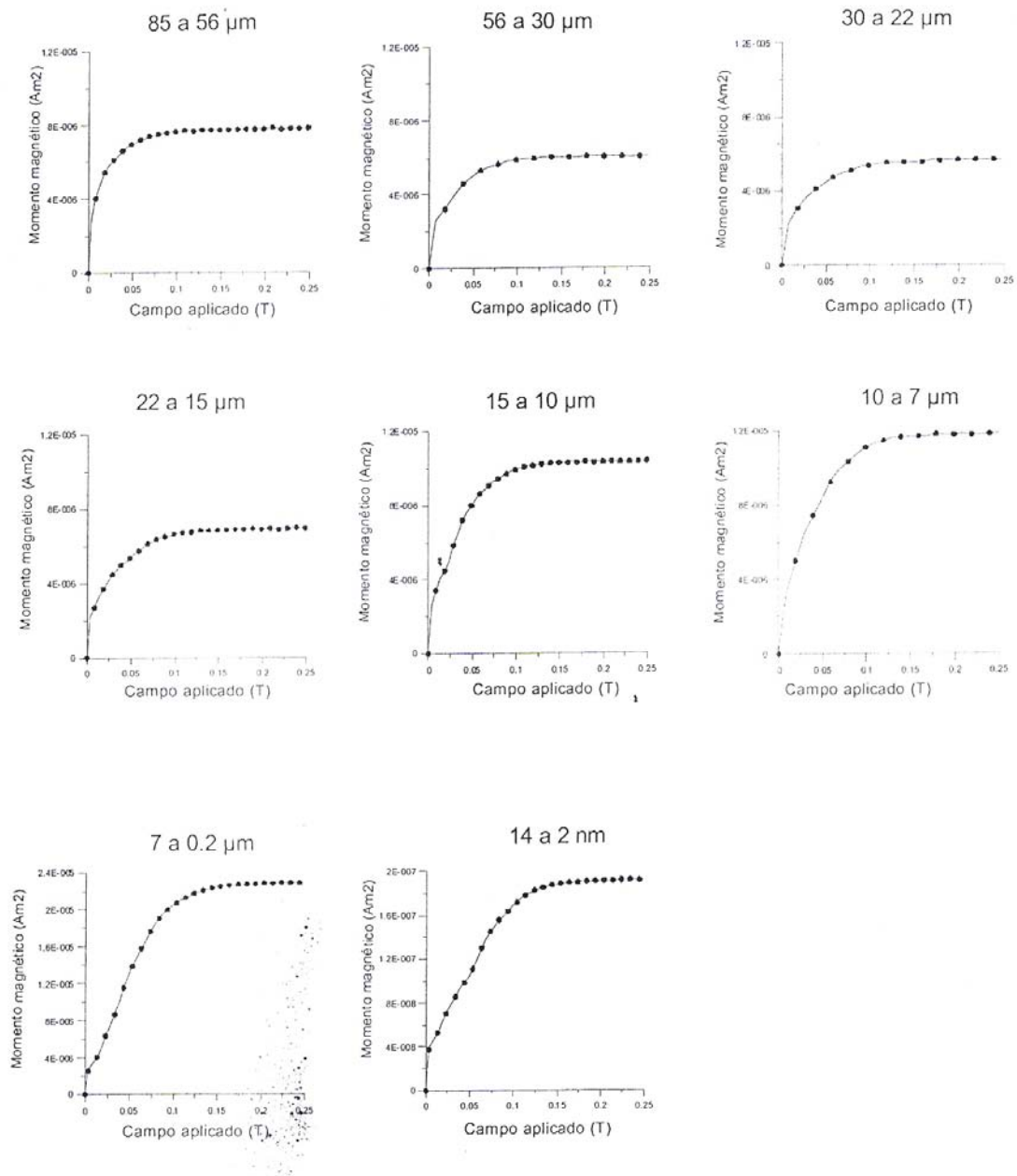
La muestra con tamaños de partículas de magnetita nanométrica reporta un valor de  $\chi_{FD}$  del 13.0 %, atribuido a una proporción dominante de partículas superparamagnéticas. Las muestras con tamaños de partícula mayores a 10  $\mu\text{m}$  presentan los valores más bajos de coercitividad, porque existe una menor resistencia de los agregados granulares a alinear sus dominios, por efecto de un campo magnético, debido a que se comportan como partículas micrométricas individuales, son más bien el resultado de una cantidad importante de partículas nanométricas unidas entre sí, afectando los parámetros de coercitividad. A menor disminución del tamaño de grano se separan y liberan las nanopartículas de magnetita, ofreciendo una mayor resistencia a saturarse magnéticamente. En las muestras con un tamaño de grano más fino menores a 7  $\mu\text{m}$  y las de tamaño nanométrico, la coercitividad aumenta y se atribuye a una mayor resistencia de los dominios a alinearse por efecto de un campo magnético, por encontrarse distribuidos en forma aleatoria (superparamagnetismo).



**Figura 19.** Ciclos de histéresis de partículas de magnetita en diferentes rangos de tamaño a escala micrométrica y nanométrica.



**Figura 20.** Diagrama Day et. al., (1977) de muestras de magnetita a diferentes granulometrías.



**Figura 21.** Progresiva adquisición de IRM en partículas de magnetita de diferentes tamaños a escala micrométrica y nanométrica.

### **5.1.7. Fases micro y nano-minerales de transformación por efecto de la temperatura**

Las micropartículas de magnetita mostraron un comportamiento conocido e igual a los estándares de referencia, mostrando ATD-ATG característicos de la magnetita, con sus diferentes fases de transformación de maghemita a hematita con el aumento constante de la temperatura. Las pruebas de susceptibilidad magnética realizadas a muestras de concentrados de magnetita, con tamaños de grano de diferentes granulometrías, indican una transformación gradual de maghemita a hematita. Sin embargo; el grado de transformación de la magnetita está en función del tamaño de grano, que influye directamente en el grado de oxidación.

El análisis por HRTEM de una muestra sin alterar permitió la identificación de nanopartículas de magnetita con un tamaño entre 2 a 14 nm. Esta muestra fue sometida a calentamiento hasta los 650 °C y 750 °C y 650 °C (por segunda vez), demostrando que las nanopartículas de magnetita presentan una fuerte resistencia al calentamiento, logrando su oxidación hasta los 750 °C. Esta información corrobora los resultados obtenidos por ATD-ATG.

Los estudios de susceptibilidad magnética mostraron espectros bien definidos de las fases de oxidación de las diferentes fracciones granulométricas, resalta el espectro de la muestra con nanopartículas, por mostrar una curva reversible, debido a la presencia de magnetita.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por las técnicas empleadas.

#### *5.1.7.a. Análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico.*

El análisis por ATD-ATG se realizó en dos tipos de muestra: 1) Mineral de referencia, formado por un concentrado de magnetita pura a tamaño micrométrico, con un tamaño de grano entre 30 a 0.1  $\mu\text{m}$ , 2) Concentrado de magnetita de una muestra del grupo A-3n, formado por partículas en un rango de tamaño de 0.1 a 7  $\mu\text{m}$ .

El espectro por ATD-ATG de la Figura 22 a corresponde a la muestra de magnetita de referencia, presenta dos reacciones exotérmicas: 1. Reacción exotérmica media con pérdida de peso, ocurre a 375 °C por la transformación de magnetita a maghemita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). 2. Reacción exotérmica intensa a 615 °C con un ligero aumento de peso, el cual se hace mayor al decaimiento de la curva, esta reacción se produce por oxidación producida por la transformación total de la maghemita a hematita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La temperatura de Curie de la micro-magnetita es de 585 °C. El análisis por ATG muestra una pérdida de peso después de los 200 °C y una ganancia en peso a partir de los 615 °C.

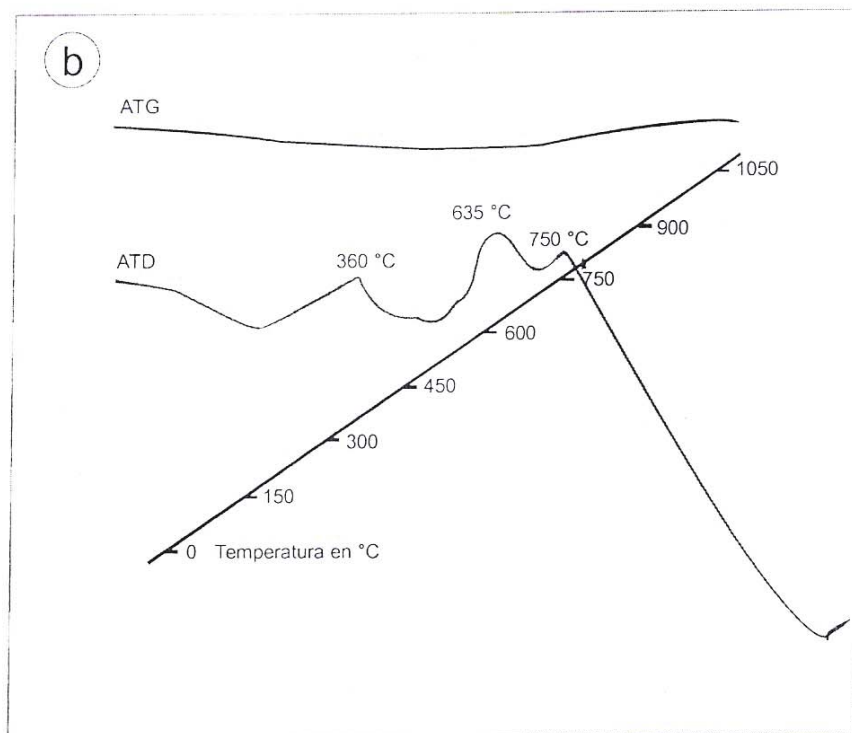
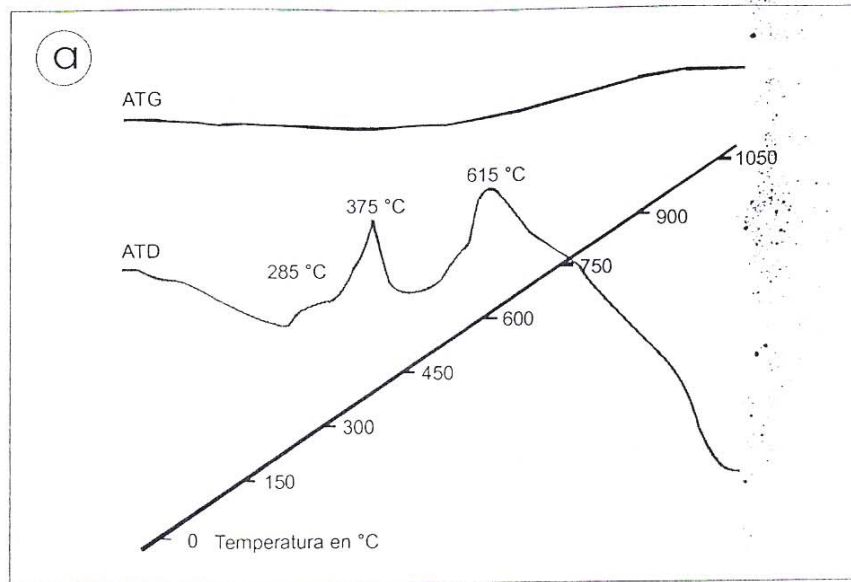
El espectro por ATD-ATG de la Figura 22 b es un concentrado de magnetita con un tamaño de partícula de 0.1 a 7  $\mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos por ATD-ATG, se interpretaron tomando como base los estudios realizados por HRTEM. El espectro de ATD-ATG presenta tres reacciones exotérmicas: **1.** Reacción exotérmica baja a 360 °C, ocurre por la transformación parcial (en la periferia) de agregados nanométricos de magnetita a maghemita, con una baja pérdida de peso. Estos agregados nanométricos se comportan como partículas micrométricas individuales. **2.** Reacción exotérmica alta, producida a 635 °C por transformación de maghemita a hematita, manteniendo la pérdida de peso. **3.** Reacción exotérmica media a 750 °C, por la oxidación total de las nanopartículas de magnetita y su transformación inmediata a maghemita, con aumento de peso. La oxidación de las micropartículas de magnetita a maghemita ocurre lentamente a lo largo de un amplio rango de temperatura entre 275 a 400 °C, también cuando la maghemita se transforma completamente a hematita, entre 600 a 675 °C. Los cambios mineralógicos se producen en un rango de temperatura más amplio. La producción de estas reacciones demandan un mayor grado de temperatura, diferente a los estándares de magnetita conocidos, lo que muestra su naturaleza granular (por la unión de varias nanopartículas), comportándose como partículas micrométricas individuales, resistentes al calentamiento.

La reacción exotérmica final a 750 °C muestra la presencia de nanopartículas de magnetita libres, las cuales ofrecen una gran resistencia al calor, soportando una temperatura de hasta 750 °C, a partir de esta temperatura

comienza su oxidación, pasando rápidamente a maghemita. La temperatura de Curie para la micro-magnetita es de  $T_c = 585$  °C, mientras que para la nano-magnetita la  $T_c = 690$  °C. El análisis por ATG muestra una pérdida de peso a partir de los 200 °C y una ganancia en peso a partir de los 750 °C, por crecimiento de las nanopartículas.

En la reciente nanotecnología las nanopartículas de magnetita sintética han adquirido gran importancia científica y tecnológica por sus propiedades físicas, como son; resistencia al calor (Holister et al., 2003) y su elevado punto de Curie (Goya et al., 2003).





**Figura 22.** Espectros de análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (ATG). **a)** Espectro de micropartículas de magnetita. **b)** Espectro de magnetita a escala nanométrica y micrométrica.

#### 5.1.7.b. Susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura.

Con el fin de tener un marco de referencia amplio y conocer el efecto del tamaño de grano en las propiedades magnéticas de la magnetita, se realizaron pruebas paralelas de susceptibilidad magnética a alta temperatura, en muestras conteniendo partículas de magnetita a tamaño micrométrico y nanométrico.

El tamaño de grano de las partículas de magnetita a escala micrométrica y nanométrica fue determinante en la respuesta de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y en el límite de detección, de las diferentes fases de transformación de la magnetita.

*Magnetita a tamaño micrométrico de (56 – 0.1 μm).* El estudio de susceptibilidad magnética en magnetita a tamaño micrométrico, se realizó en muestras con una distribución controlada de tamaños, en los siguientes rangos: 56-30 μm, 30-22 μm, 22-15 μm, 15-10 μm, 10-7 μm y 7-0.1 μm.

En la Figura 23 se muestran los espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura ( $k-T$ ) en los distintos rangos de tamaño, obtenidos por medio de una separación granulométrica. La curva de calentamiento en todos los espectros, inicia con una trayectoria recta que va elevándose gradualmente en un rango de temperatura entre 275 a 380 °C, por un aumento de la susceptibilidad magnética. Esta reacción se debe a la transformación por oxidación de la magnetita a maghemita. Esta reacción de transformación también ocurre dentro de los parámetros normales establecidos por ATD-ATG, para la reacción exotérmica y de transformación  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Blazek, 1982).

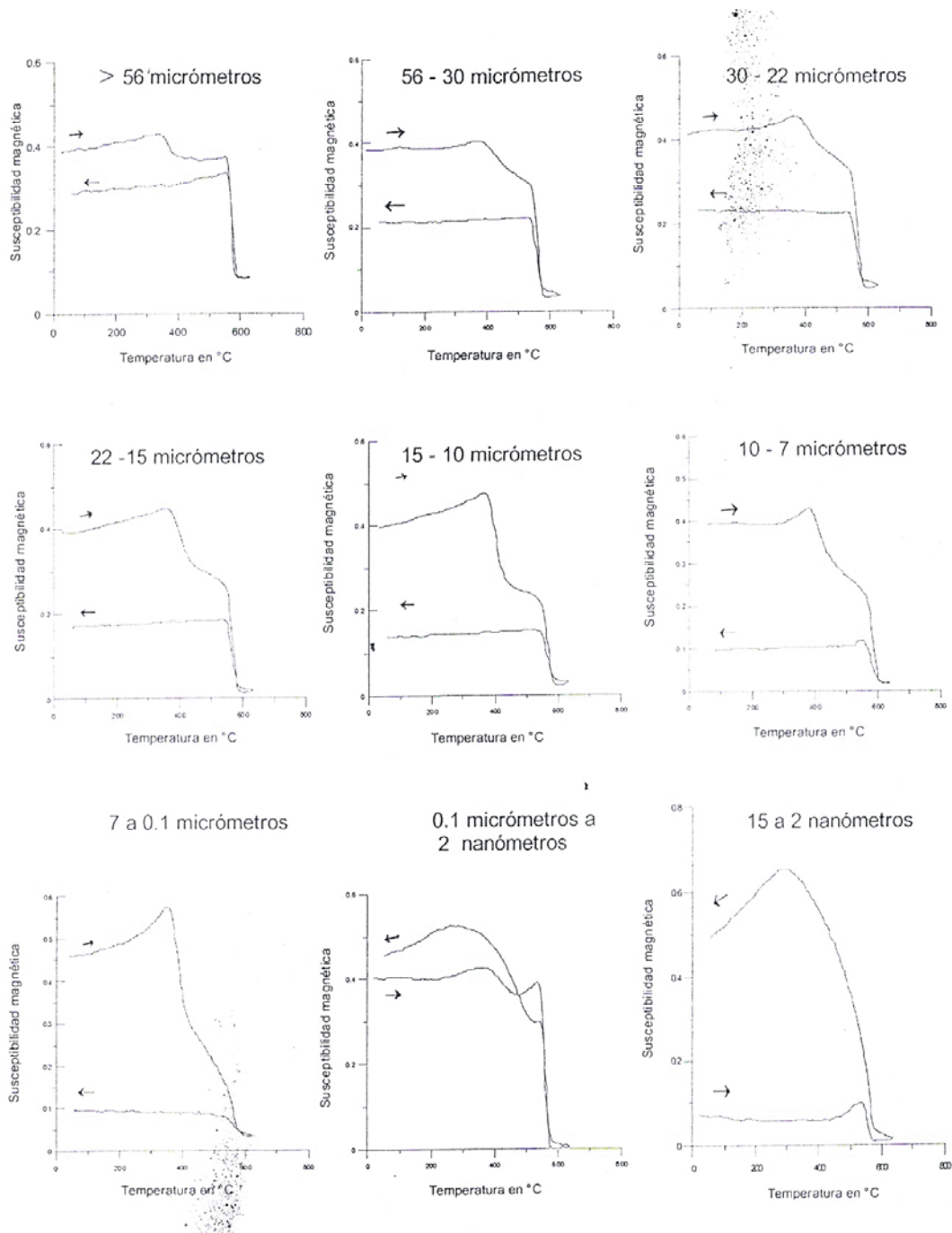
Al disminuir gradualmente el tamaño de grano de la magnetita, también aumenta gradualmente el valor de la susceptibilidad magnética, en la región que comprende la temperatura de transformación magnetita-maghemita (entre 275 a 380 °C), mostrando una curva más elevada y definida, que facilita la detección de las diferentes fases de transformación de la magnetita.

En todos los espectros  $k-T$  se observa en la curva de calentamiento un descenso gradual hasta los 570 °C, en este punto se produce un descenso abrupto de la curva, al llegar al punto de Curie de la magnetita ( $T_c = 585$  °C), sin formación del pico Hopkinson.

El desplome de la curva de calentamiento ocurre a los 570 °C en todos los espectros de  $k-T$ . A partir de esta temperatura inicia la transformación de maghemita a hematita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y el proceso es irreversible.

La curva de enfriamiento se mantiene recta desde el inicio a los 650 °C hasta el final, mostrando su descenso gradual al ir disminuyendo el tamaño de grano, por oxidación de maghemita a hematita, observándose en el tamaño más fino (de 0.1 a 7  $\mu\text{m}$ ) una curva de enfriamiento que se mantiene muy cercana a la base del espectro.

En las fracciones más gruesas entre 10 a 56  $\mu\text{m}$  es notable una curva de enfriamiento más elevada. A mayor tamaño de grano (mayor a 30  $\mu\text{m}$ ) la curva de enfriamiento está más cercana a la curva de calentamiento, con una pérdida menor de susceptibilidad magnética, en relación a las fracciones más finas donde la pérdida de susceptibilidad es mayor. Esto se debe a que todavía persisten en los granos más gruesos de magnetita, núcleos de maghemita o magnetita que no alcanzan a eliminarse durante el calentamiento. Estos núcleos desaparecen a tamaños de grano menores a 10  $\mu\text{m}$ , perdiendo durante su calentamiento su susceptibilidad magnetita. La observación por MO de las muestras más gruesas (15 a 56  $\mu\text{m}$ ) y calcinadas a 380 °C, destacan por mostrar granos de maghemita con centros de magnetita, haciendo evidente la oxidación parcial de la magnetita a megemita a través de sus bordes y a lo largo de sus líneas de cruce, cuando la muestra se calcina a los 650 °C los granos de maghemita muestran bordes amplios de hematita, persistiendo al centro núcleos más reducidos de magnetita. En la muestras más finas (en un rango de tamaño de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$ ) los granos de magnetita se han transformado completamente a maghemita después de los 380 °C y a hematita a partir de los 650 °C. El espectro de la muestra con un tamaño de grano de 0.1  $\mu\text{m}$  a 2 nm en la Figura 22, corresponde a una muestra conteniendo partículas de magnetita a escala micrométrica y nanométrica, en este caso la susceptibilidad es mayor en la curva de enfriamiento, este efecto es más notable en el espectro de la muestra con un rango de tamaño de 15 a 2 nm, constituida básicamente por partículas a tamaño nanométrico, ocurre por la conservación de magnetita nanométrica, sin cambios por efecto de la temperatura.



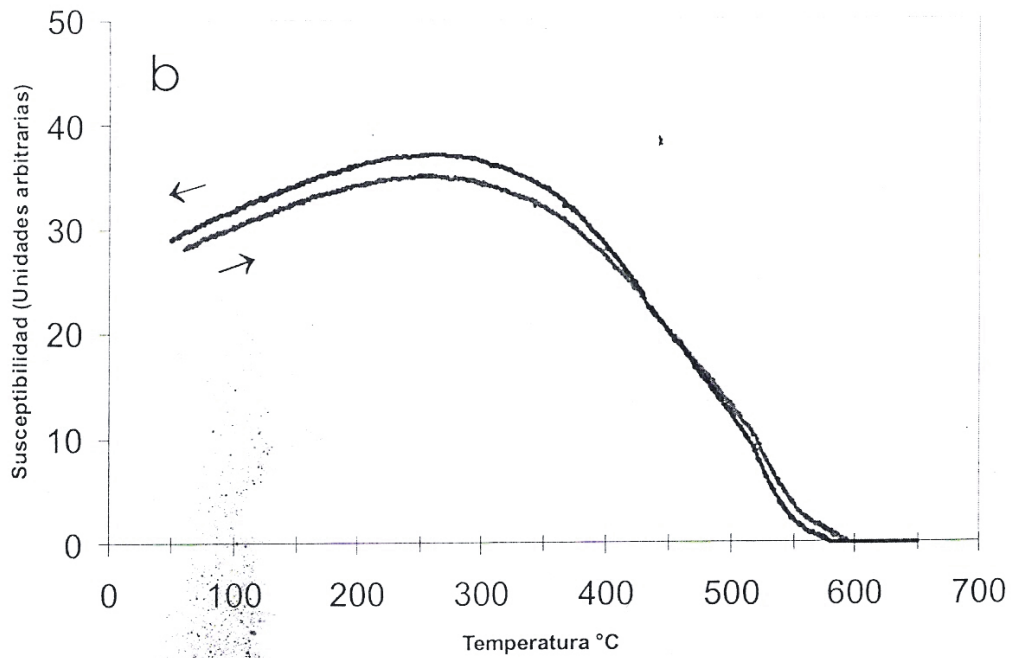
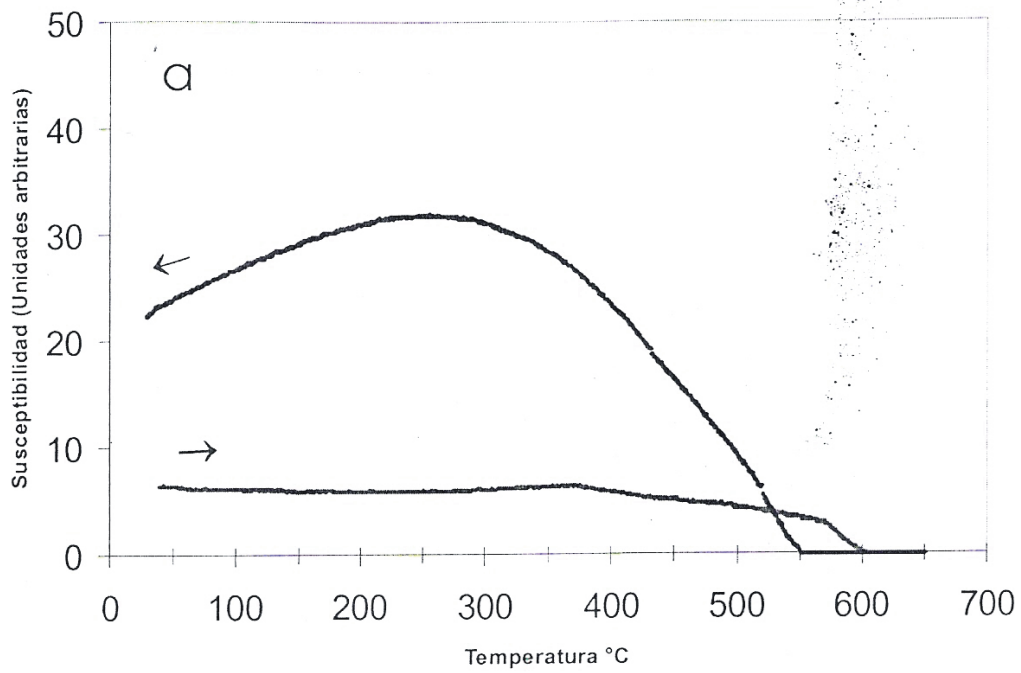
**Figura 23.** Espectros de susceptibilidad magnética de concentrados de magnetita de diferentes tamaños micrométricos y nanométricos.

*Magnetita de tamaño nanométrico (rango promedio entre 2 y 8 nm).* Para este estudio se utilizó una muestra del grupo A – 3n conteniendo nanopartículas de magnetita con un rango de tamaño de 2 a 14 nm. El 91 % de las nanopartículas de magnetita se encuentra en un rango de 2 a 8 nm.

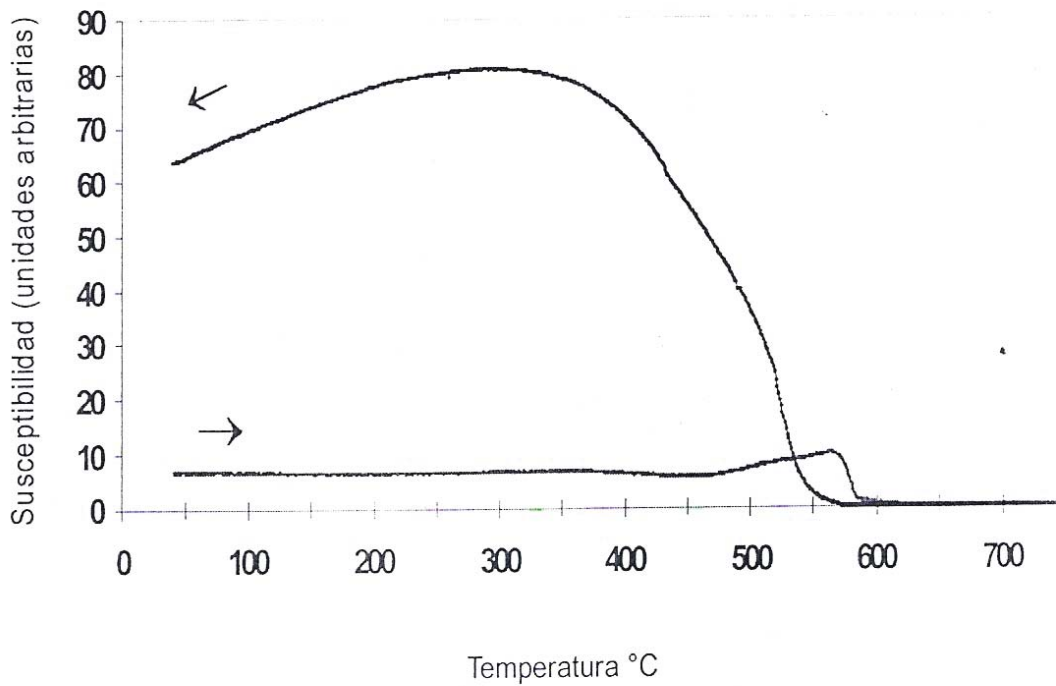
La muestra con nanopartículas de magnetita presentó un comportamiento en su susceptibilidad magnética diferente y contrario a las muestras de magnetita con un tamaño de partícula a escala micrométrica, Figura 24a.

Con el fin de hacer resaltar el comportamiento inusual de la susceptibilidad magnética en muestras con nanopartículas, se eligió una muestra con una baja concentración de magnetita a escala nanométrica. Para partículas de tamaño ultrafino, Sbovoda, 1987, mencionó que una pequeña concentración de partículas superparamagnéticas producen un extraordinario efecto en la susceptibilidad magnética. Los resultados muestran una curva de calentamiento con una baja intensidad en la susceptibilidad, sin ningún cambio hasta los 510 °C, cuando se produce una pequeña elevación de la curva, por formación del pico de Hopkinson y su posterior desplome, aproximadamente a los 585 °C, a la temperatura de Curie de la magnetita. Atribuido a la presencia de micropartículas de magnetita de grano ultrafino. El efecto más significativo de la curva de  $k-T$  en las partículas de magnetita a escala nanométrica, ocurre durante el enfriamiento de la muestra, con la aparición de una curva muy pronunciada al disminuir la temperatura, entre 370 y 250 °C (temperatura media = 300 °C), debido a un aumento significativo de la susceptibilidad magnética, por la presencia de nanopartículas de magnetita y partículas de maghemita de tamaño ultrafino, existe un tamaño crítico a partir del cual las nanopartículas de magnetita no sufren cambios. El sobrante de esta prueba se analizó nuevamente por  $k-T$  con el objeto de observar su comportamiento, el resultado muestra una curva reversible, lo que confirma la presencia de magnetita y maghemita, Figura 24b.

Los estudios realizados por HRTEM, ATD-ATG y DRX, también confirman la presencia de magnetita, la cual no sufre cambios aún a temperaturas mayores de 650 °C, atribuido a un tamaño crítico a nivel nanométrico. Sin embargo; a 750 °C se ha transformado a maghemita, Figura 25.



**Figura 24.** Espectros de susceptibilidad magnética de nanopartículas de magnetita. **a)** La muestra A-3n presenta una curva de enfriamiento reversible. **b)** El sobrante de esta muestra se procesó nuevamente por  $kT$ , confirmándose la curva reversible.



**Figura 25.** Espectro de susceptibilidad magnética de la muestra A-3n conteniendo nanopartículas de magnética y procesada a 750 °C, confirmándose la formación de maghemita.

Para confirmar la presencia de las especies minerales descritas, se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y difracción de rayos X a cada uno de los productos obtenidos de cada prueba de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas.

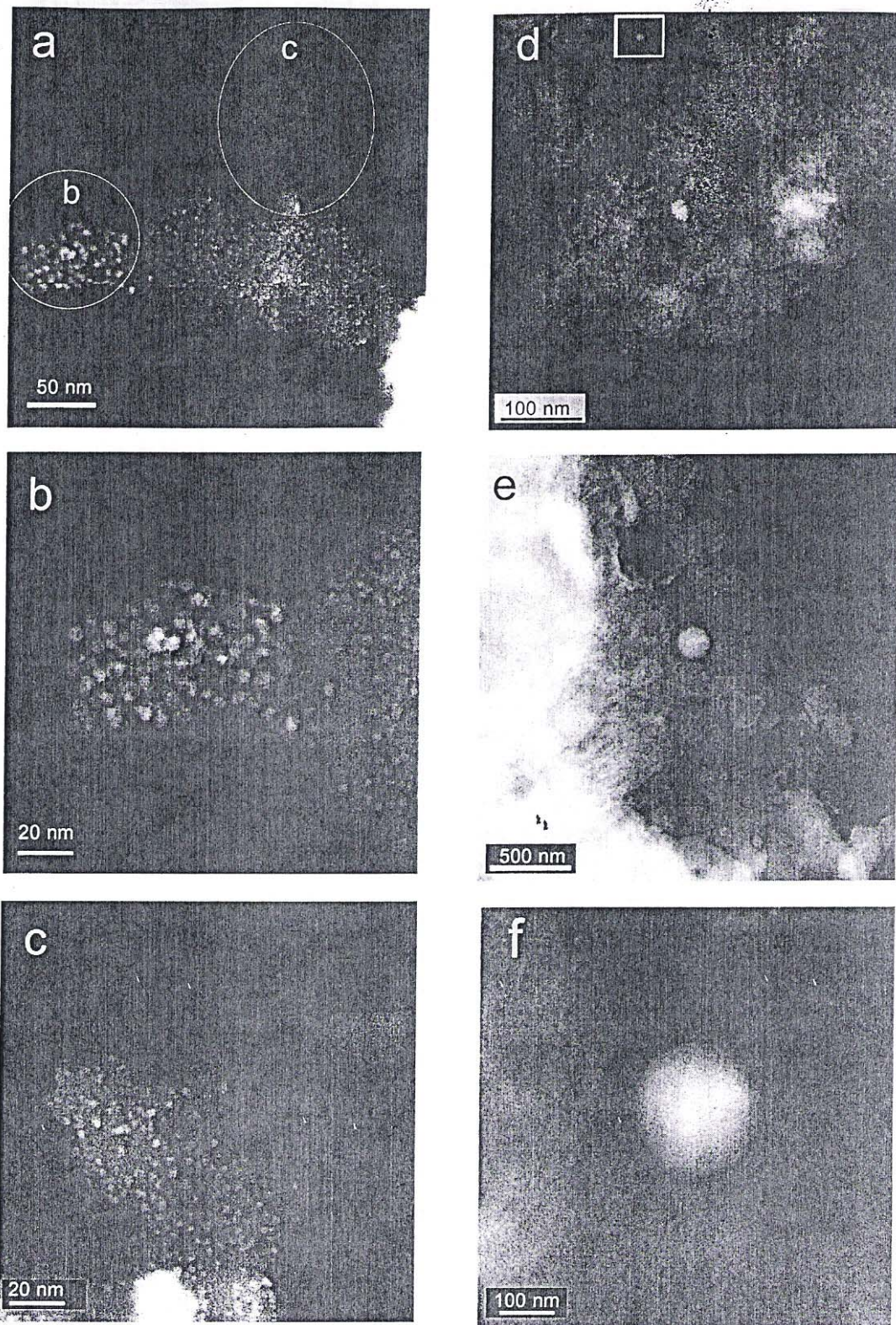
*5.1.7.c. Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de nanopartículas de magnetita sometidas a alta temperatura (650 °C y 750 °C) .*

El estudio por HRTEM se inicia con el análisis de una muestra perteneciente al grupo A-3. Este estudio permitió la identificación de nanopartículas de magnetita, comprendidas en el rango de tamaño 2 a 14 nm. Esta muestra fue sometida a calentamiento a 650 °C y 750 °C.

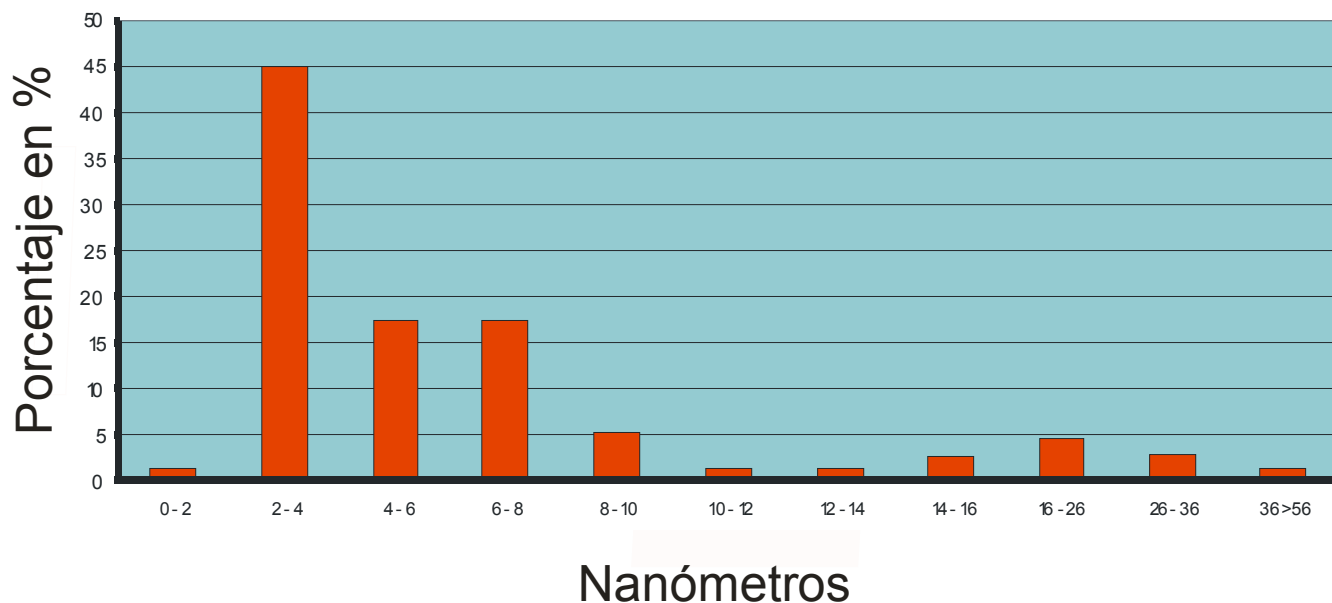
La muestra calcinada a 650 °C contiene nanopartículas de magnetita, que no han sufrido un proceso de oxidación. En la Figura 26 se muestran imágenes de contraste Z de nanopartículas de magnetita obtenidas a diferentes ampliaciones, éstas se encuentran homogéneamente distribuidas en una matriz amorfa, producto de la calcinación de la berthierina, la cual ha perdido completamente sus propiedades cristalinas por efecto del calentamiento.

Las nanopartículas de magnetita destacan por su forma generalmente semiesférica, la cual se mantiene a pesar del calentamiento (Figura 26). En esta muestra las nanopartículas de magnetita tienen una mayor distribución de tamaño, que comprende un rango de 2 nm a 255 nm. El tamaño promedio oscila en un rango de 2 a 8 nm y en este intervalo se encuentra el 91 % de las nanopartículas de magnetita (Figura 27).





**Figura 26.** Imágenes con contraste Z de nanopartículas de magnetita de forma semiesférica, homogéneamente distribuidas en berthierina, (a-f).



**Figura 27.** Histograma de una muestra del grupo An - 3 calentada a 650° C, mostrando la distribución de tamaños de nanopartículas de magnetita.

Se realizó una revisión minuciosa de diferentes imágenes obtenidas por HRTEM y en todos los casos las nanopartículas de óxidos de Fe corresponden a magnetita. Este dato resulta un hecho importante, porque permite explicar el comportamiento inusual que sufren las muestras con contenidos de nanopartículas de magnetita, cuando son sometidas a alta temperatura y analizando por ATD-ATG y  $k-T$ .

La presencia de nanopartículas de magnetita aún después de sometida la muestra a una temperatura de 650 °C muestra su alta resistencia al calor y su nulo grado de oxidación. El espectro de ATD-ATG, mostró el inicio de su oxidación a partir de los 750 °C, cuando empieza su transformación casi simultánea a maghemita.

Los espectros de susceptibilidad magnética muestran una curva reversible intensa a una temperatura de 300 °C, atribuida a nanopartículas de magnetita en un rango de tamaño entre 2 a 8 nm.

Los resultados por HRTEM demuestran que las nanopartículas de magnetita no sufren cambios por efecto de la temperatura, lo que ocasiona en el espectro de susceptibilidad magnética una curva reversible intensa.

El análisis cristalográfico de nanopartículas de magnetita identificadas en la muestra calcinada a 650 °C se ilustran en la Figura 28 y 29.

La Figura 28 , muestra una nanoestructura de magnetita con un tamaño de 10 nm, orientada en el eje de zona  $[\bar{1} 1 2]$  donde se midieron las distancias interplanares  $d_1 = 3.00 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.54 \text{ \AA}$ , que corresponden a los planos (220) y (311) respectivamente, de la fase magnetita. La imagen de la FFT no indica defectos cristalinos en la nanoestructura.

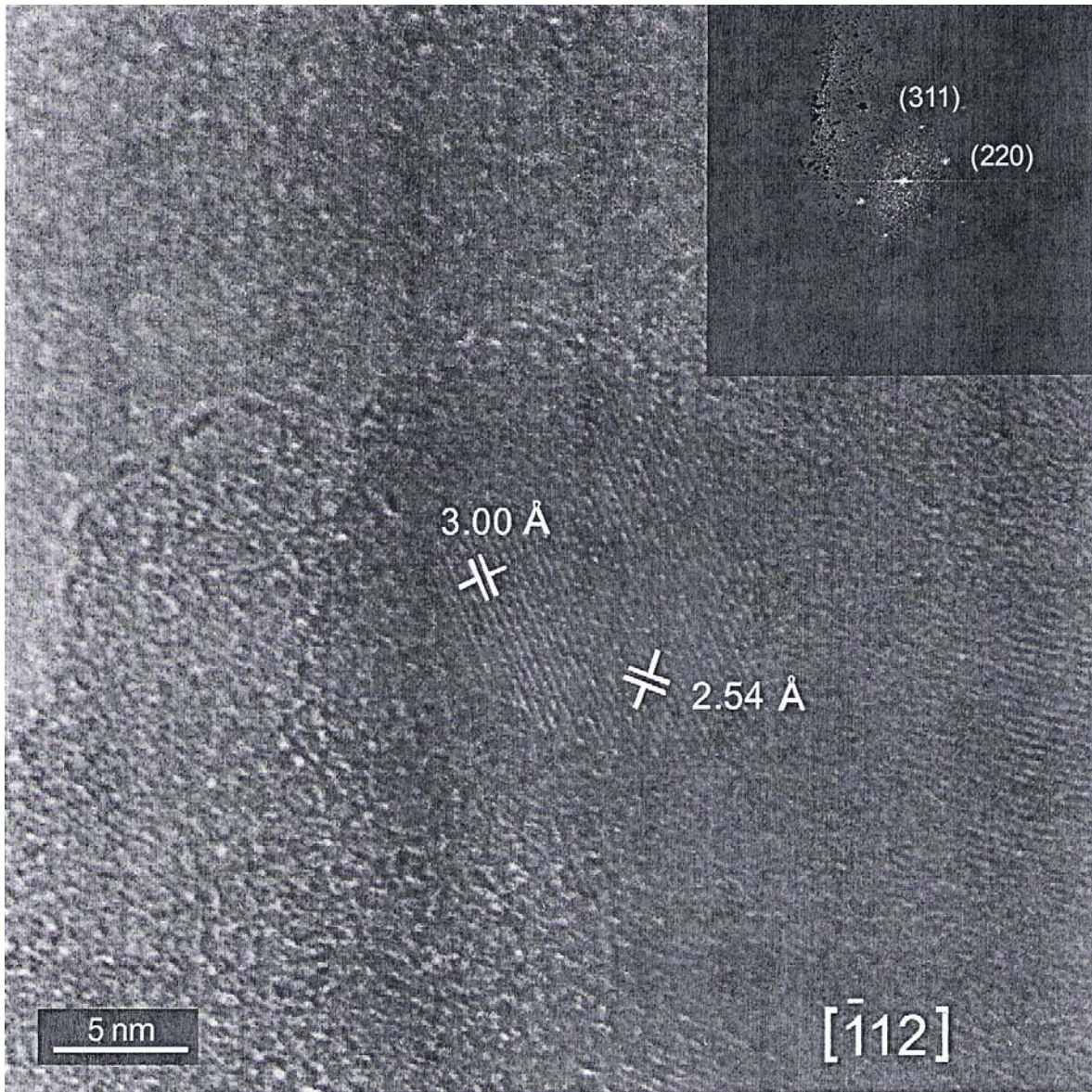
La Figura 29, muestra una nanoestructura de magnetita orientada en el eje de zona  $[0 1 \bar{1}]$  con las distancias interplanares  $d_1 = 2.43 \text{ \AA}$  y  $d_2 = 2.53 \text{ \AA}$ , correspondientes a los planos (222) y (311) respectivamente. La FFT no muestra defectos cristalinos en la nanoestructura.

Los resultados obtenidos por HRTEM demuestran que las nanopartículas de magnetita no sufren cambios significativos en su estructura durante el calentamiento (hasta los 650 °C), lo que explica su resistencia a la oxidación, su elevado punto de Curie (~ 690 °C) y la dificultad de transformarse a otras fases minerales durante el calentamiento.

Posteriormente la muestra fue calcinada a 750 °C. La Figura 30 exhibe una de las nanoestructuras de maghemita identificadas, demostrando que las nanoestructuras de magnetita se oxidan y se transforman a maghemita después de los 750 °C.

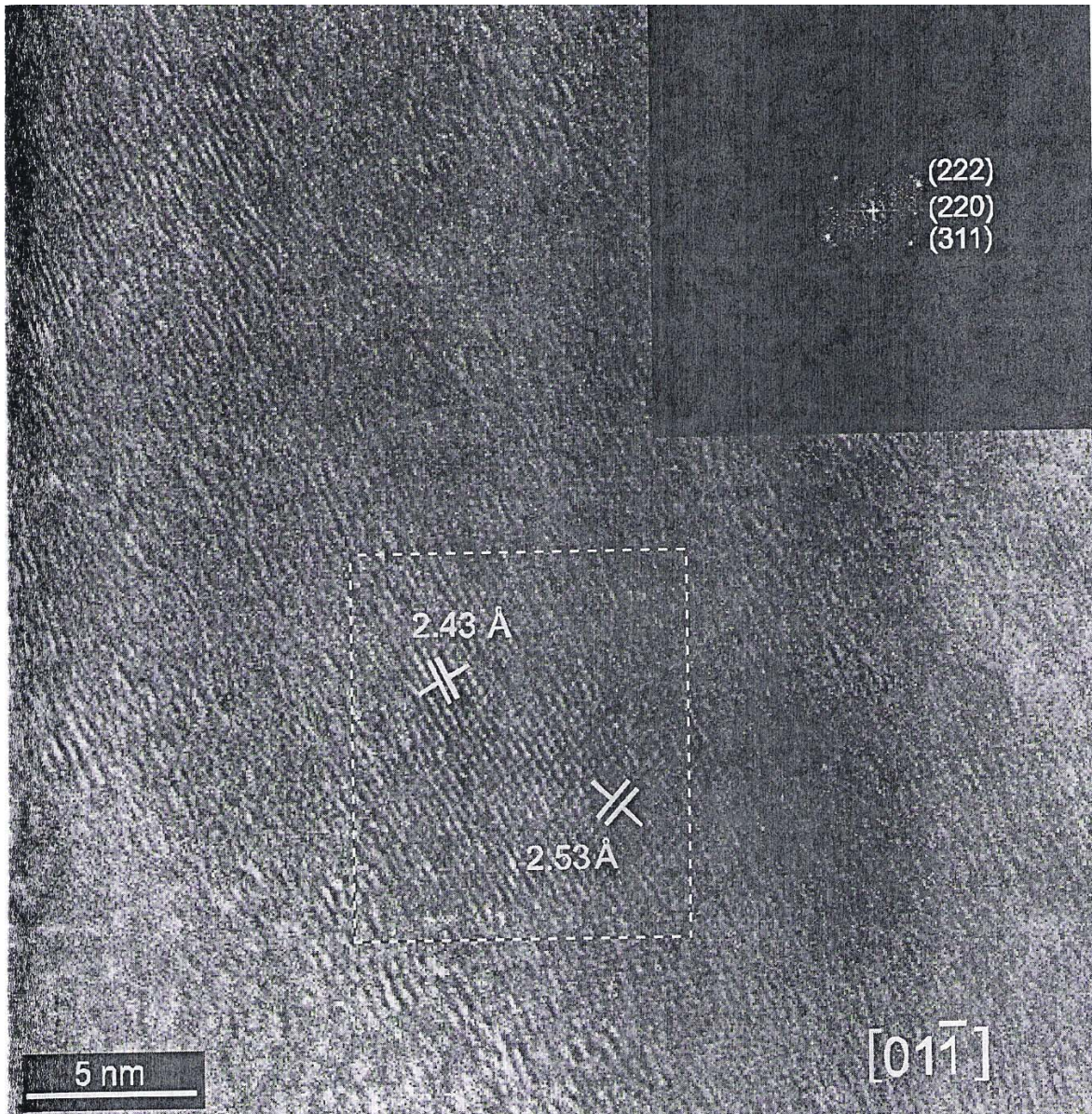
La figura 30, muestra una nanoestructura de maghemita de mayor tamaño, la nanoestructura esta orientada en el eje de zona  $[\bar{1} 2 1]$  con las distancias interplanares  $d_1 = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.53 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 3.79 \text{ \AA}$ , correspondientes a los planos (400), (311) y (210) respectivamente. La FFT no muestra defectos cristalinos en la estructura.





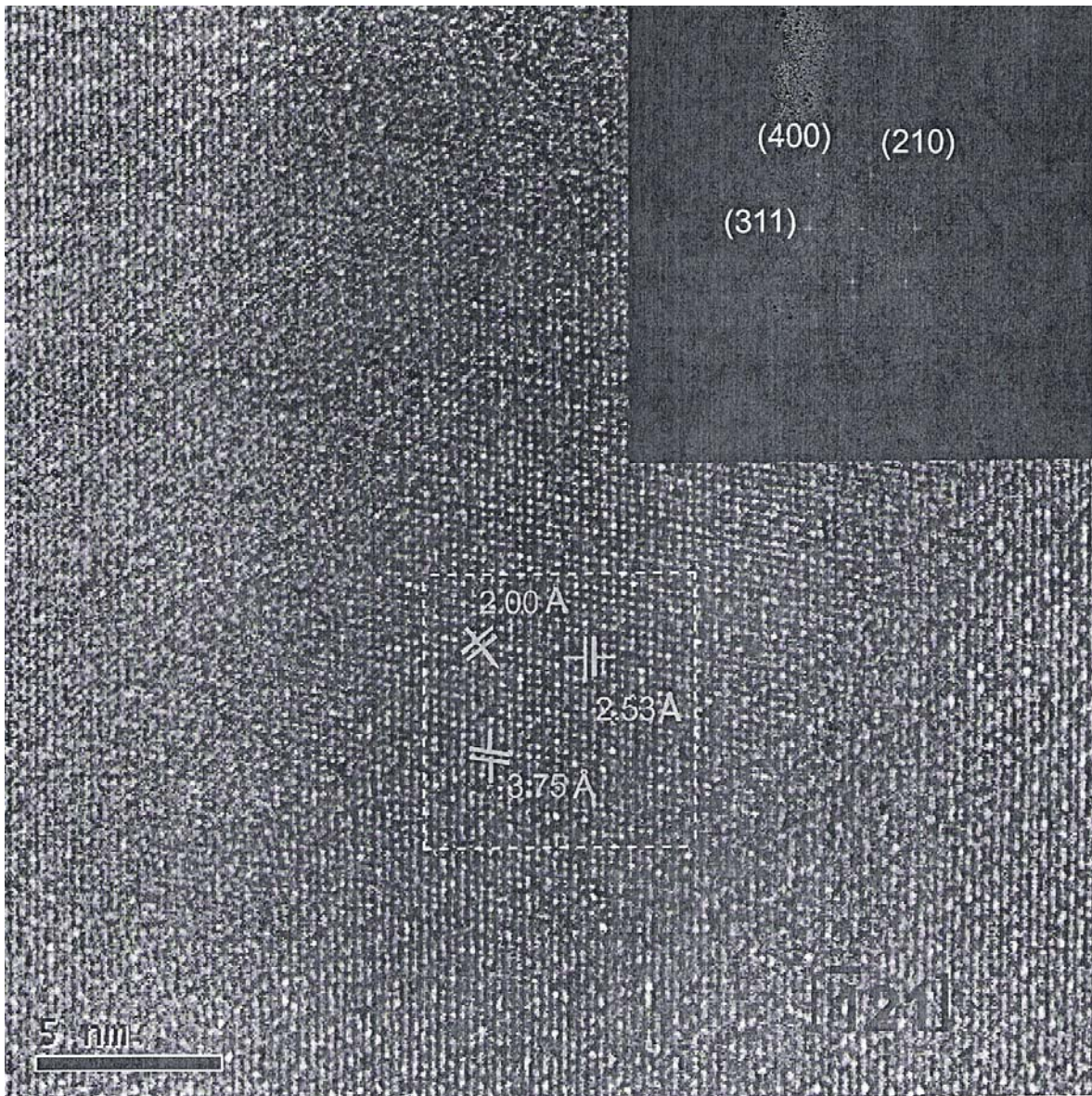
**Figura 28.** Imagen obtenida por HRTEM de una nanoestructura de magnetita en una muestra del grupo A-3n calcinada a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . La FFT muestra la orientación de los planos cristalinos de la magnetita.





**Figura 29.** Nanoestructura de magnetita incluida en berthierina. Imagen adquirida por HRTEM. La imagen de la transformada rápida de Fourier muestra la orientación de los planos cristalinos.





**Figura 30.** Nanoestructura de maghemita identificada en la muestra calcinada a 750 °C.

#### 5.1.7.d. Difracción de Rayos X

Se realizaron estudios por difracción de rayos X en las mismas muestras con nanopartículas de magnetita, que fueron sometidas a calentamiento a altas temperaturas durante las pruebas de susceptibilidad magnética. El objetivo fue identificar y confirmar las especies minerales presentes y/o formadas sintéticamente durante el calentamiento de la muestra a altas temperaturas: 650, 750 °C y la muestra calentada dos veces a 650 °C. Las especies minerales identificadas y su contenido en %, se muestran en la Tabla 4. Los difractogramas respectivos se exhiben en las Figuras 31 y 32.

La muestra original contiene 1.62 % de nanopartículas de magnetita por un 5.22 % de micropartículas de magnetita a tamaños menores de 5  $\mu\text{m}$ , sin embargo al someter la muestra a calentamiento a una temperatura de 650 °C, se obtiene un producto fuertemente magnético, con una mayor cantidad de nanopartículas de magnetita, lo que confirma los resultados obtenidos por HRTEM. Estos resultados permiten explicar el fuerte magnetismo que adquiere la muestra, debido a un aumento del volumen y generación de nuevas nanopartículas de magnetita por nucleación a expensas de la berthierina, sin perder su arreglo estructural. Razón por la cual aumenta la proporción de magnetita a 8.22 %. La presencia de maghemita-hematita en este producto, confirma la oxidación de micropartículas de magnetita y esta a su vez a hematita.

Al aumentar la temperatura de la muestra a 750 °C, se obtiene un producto también fuertemente magnético, con una proporción importante de maghemita (15.51%), este dato confirma los resultados obtenidos por ATD-ATG, que nos dice que las nanopartículas de magnetita se oxidan a partir de los 750 °C, transformándose a maghemita, Figura 22, Tabla 4 .

Todas las pruebas de susceptibilidad magnética a alta temperatura, realizadas a las muestras con contenidos de nanopartículas de magnetita, mostraron gráficas de  $k-T$  fuertemente reversibles.

La experiencia adquirida durante el desarrollo de las pruebas de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura, nos permitió observar un efecto menor de reversibilidad de la curva en muestras con un fuerte contenido de

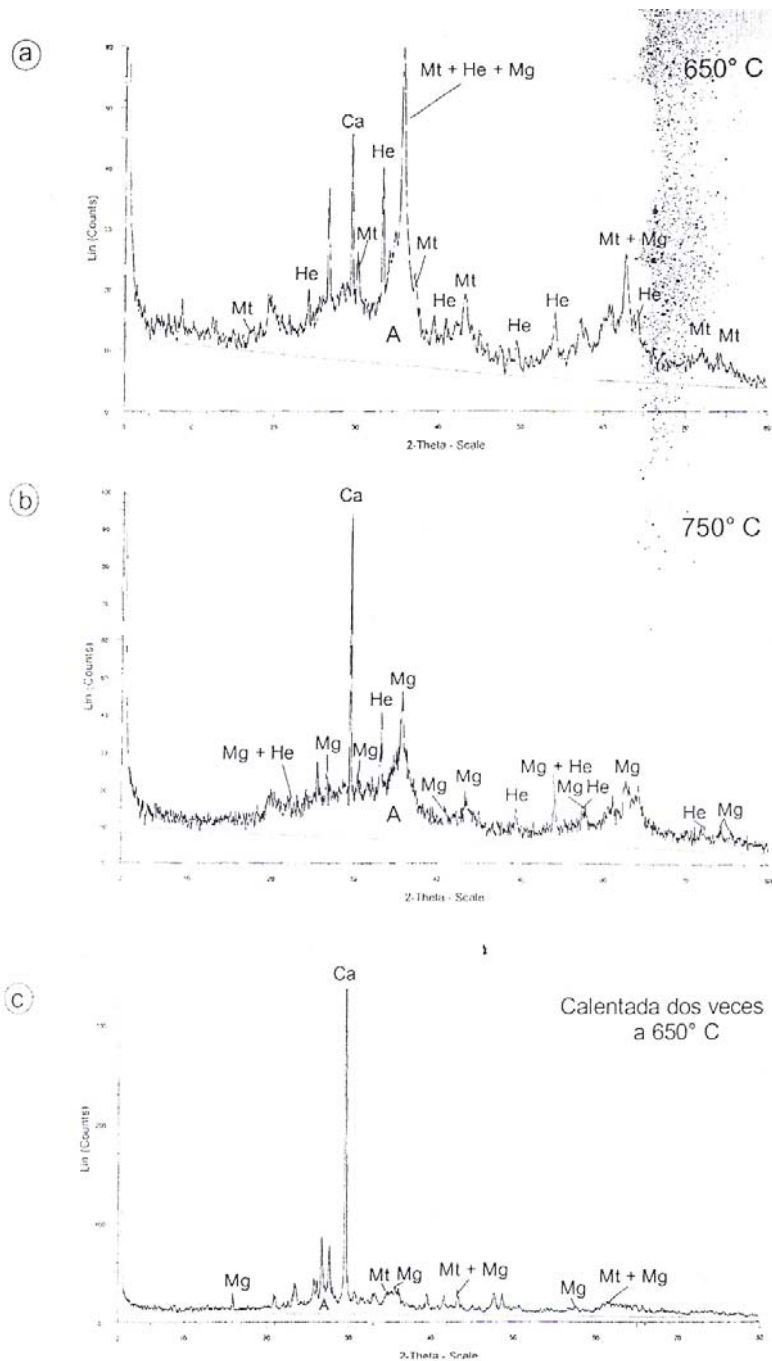
micropartículas que rebasan los 80  $\mu\text{m}$ . Este efecto se atribuyo a la presencia de magnetita que no alcanza a transformarse completamente a maghemita-hematita, quedando en el centro de las micropartículas reliquias de magnetita, está magnetita remanente es la que ocasiona el efecto de reversibilidad de la curva.

En el caso de la muestra con nanopartículas de magnetita, también la reversibilidad de la curva se atribuyo a la presencia de magnetita y maghemita. Los estudios por HRTEM mostraron que las nanopartículas de magnetita no sufren cambios a los 650  $^{\circ}\text{C}$ . El estudio por difracción de rayos X en esta muestra permitió confirmar la presencia de magnetita y de maghemita, esta última formada por la oxidación de micropartículas de magnetita (Figura 31 y 32, Tabla 4).

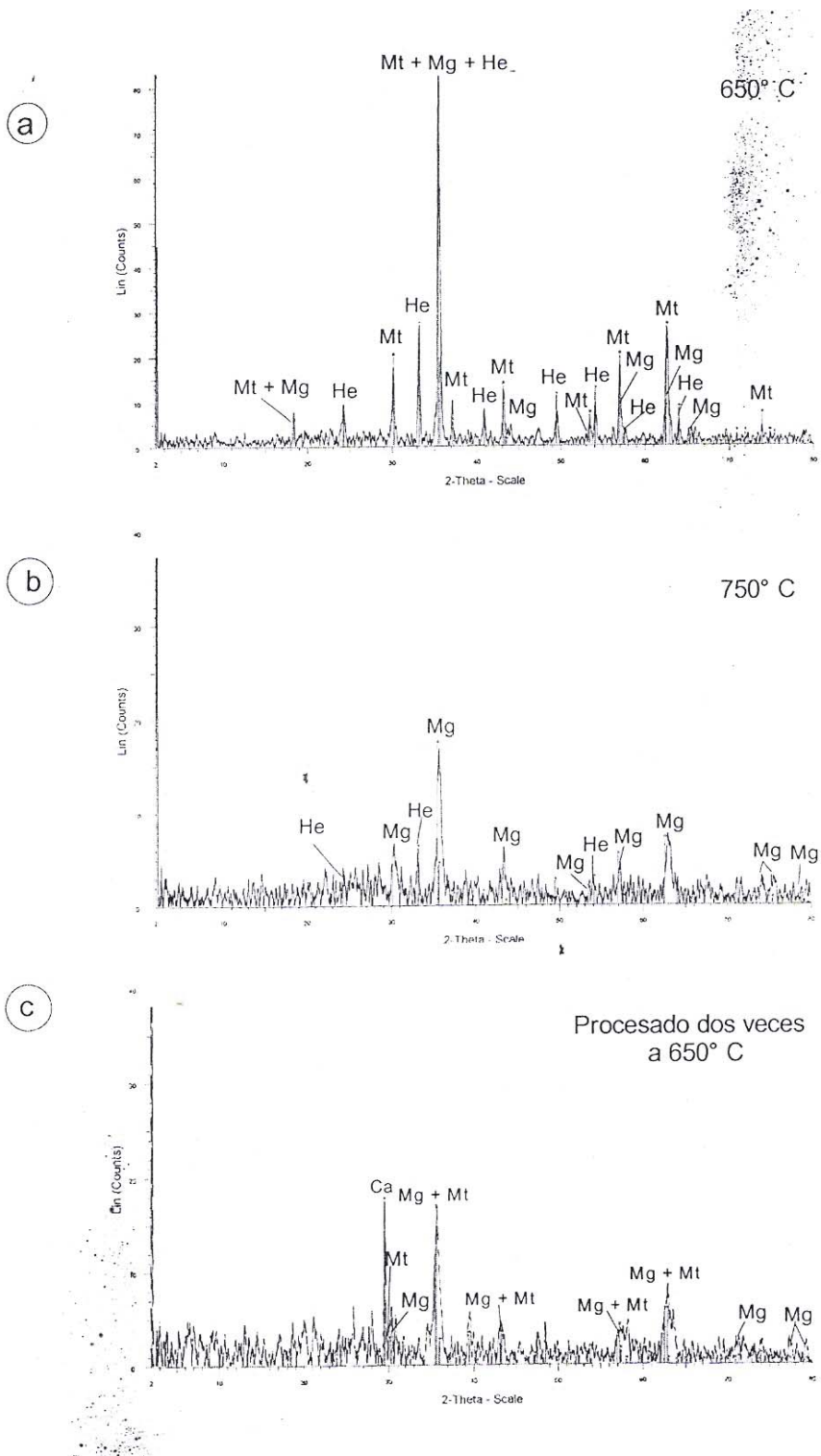
**Tabla 4.** Estudios de difracción de rayos X de las muestras producto de las pruebas de susceptibilidad magnética a altas temperaturas.

Temperatura de proceso de la muestra	Especie mineral y contenido	
	Mineral magnético	Contenido en %
650 $^{\circ}\text{C}$	Maghemita	13.89
	Magnetita	8.22
	Hematita	7.15
750 $^{\circ}\text{C}$	Maghemita	15.51
	Hematita	9.21
650 $^{\circ}\text{C}$ (procesada dos veces)	Maghemita	5.61
	Magnetita	0.86





**Figura 31.** Patrones de difracción de rayos X de muestras conteniendo nanopartículas de magnetita y procesadas a diferentes temperaturas. Mt = Magnetita, Mg = Maghemita, H = Hematita, A = Amorfo (berthierina calcinada). Otros minerales presentes en la muestra son: Calcita = Ca, Cuarzo = Q, Feldespatos = F.



**Figura 32.** Patrones de difracción de rayos X de concentrados magnéticos de una muestra del grupo A-3n, conteniendo nanopartículas de magnetita y procesadas a diferentes temperaturas. Mt = magnetita, Mg = maghemita, H = Hematita, Ca = calcita.

5.1.7.e. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ )

La muestra PC<sub>7</sub> después de ser calentada a 650 °C, 750 °C Y 650 °C (procesada dos veces), obtuvo valores de  $\chi_{FD\%}$  de 7.6, 6.5 y 6.70 % respectivamente, debido a la inestabilidad magnética de las partículas superparamagnéticas, atribuida a cambios en su estado de dominio por incremento en el tamaño de grano (Tabla 5). Los tamaños de grano se encuentran en la frontera entre < 0.015  $\mu\text{m}$  y > 0.015  $\mu\text{m}$ .

Los valores altos de  $\chi_{FD\%}$  sugieren un aumento del tamaño de grano por efecto de la temperatura. Al aumentar la temperatura a 650° C crecen las nanopartículas de magnetita y disminuye el número de partículas superparamagnéticas, dejando de ser dominantes. Aparentemente una proporción importante de partículas superparamagnéticas se mantiene aún a 750° C.

**Tabla 5.** Parámetros de frecuencia en % para una muestra del grupo An-3 conteniendo nanopartículas de magnetita y procesadas a diferentes temperaturas

Muestra	Tamaño de grano promedio	$\chi_{LF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{HF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD\%}$
PC <sub>7</sub>	~ 2-8 nm	3.31	2.88	0.43	13.0
PC <sub>7</sub> 650 °C	~ 2-8 nm	61.75	57.05	4.70	7.6
PC <sub>7</sub> 750 °C	~ 2-8 nm	46.91	43.86	3.05	6.5
PC <sub>7</sub> 650 °C (procesada 2 veces)	~ 2-8 nm	11.20	10.45	0.75	6.7

### 5.1.7.f. Magnetización y Ciclo de histéresis

La Figura 33 muestra los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente y aplicando un campo máximo de 1.5 T de tres muestras procesadas a diferentes temperaturas: 650 °C, 750 °C y 650 °C (doble calentamiento): Estas muestras parten de la muestra base A-3n, con nanopartículas de magnetita comprendidas en un rango de 2 a 14 nm de magnetita. Sin embargo de esta muestra no fue posible eliminar por métodos magnéticos un aproximado de 2.5 % de micropartículas de magnetita, con tamaños menores de 3  $\mu\text{m}$ . La muestra es débilmente magnética (casi imperceptible). En la tabla 6 se muestran los parámetros obtenidos.

La magnetización remanente ( $M_r$ ) es cercana a cero, en las muestras sometidas a temperatura. La coercitividad disminuye al aumentar la temperatura, lo que demuestra un aumento de partículas micrométricas contra una disminución de partículas superparamagnéticas.

**Tabla 6.** Parámetros de Coercitividad de una muestra del grupo A-3n conteniendo nanopartículas de magnetita y procesadas a diferentes temperaturas.

Muestra	$M_r$ ( $\mu\text{Am}^2$ )	$M_s$ ( $\mu\text{Am}^2$ )	$M_r/M_s$	$H_c$ (mt)	$H_{cr}$ (mt)	$H_{cr}/H_c$	M (mg)	$M_s/M$ ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ )
A-3n (base)	0.1549	2.48	0.062	8.18	26.400	3.227	12.0	0.207
A-3n 650 °C	0.0858	7.789	0.011	10.23	24.34	2.38	16.9	0.46
A-3n 750 °C	0.6008	4.285	0.142	7.51	13.59	1.81	21.4	0.2
A-3n 650 °C (2 veces)	0.0341	3.405	0.010	5.14	6.13	1.19	20.3	0.17

M = masa;  $M_r$  = magnetización remanente;  $M_s$  = magnetización de saturación;  $H_c$  = coercitividad;  $H_{cr}$  = coercitividad remanente.

La curva de histéresis para la muestra calentada a 650 °C corresponde a nanopartículas de magnetita en un rango de 0.1 a 255 nm ( rango promedio de 2 a 8 nm). La muestra por efecto de calentamiento es fuertemente magnética, destaca por una curva cercana al origen, con una pendiente fuerte en la adquisición inicial de magnetización, Figura 33. Las muestras con nanopartículas que fueron afectadas por la temperatura, la magnetización es saturada arriba de los 300 mT. Este dato es una indicación positiva de que las muestras tienen una alta coercitividad. En función de los datos obtenidos y considerando los datos dependientes de la frecuencia  $\chi_{FD\%}$ , se puede inferir que las muestras contienen una proporción dominante de partículas superparamagnéticas.

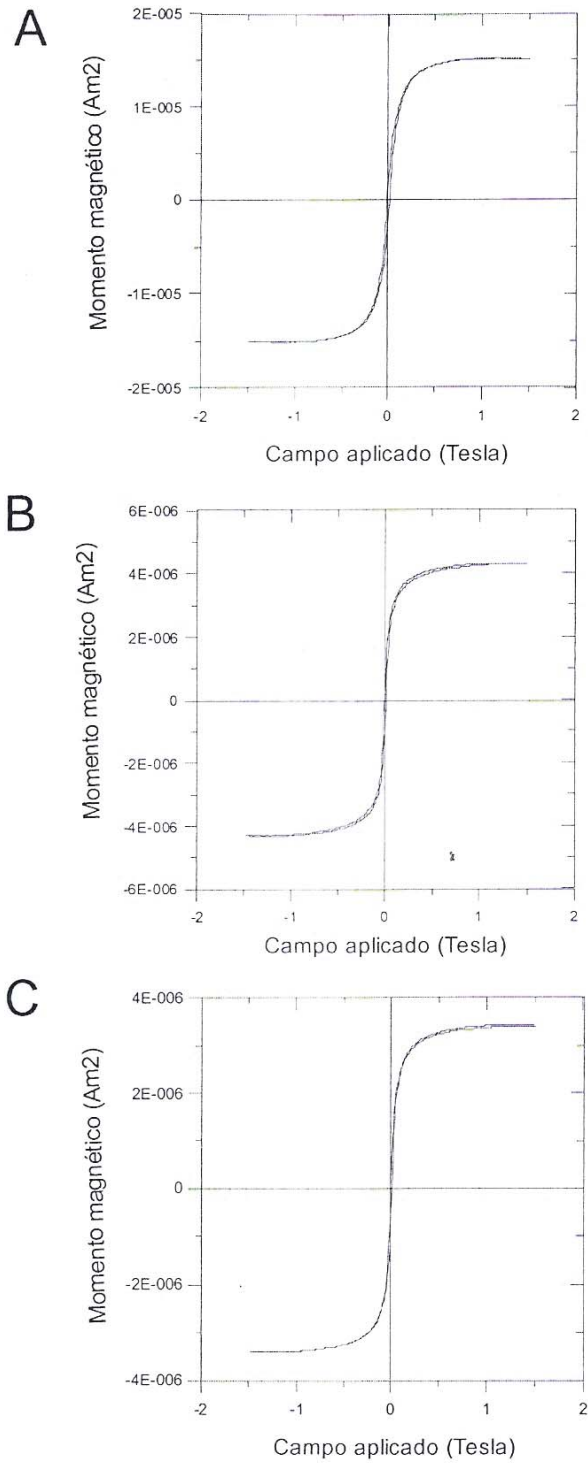
Las muestras del grupo A-3n calentada a 650 °C, 750 °C y 650 °C (dos veces) presentan una coercitividad ( $H_c$ ) del 10.23, 7.51 y 5.14 mT respectivamente. Los valores entre la coercitividad remanente y fuerza coercitiva,  $H_{cr}/H_c$ ; y de la magnetización remanente y magnetización de saturación ( $M_r/M_s$ ), se muestra en la tabla 6. Estos valores quedan en la zona de partículas que presentan un estado magnético de dominio pseudosencillo (PSD) de acuerdo a los diagramas de Day et al., (1977), ver Figura 20.

El ciclo de histéresis muestra que la coercitividad disminuye de 10.23 mT a 7.51 mT al aumentar la temperatura de 650 °C a 750 °C, este efecto se atribuye a que la muestra con mayor coercitividad (650 °C) además de las nanopartículas de magnetita, contiene micropartículas de hematita, formadas por la oxidación de magnetita micrométrica de tamaños  $< 2 \mu\text{m}$ . Sin embargo; en una de las muestras del grupo A-3n y procesada a 750 °C tanto las nanopartículas como las micropartículas de magnetita  $< 2 \mu\text{m}$  se han transformado completamente a maghemita y las micropartículas de maghemita de tamaños  $< 2 \mu\text{m}$  también a hematita, aunado al crecimiento de grano de la maghemita, provoca una disminución de la coercitividad.

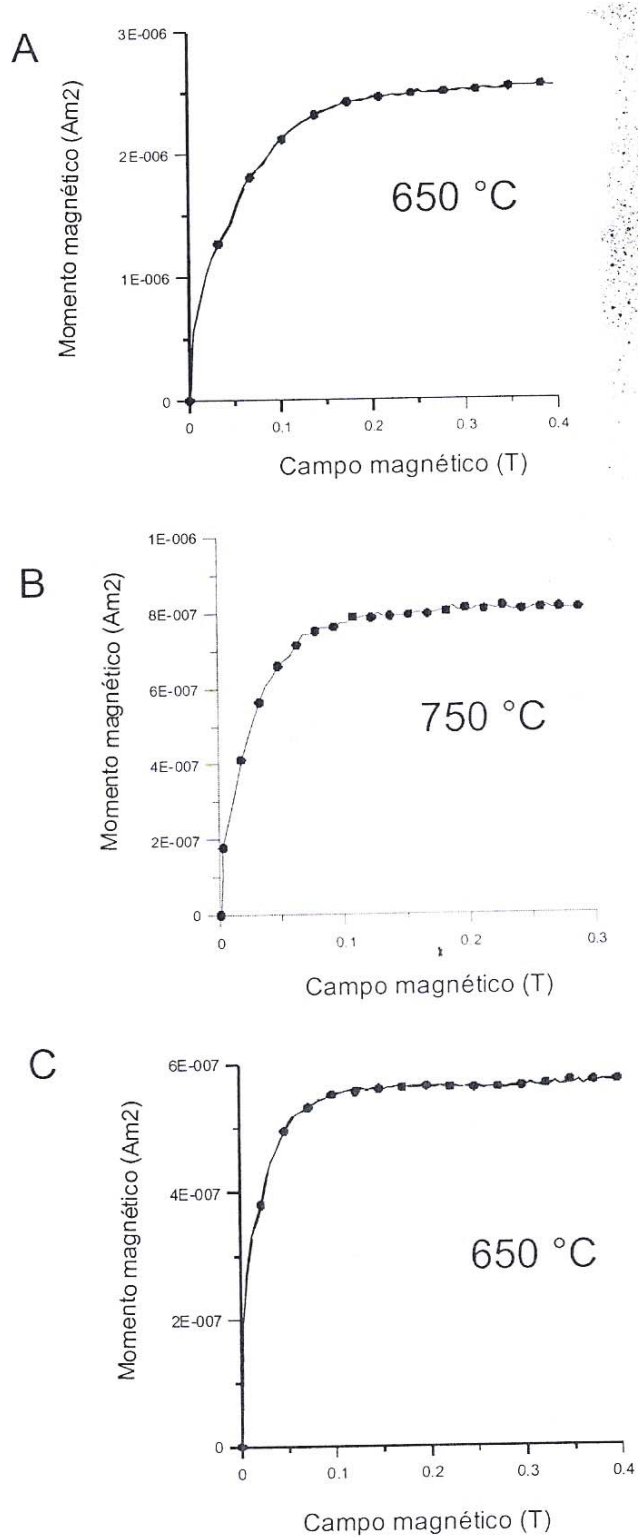
Las curvas de adquisición del magnetismo remanente isoterma (IRM) en las muestras analizadas se muestran en la Figura 34. La IRM en las muestras procesadas a 650 °C requiere de un campo de 210 mT para lograr su saturación de magnetización, contrario a la muestra procesada a 750 °C que tiene un rápido

incremento de la magnetización a la aplicación de un campo débil, llegando a su saturación a 68 mT. Este comportamiento se atribuye a un aumento importante del tamaño de grano de la maghemita.

Las curvas de adquisición de IRM muestran una alta coercitividad en todas las muestras. Las muestras procesadas a mayor temperatura: 750 °C y 650 °C (dos veces) presentan los valores más bajos de coercitividad, porque existe una menor resistencia de las nanopartículas de maghemita respectivamente a alinear sus dominios por efecto del campo magnético.



**Figura 33.** Ciclo de histéresis de la muestra A-3n conteniendo nanopartículas de magnetita y procesada a diferentes temperaturas. a) 650 °C; b) 750 °C; c) 650 °C (por segunda vez)



**Figura 34.** Parámetros de IRM de la muestra A-3n, conteniendo nanopartículas de magnetita procesadas a diferentes temperaturas.



### **5.1.8. Berthierina y chamosita: Indicadores genéticos de las condiciones ambientales de formación de las nanopartículas de magnetita**

La berthierina y la chamosita son minerales relativamente escasos en la naturaleza, solo se conocen aproximadamente unas 15 localidades en el mundo asociadas a depósitos de fierro. Algunos son de origen sedimentario exhalativo (Damyanov and Vassileva, 2001; Xu et al., 1996; Kimberley et al., 1989; Wiewiora et al., 1998; Curtis and Spears, 1968) otras localidades están asociadas a depósitos volcanogénicos de sulfuros masivos (Slack et al., 1992), otro son de origen metamórfico (Wybrecht, et al., 1985) y algunos están asociados a bauxita y laterita (White et al., 1985; Toth, 1997). Estos minerales también ocurren en las rocas de fierro de Northampton (Hirt y Gehring, 1991), in Waterval Onder, Sur África (Retallack, 1986), en las rocas de fierro oolíticas bandeadas, Hazara, en la zona de Lasser Himalayan (Yoshida et al., 1998), en rocas metamórficas en la Sierra Albarrana (Del Mar Abad-Ortega y Nieto, 1995), en los pantanos de carbón en depósitos del Paleógeno y carbón del Triásico Superior, Japón (Iijima y Matsumoto, 1982). En México la primera publicación que reporta una localidad de berthierina y Chamosita asociadas a un depósito de tipo SEDEX en el yacimiento de Peña Colorada, Colima, es de Rivas-Sánchez et al., (2006).

El propósito de esta sección es el estudio en detalle de las características fisicoquímicas, mineralógicas y texturales de la berthierina y la chamosita, minerales típicos del depósito de Peña Colorada asociadas íntimamente a la mena principal de fierro (magnetita).

Los análisis físico-químicos y nano-microscópicos realizados en muestras con alto grado de pureza de la berthierina y la chamosita, se obtuvieron por medio de un proceso metalúrgico. La identificación de berthierina - chamosita y su relación mineralógica y textural con los minerales asociados, fue una clave importante para entender el origen del depósito, ambiente de formación, alteración hidrotermal y grado de metamorfismo. Las principales características mineralógicas, texturales y de ocurrencias de la berthierina y la chamosita se indican en la Tabla No. 7.

Tabla No. 7. Ocurrencia textural y asociación mineralógica de berthierina y chamosita

Especie Mineral Estructura Origen	Berthierina			Chamosita	
	Microcristalina	Amorfo	Coloforme	Recristalizada	Laminar
<b>Forma</b>		Cuerpo estratiforme Sedimentario-Hidrothermal			Brecha mineralizada tipo "stockwork" Hidrothermal-epigenético
<b>Color</b>	Verde oscuro	Verde - café	Verde obscuro	Verde brillante	Verde olivo
<b>Tamaño</b>	< 5 µm	---	< 100 µm	< 35 µm	15-300
<b>n<sup>(1)</sup></b>	1.64 - 1.65	1.65	1.64 - 1.65	1.64 - 1.65	1.64 - 1.65
<b>Birrefringencia</b>	0.007	Cero	0.007	0.008	0.008
<b>Asociación mineralógica</b>	Magnetita botroidal, siderita, calcita, materia orgánica, cuarzo, sulfuros.	Nanopartículas de magnetita, magnetita botroidal, calcita, cuarzo, siderita, materia orgánica, sulfuros.	Siderita, cuarzo magnetita botroidal, calcita, sulfuros.	Calcita, cuarzo, magnetita en botroides, sulfuros.	Venas de magnetita masiva feldespatos, calcita, cuarzo sercita, epidota, sulfuros.
<b>Modo de ocurrencia</b>	Intercrecimiento intergranular con magnetita botroidal,	Intercrecimiento intergranular con magnetita botroidal.	Bandas Coloformes	Intergranular con magnetita	Magnetita y cuarzo en velas, banda coloforme de berthierina.

<sup>(1)</sup> Índice de refracción

La presencia de berthierina y chamosita en yacimientos de hierro se consideran como buenos indicadores genéticos de los procesos y condiciones geológicas de formación. Por lo tanto, representan una guía importante en el conocimiento de las características ambientales que contribuyeron en la formación de los más importantes depósitos de hierro en el mundo (Damyanov and Vassileva, 2001; Slack, 1992; Bhattacharyya, 1983). Un trabajo previo sobre la berthierina y chamosita de Peña Colorada fue realizado por Rivas-Sánchez (2002), estudios posteriores confirman y complementan la identificación de berthierina y chamosita y los resultados obtenidos de este estudio permitieron proponer un origen tipo SEDEX para el depósito de hierro de Peña Colorada, sugiriendo dos diferentes eventos de mineralización asociados a la magnetita (Rivas-Sánchez et al., 2006).

Este estudio muestra una mineralogía compleja dentro de dos tipos de paragénesis: 1) *chamosita de origen hidrotermal*, asociada principalmente a magnetita masiva-diseminada, feldespatos, sericita, minerales arcillosos, cuarzo y epidota; y 2) *berthierina de origen sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX)*, formada por procesos hidrotermales y diagenéticos, en un ambiente marino. La berthierina está asociada a siderita, materia orgánica y nanopartículas botroidales de magnetita y sílice amorfa con nanopartículas de oro nativo (Rivas-Sánchez et al., 2006).

#### 5.1.8.a. Mineralogía y ocurrencia textural de la berthierina

La berthierina es un filosilicato químicamente relacionado a las cloritas, pero estructuralmente se asocia a la serpentina. La berthierina tiene una estructura en placas, cada placa tiene un componente tetraedral formado por:  $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5$ , este se encuentra estrechamente unido a otro componente tri-octahedral, tipo brucita (Deer, 1992), este último componente es similar a un mineral arcilloso ferrífero (Bhattacharyya, 1983). La composición general de la berthierina es:  $\text{Y}_6\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , ( $\text{Y} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}$ ;  $\text{Z} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}$ ) (Bhattacharyya, 1983). La berthierina es un silicato con un espacio basal de 7 Å (Damyanov, 2001).

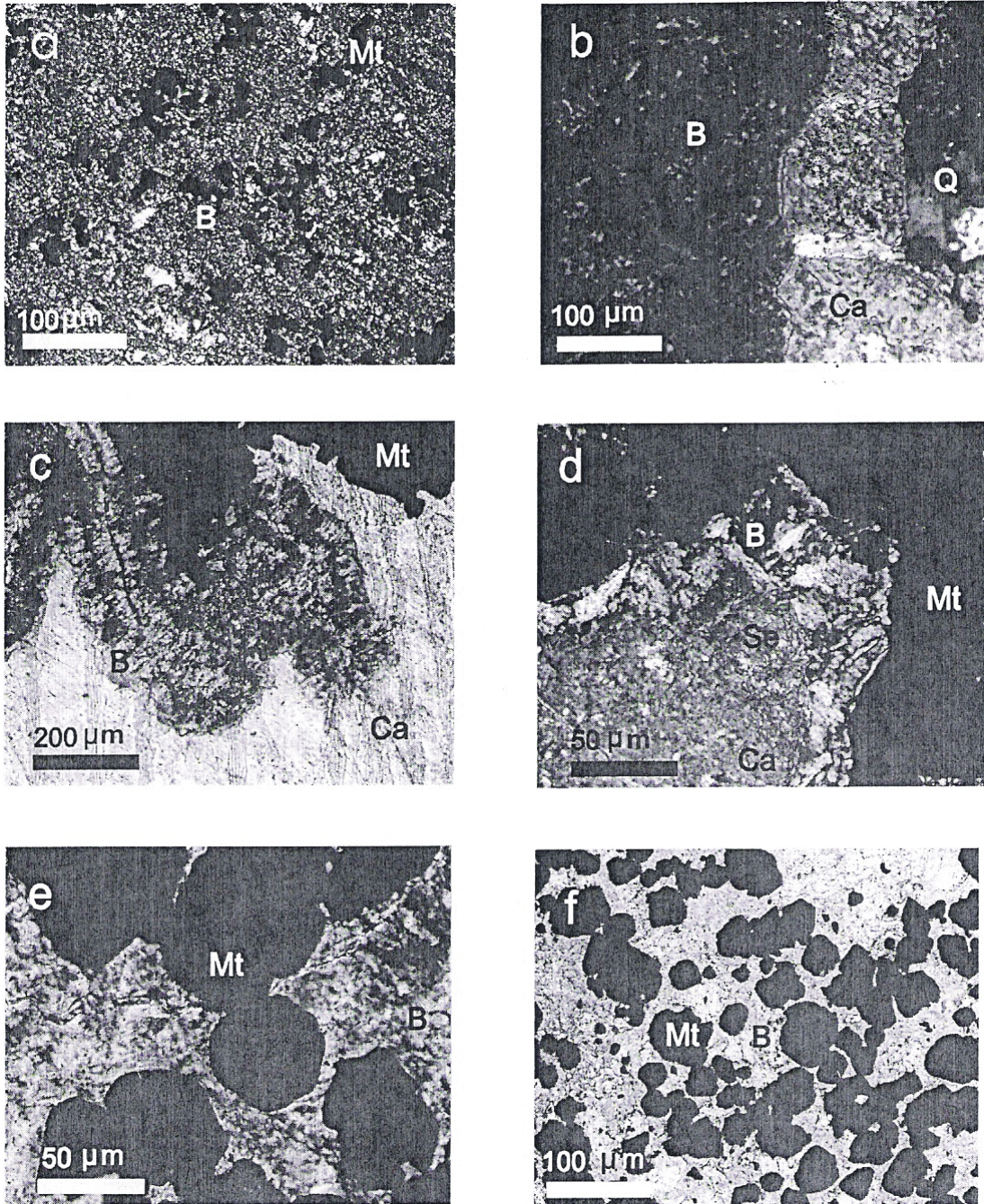
El estudio físico-químico y mineralógico de la berthierina requirió del empleo de diversas técnicas micro-nanoscópicas e instrumentales, las cuales

proporcionaron una amplia información sobre la mineralogía, química mineral, cristalografía, relaciones texturales y asociaciones mineralógicas. Los resultados son los siguientes:

*Microscopia Óptica (MO)* . La Berthierina se presenta en tres grupos en función de su textura (tamaño y forma): 1) berthierina microcristalina y amorfa intercrecida intergranularmente con magnetita, (Figura 35a, b); 2) berthierina en bandas coloformes y rellenando espacios abiertos en magnetita (Figura 35c, d); y 3) berthierina recristalizada (Figura 35e, f).

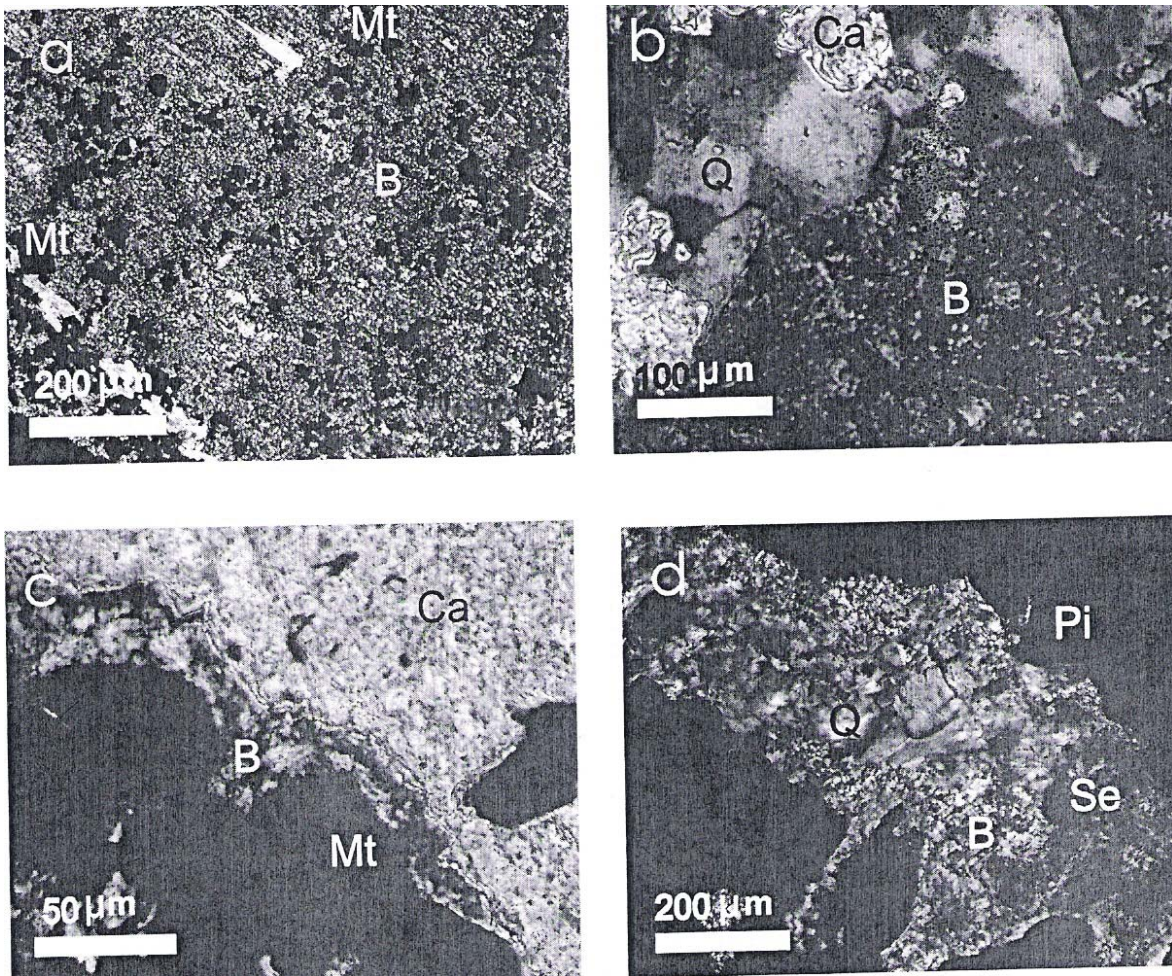
La berthierina se distingue de la chamosita por su intenso color verde oscuro y café, este último en los contactos con la magnetita. La berthierina tiene un marcado pleocroísmo de amarillo verdoso a verde pasto, los colores de interferencia están enmascarados por el color del mineral. Tiene índices de refracción altos de 1.64 a 1.65 y un rango de birrefringencia de 0.007 a cero. El tamaño de grano tan fino de la berthierina no permitió medir y obtener los valores de orientación. Los minerales asociados a la berthierina son principalmente magnetita, cuarzo, calcita, pirita, siderita y materia orgánica. La berthierina en todos los casos forma una textura intergranular a escala micrométrica y nanométrica (Figura 36a). Es común que la berthierina presente vetas de cuarzo y calcita, en este caso la berthierina de forma botroidal se encuentra rodeada por calcita (Figura 36b, c). Se observó abundante siderita ocupando espacios abiertos en pirita e intercrecida con berthierina y asociada a cuarzo granular (Figura 36d).





**Figura 35.** Imágenes texturales de la berthierina al microscopio de polarización con luz transmitida: **a)** Berthierina microcristalina (B) formando una matriz intergranular con magnetita (Mt); **b)** Berthierina amorfa mostrando áreas microcristalinas en la muestra A-309, la berthierina amorfa muestra una nula birrefringencia (isotropía), cuarzo (Q) y calcita (Ca) cortan a la berthierina; **c)** Bandas coloformes de berthierina de la muestra A-46 en contacto con magnetita y calcita (Ca). **d)** Berthierina coloforme a lo largo de los bordes de magnetita, asociada a siderita (Se) y calcita (Ca) en la muestra A-46. **e)** Magnetita botroidal contenida en una matriz intergranular de berthierina (B) parcialmente recristalizada, en la muestra A-5; **f)** Magnetita de forma botroidal formando una textura intergranular con berthierina.





**Figura 36.** Ocurrencias texturales de la berthierina. **a)** Magnetita (Mt) contenida en una matriz intergranular de berthierina (B). **b)** Berthierina con vetas de cuarzo (Q) y calcita (Ca) granular. **c)** Magnetita botroidal con bordes rodeados por bandas coloformes de berthierina seguida por calcita. **d)** Pirita (Pi) masiva con bordes y espacios abiertos ocupados por sericita (Se) y cuarzo granular (Q).

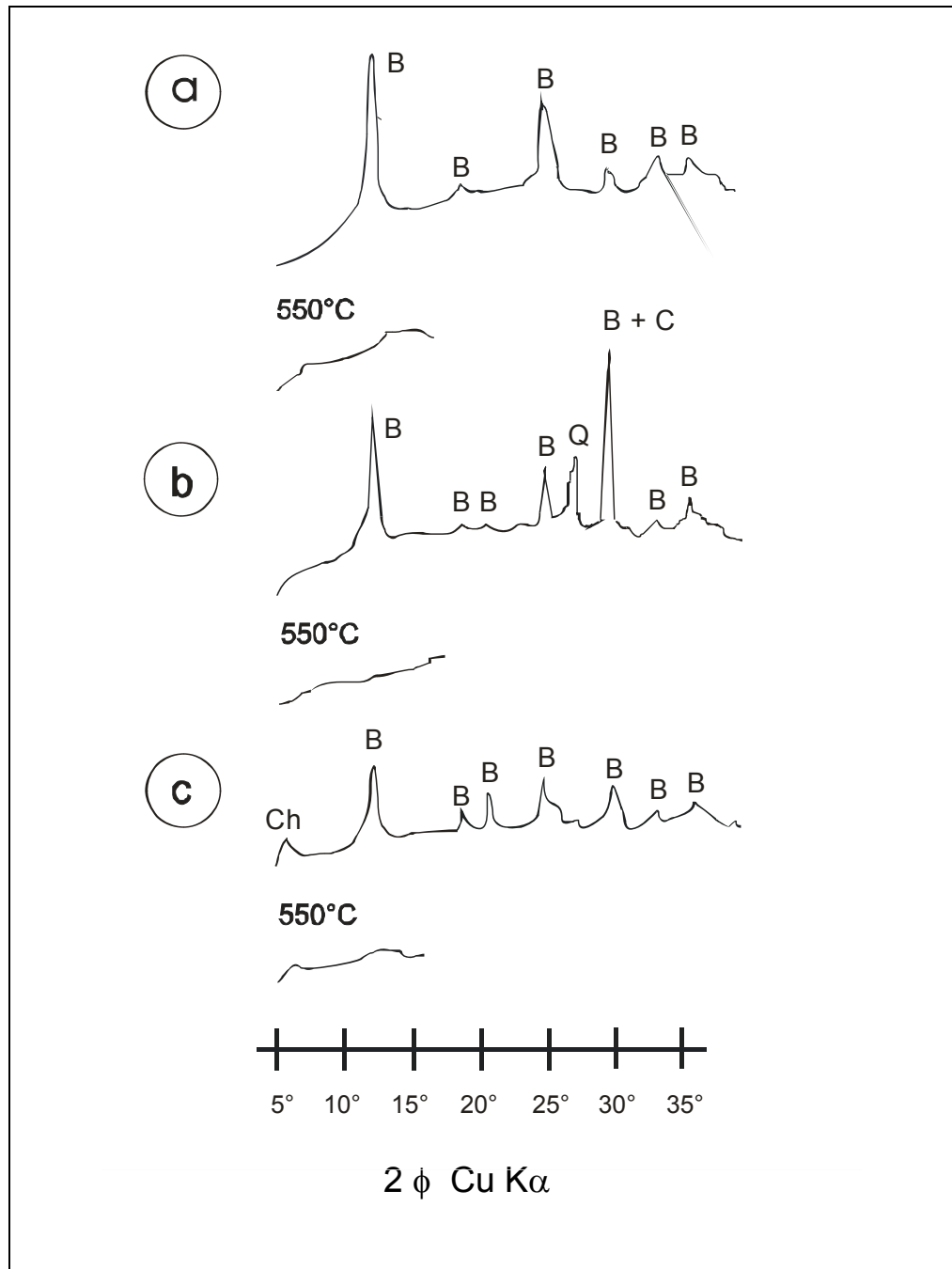
*Difracción de Rayos X (DRX)*. Los datos por DRX fueron obtenidos a través del análisis de especímenes sanos de berthierina. Las muestras de berthierina corresponden por separado a las tres formas texturales en que esta ocurre: 1) berthierina microcristalina y amorfa intercrecida intergranularmente con magnetita; 2) berthierina en bandas coloformes y rellenando espacios abiertos en magnetita; y 3) berthierina recristalizada.

Los tres diferentes grupos texturales de la berthierina presentan los patrones de DRX típicos de la misma (Figura 37a, b, c). Los espectros de DRX son similares al de una caolinita con un orden estructural de bajo grado, la reflexión principal es  $d = 7 \text{ \AA}$ . Los espectros de DRX no muestran la reflexión  $d = 14.4 \text{ \AA}$  el cual es característico de la mayoría de las variedades del grupo de la clorita.

Se repitieron experimentos con el objeto de confirmar la identificación de la berthierina. Para tal fin se alteró la estructura de la berthierina, siguiendo el procedimiento sugerido por Carrol (1970), el cual consiste en calcinar las muestras a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora. Los residuos de la calcinación fueron analizados por DRX. En los patrones de DRX obtenidos de los tres residuos analizados desaparecen las reflexiones, mostrando espectros típicos de materiales amorfos, (Figura 37a, b, c).

Carrol (1970) indica que la clorita tipo caolín muestra patrones de difracción semejantes al caolín, y si la muestra es sometida a calentamiento produce un patrón de difracción sin reflexiones, esto se refiere a que la estructura tipo caolín colapsa por calentamiento a una temperatura alrededor de los  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , provocando que los patrones de DRX se muestren amorfos.

Variaciones en la composición química de las cloritas dan lugar a estructuras llamadas polytipos; polytipo *Ib* y polytipo *I/b* (Bailey y Brown 1962; Bailey, 1988, 1991). Los polytipos son estructuras con un acomodo en forma de placas, similar a las micas, las cuales tienen un arreglo estructural tipo brucita (con un componente tri-octahedral en la red cristalina).



**Figura 37.** Patrones de difracción de rayos X de muestras de berthierina con diferentes ocurrencias texturales y calentadas a 550 °C. **a)** Berthierina de textura intergranular del grupo *Ib* , estos espectros muestran un bajo ordenamiento estructural; **b)** Berthierina en bandas coliformes y rellenando espacios abiertos, pertenece al grupo *Ib* y **c)** Berthierina recristalizada con una transformación parcial a chamosita, pertenece al grupo del polytipo *IIb*. Este cambio ocurre por efecto de diagénesis de alto grado.



Bailey y Brown (1962) reconocen que el 80 % de las cloritas son del polytipo *11b* con una estructura monoclinica en la celda unidad. Una proporción muy pequeña de las cloritas son del polytipo *1b*, que se basa en una celda unidad ortohexagonal u orto-rómbica (Carroll, 1970), a este último grupo pertenece la berthierina.

La berthierina tiene un alto contenido de FeO y una estructura cristalina similar al caolín (hexagonal). La reflexión más intensa y equivalente al 100 % es  $d_{hkl} = 7 \text{ \AA}$  (001) como ocurre en el caolín. Los polytipos están en función de la composición de las capas, con un polytipo *1b* con radicales  $R^{+3}$  que sustituyen y al Al y al Si.

### **Química Mineral (EPMA)**

Los análisis multielementales de óxidos fueron obtenidos por WDS (EPMA) en % en peso y se realizaron en microáreas previamente seleccionadas al microscopio de polarización con luz transmitida. Los resultados de la composición química y la fórmula estructural de la berthierina en función de sus tres grupos texturales (intergranular, bandas coloformes y recristalizada) se presentan en la tabla 8.

La fórmula estructural de la berthierina fue calculada en base a 28 oxígenos el  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  y el OH fueron calculados asumiendo que todos los sitios han sido ocupados. Los análisis químicos sobresalen por un contenido mayor de FeO en un rango de 34 a 48 %. El  $SiO_2$  se mantiene entre 28 a 30 % disminuyendo a un 23 % en las muestras de berthierina generalmente afectadas por un alto grado de diagénesis. Los contenidos de MgO son bajos de 4 a 8 %. El  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  y MnO son bajos en una proporción  $< 0.5$  %. El  $TiO_2$  no se detectó en la mayoría de las muestras y donde está presente no rebasa el 0.4 %. El contenido de  $H_2O$  es total y no se hace una diferencia entre  $H_2O^+$  y  $H_2O^-$ . Los cationes octahedrales se encuentran en un rango de 0.74 a 0.85, llegando a alcanzar hasta 3.0 en las muestras con alto grado de diagénesis. Los cationes tetraedrales de Al están en un rango de  $x = 1.6$  a 2.3 átomos por unidad de fórmula.

Los tres tipos de berthierina difieren en su composición (Tabla 8). La berthierina intergranular tiene bajos contenidos de Al y Mg, con más vacantes octahedrales, en relación a la berthierina en bandas coloformes y de relleno de espacios abiertos.

Las variaciones composicionales entre la berthierina-intergranular son mayores con respecto a la berthierina intergranular recristalizada que ha sufrido un alto grado de diagénesis. Está última es considerablemente más homogénea y estructuralmente está mejor balanceada. El contenido de Si que es sustituido por Al se mantiene en una proporción de 1 : 2.

En base a la química mineral de la berthierina se utilizaron dos diagramas triangulares: 1) Fe+Mg+Mn – Si – Al y 2) Mg – Fe – Al. Ambos diagramas muestran la composición de la berthierina, indicando la tendencia del número de átomos por unidad de fórmula en función de los diferentes ambientes y condiciones de depósito. Destaca un ambiente predominante para la berthierina de tipo marino que esta fuertemente asociada a la mena (magnetita), la berthierina está en parte afectada por un alto grado de diagénesis

**Tabla 8. Fórmula estructural de la berthierina**

Ocurrencia Politipo Origen Muestra No	Intergranular					Bandas coloriformes		Recristalizada	
	lb					lb		lib	
	Hidrotermal-sedimentario					Hidrotermal-Sed		Alto grado-diagénesis	
	A - 3		A - 309		A - 318	A - 46		A-MM-5	A - 31D
SiO <sub>2</sub>	30.47	30.52	29.03	29.31	23.72	28.39	30.30	27.45	24.25
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.04	---	0.01	---	0.32	---	---	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.85	15.27	14.38	14.20	17.62	14.60	18.25	18.11	26.29
FeO	45.70	46.61	47.16	48.06	44.55	46.07	32.66	40.03	35.90
MnO	0.46	0.51	0.48	0.52	0.00	0.44	---	---	3.01
MgO	4.99	5.01	6.02	5.98	7.66	4.69	6.36	7.82	5.11
CaO	0.47	0.28	0.18	0.15	---	0.29	---	0.70	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.02	0.02	---	---	0.02	---	---	0.03
K <sub>2</sub> O	0.07	0.10	0.01	0.05	---	0.17	---	---	0.01
Cl	---	---	---	0.10	---	---	---	---	0.28
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	---	0.03	---	---	0.01	---	0.33	0.05
NiO	---	---	---	---	---	0.01	---	2.90	---
Σ	97.12	98.35	97.31	98.37	93.55	94.99	87.57	97.34	94.94
Si	6.345	6.291	6.113	6.120	5.981	5.913	5.737	5.652	4.978
<sup>IV</sup> Al	1.655	1.709	1.887	1.880	2.02	2.087	2.263	2.348	3.022
<sup>VI</sup> Al	2.006	2.013	1.692	1.629	2.236	1.514	1.837	2.062	3.381
Ti	0.002	0.007	---	0.002	---	0.505	---	---	---
Cr	0.006	---	0.006	---	---	0.001	---	0.054	0.008
Fe <sup>3+</sup>	0.187	0.164	---	---	0.121	0.223	---	---	0.256
Fe <sup>2+</sup>	7.772	7.872	8.388	8.479	7.233	7.802	9.219	6.989	5.907
Mn	0.081	0.088	0.085	0.091	---	0.078	---	---	0.524
Mg	1.550	1.540	1.889	1.860	2.254	1.456	1.186	2.400	1.563
Ni	---	---	---	0.001	---	0.001	---	0.480	---
Ca	0.104	0.061	0.041	0.034	---	0.065	---	0.154	0.002
Na	0.040	0.016	0.016	---	---	0.012	---	---	0.021
K	0.038	0.050	0.006	0.024	---	0.091	---	---	0.006
Cl	---	---	---	0.071	---	---	---	---	0.191
OH*	16.000	16.000	16.000	15.929	16.000	16.000	16	16.000	15.809
Σ	35.786	35.812	36.123	36.120	35.845	35.748	36.264	36.139	35.669
Al <sub>Total</sub>	3.661	3.722	3.580	3.509	4.255	3.601	4.1	4.410	6.403
Fe <sub>Total</sub>	7.959	8.036	8.388	8.479	7.354	7.88	9.219	6.989	6.163
Fe/(Fe+Mg)	0.83	0.84	0.82	0.82	0.77	0.85	0.74	0.744	0.798
Fe+Mg+Mn	8.04	8.12	8.47	10.43	9.608	9.55	10.405	9.389	7.766
Σ Oct.	11.786	11.811	12.123	12.12	11.844	11.748	12.242	12.139	11.668
Al/Si	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.714	0.8	1.3
Mg/Fe	0.19	0.19	0.22	0.22	0.31	0.18	0.13	0.34	0.25
M:Or <sup>(1)</sup>	Or	Or	Or	Or	Or	Or	Or	M ? Or	M

<sup>(1)</sup> M:Or significa la relación de la estructura: M (monoclínica) y Or (ortorrómbica).

### ***Microscopia electrónica de transmisión***

La berthierina se encuentra dispuesta en forma de cúmulos, como se observa en la Figura 38. Algunas capas se encuentran deformadas y en otros campos la estructura cristalina de la berthierina se encuentra rodeada de una fase amorfa, lo que corrobora lo ya visto por DRX. En esta fase amorfa se localizan nanopartículas y micropartículas botroidales de magnetita, (Figura 38).

En la Figura 39 se observa la estructura cristalina de la berthierina. La estructura del cristal tiene una orientación preferente de  $[1\bar{1}0]$ , las distancias interplanares corresponden a los siguientes planos:  $d_{hkl} = 3.5 \text{ \AA}$  (002),  $2.5 \text{ \AA}$  (111) y  $2.1 \text{ \AA}$  (112).

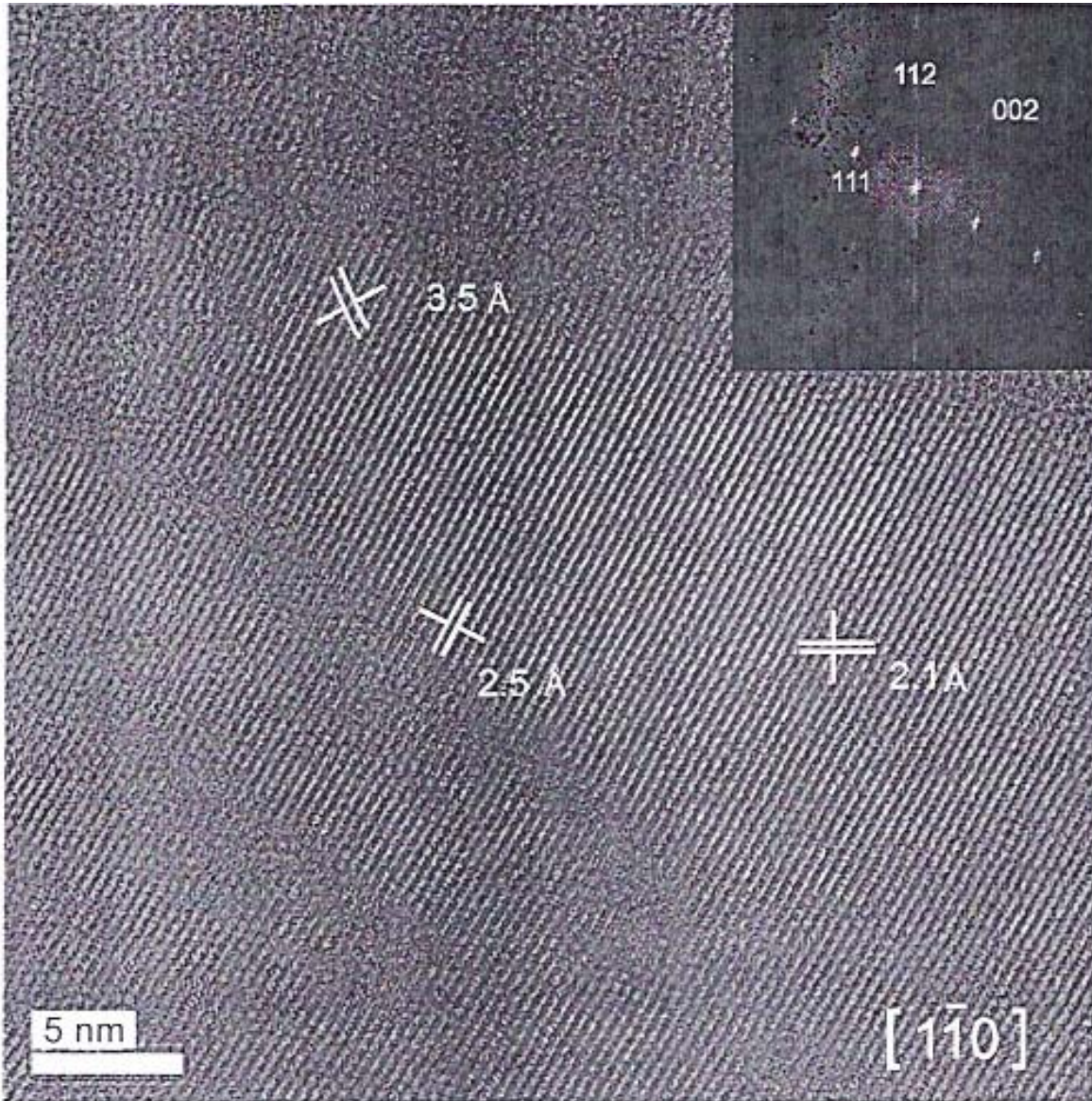
La figura 40 muestra un cristal de berthierina orientado en la zona del eje [010] mostrando las distancias interplanares  $d_{hkl} = 4.3 \text{ \AA}$  (100),  $3.5 \text{ \AA}$  (002) y  $7.1 \text{ \AA}$  (001).

Las dos imágenes de la berthierina muestran una simetría hexagonal, formada por una celda unidad tri-octaédrica, que en grupos de tres dan un sistema hexagonal (trigonal) (Brindley, 1951).



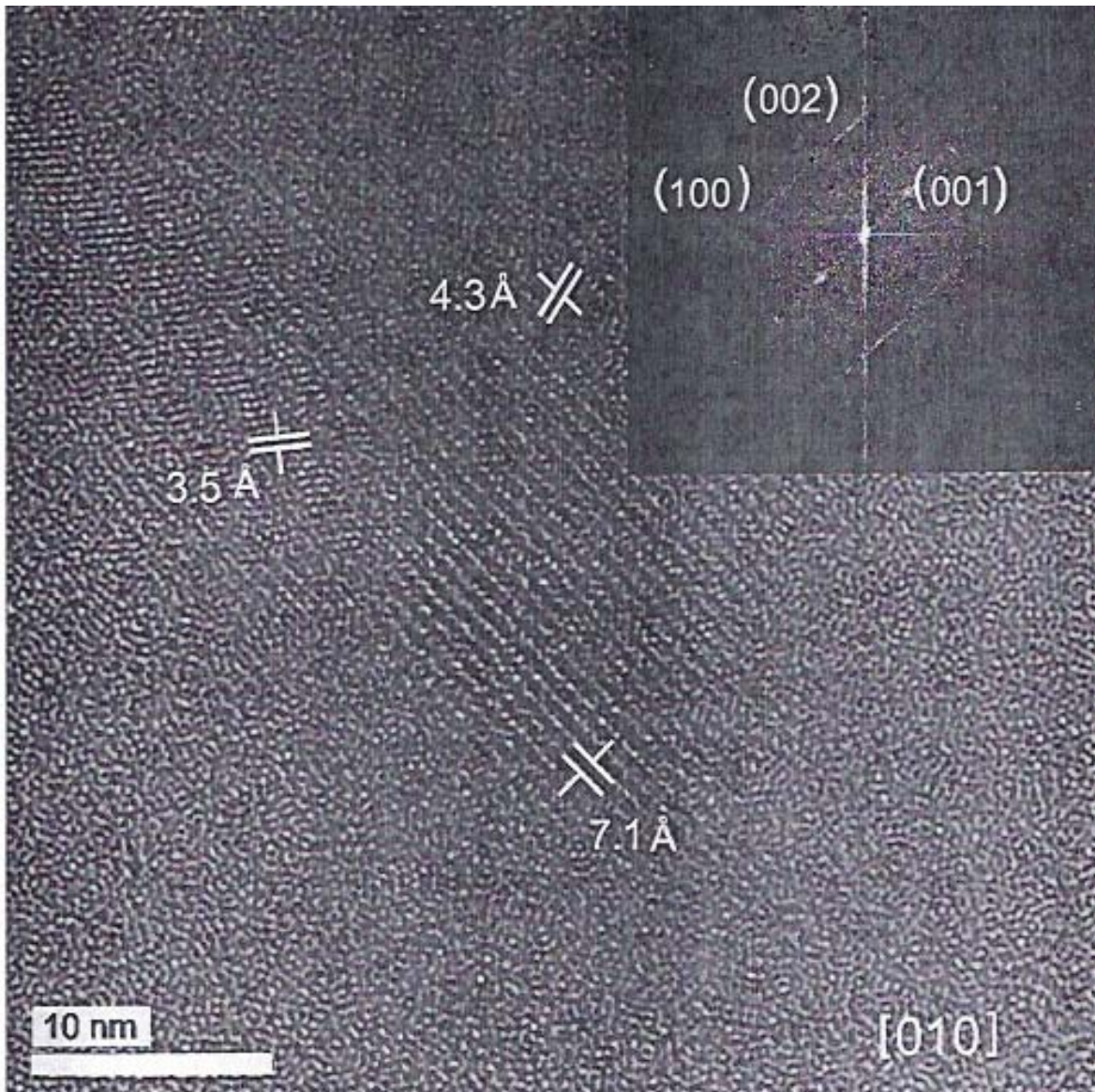
**Figura 38.** Imagen en contraste Z obtenida de la muestra A-3n. Nanopartículas semiesféricas de magnetita incluidas en la fase amorfa de berthierina.





**Figura 39.** Imagen de alta resolución de la estructura cristalina de la berthierina.

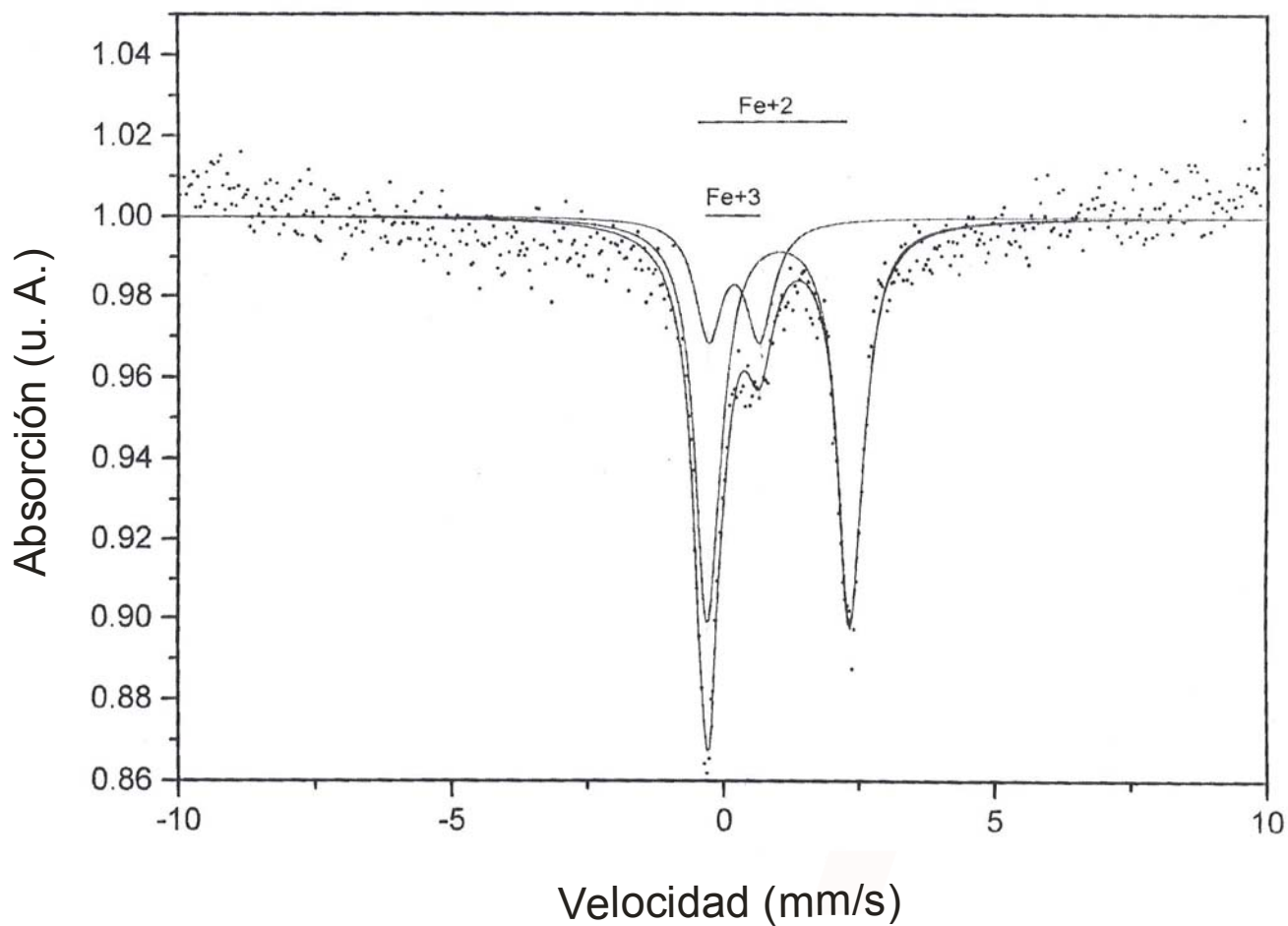




**Figura 40.** Berthierina mostrando la estructura cristalina.

### ***Espectroscopía Mössbauer***

Los estudios de la berthierina muestran el desdoblamiento cuadrupolar típico de dos estados de oxidación; FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Figura 41).



**Figura 41.** Espectro Mössbauer de la berthierina



#### 5.1.8.b. Mineralogía y ocurrencia textural de la chamosita.

La estructura de la chamosita es laminar y es muy semejante a la de una clorita típica en la cual alternan capas regulares con un componente tetrahedral y tri-octahedral, en una relación 2 : 1. La estructura en placas es similar a la mica, con un espacio basal de 14 Å (Rivas-Sánchez et al., 2006).

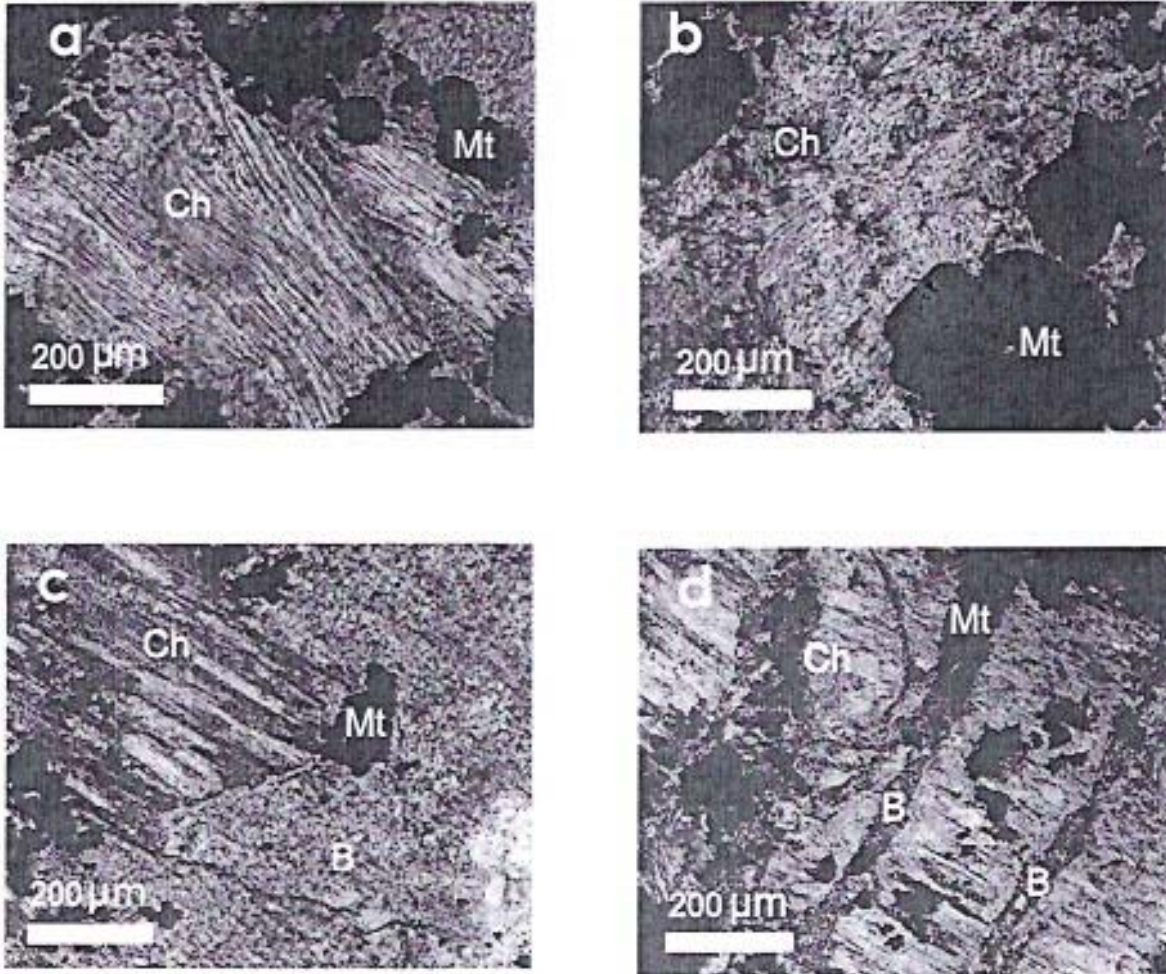
La composición general de la chamosita es  $(\text{Mg, Fe, Al})_6 (\text{Al, Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ . El  $\text{Fe}^{2+}$  es el compuesto dominante, sin embargo; se mantienen en una proporción baja el Al y en una proporción mas alta el Mg y la Si. La chamosita destaca por su alto grado de cristalinidad. Los resultados obtenidos a través de las técnicas utilizadas se describen a continuación.

#### **Microscopía Óptica**

La chamosita tiene una forma laminar, las láminas miden de 20 a 200  $\mu\text{m}$ . Dos grupos de chamosita fueron identificadas en función de su textura (tamaño y forma) y modo de ocurrencia: 1) *Chamosita rellenando espacios abiertos y remplazando la roca huésped* y 2) *Chamosita con vetas rellenas por bandas coliformes de berthierina* (Figura 42).

La chamosita está asociada a la roca huésped, generalmente reemplaza completamente al hornfels feldespático a través de fracturas y espacios abiertos en la roca. La depositación de la chamosita representa el inicio de la etapa hidrotermal.

La chamosita destaca por su color verde olivo, tiene un marcado pleocroísmo de verdoso a verde suave, tiene un índice de refracción de 1.64 - 1.65. La birrefringencia es baja, cercana a 0.008. La chamosita tiene una orientación Biaxial (-) con un 2V pequeño. La orientación de  $\alpha \wedge c$  es pequeña y  $\beta = b$ ,  $\gamma \wedge \alpha$  es también pequeña, tiene un plano óptico = (010) (Heinrich, 1965).



**Figura 42.** Imágenes obtenidas a través de MO de la chamosita. **a)** Chamosita (Ch) laminar; **b)** Chamosita reemplazando a la roca huésped y rellenando espacios abiertos en la magnetita (Mt); **c)** Chamosita de forma laminar parcialmente reemplazada por berthierina; **d)** Chamosita laminar con vetas de berthierina y magnetita.

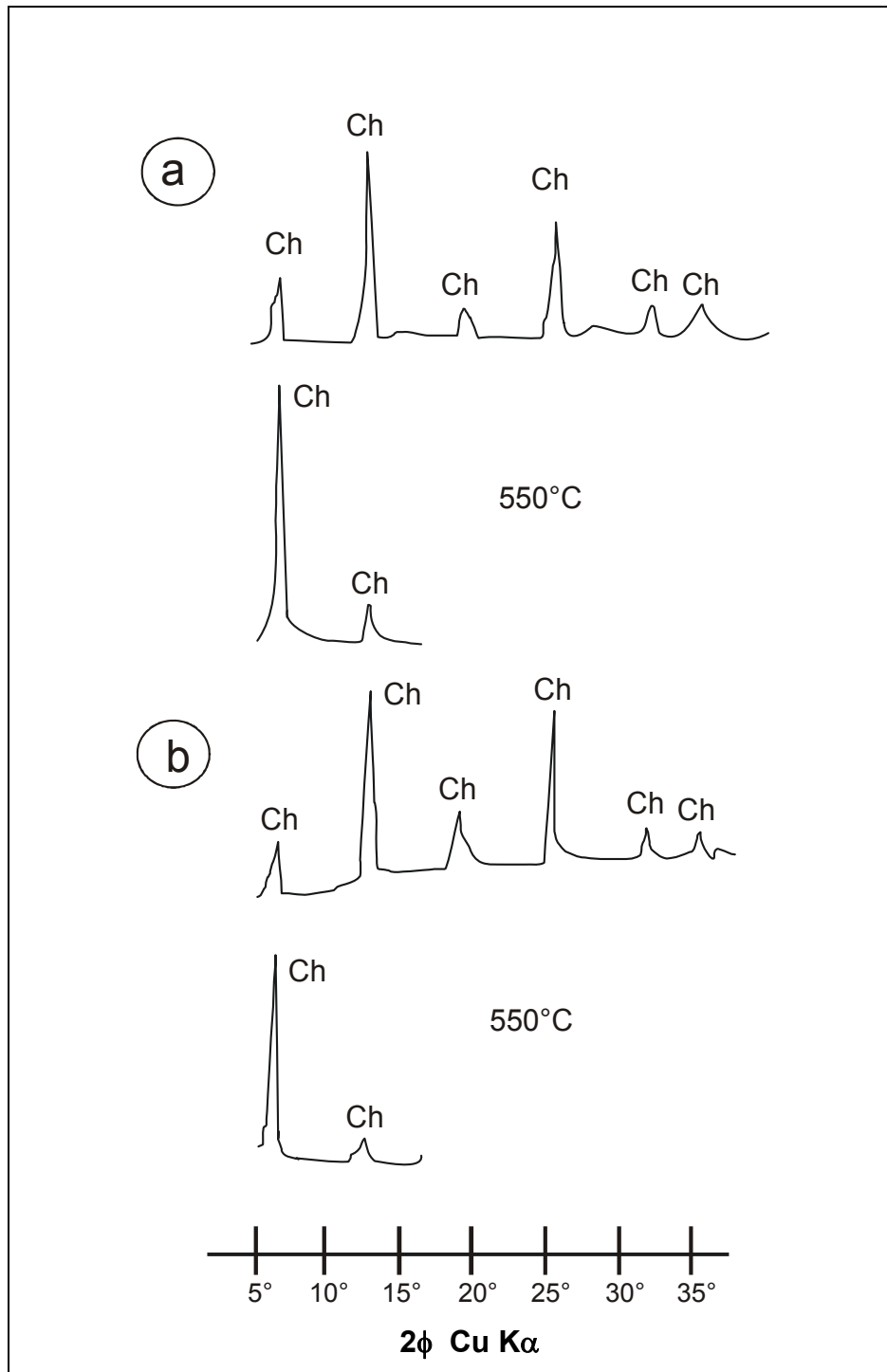
### ***Difracción de Rayos X***

Los dos espectros de DRX de la chamosita en sus dos formas texturales presentan la reflexión  $d = 7.18 \text{ \AA}$ , que corresponde al principal valor de la clorita, también aparece la reflexión  $d = 14.4 \text{ \AA}$ , confirmando la presencia de clorita (Figura 43).

Con el fin de observar el comportamiento estructural de las principales reflexiones de la chamosita, se utilizó el método de calentamiento propuesto por Brindley (1961) y Carrol (1970).

Los espectros de DRX de las muestras de chamosita calcinadas a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  muestran las reflexiones  $d = 14 \text{ \AA}$  y  $d = 7 \text{ \AA}$ , que no se colapsaron por efecto de la temperatura, sin embargo; el orden de las intensidades de sus reflexiones son diferentes. La intensidad de reflexión de la clorita  $d = 14 \text{ \AA}$  se incrementa y la intensidad de reflexión  $d = 7 \text{ \AA}$  decrece (Figura 42 b, d).

La chamosita con una estructura similar al tipo clorita no colapsa a los  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, ocurren cambios en la intensidad de las reflexiones por efecto del calentamiento, donde el valor principal de la reflexión  $d = 7.18 \text{ \AA}$  (con una intensidad del orden de 100 %) aparece pequeña con respecto a la reflexión secundaria  $d = 14.2 \text{ \AA}$  (70 %) que se muestra más intensa Carrol (1970).



**Figura 43.** Patrones de difracción de rayos X de chamosita (Ch) en sus diferentes modos de ocurrencia textural y calentadas a 550 °C. **a)** Chamosita laminar del polytipo *///b* mostrando un espectro característico de minerales con un alto grado de ordenamiento estructural. **b)** Chamosita laminar con vetas de berthierina. La berthierina reemplaza a la chamosita a través de fracturas siguiendo un frente de reemplazamiento.

### **Química Mineral**

Los resultados del análisis multielemental fueron obtenidos por EPMA-WDS (peso en %) y la fórmula estructural de los dos tipos texturales de chamosita, se muestran en la Tabla 9. El cálculo por unidad de fórmula de la chamosita se realizó usando como base 28 oxígenos y calculando el  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y el OH asumiendo que todos los sitios están ocupados.

La chamosita contiene una cantidad importante de FeO en un rango de 22 a 39 %. El  $\text{SiO}_2$  se mantiene entre 27 a 35 %. Los contenidos de MgO son altos en un rango de 12 a 20 %. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  son bajos < 0.5 %. El contenido MnO es más alto con respecto a la berthierina varía de 1.0 a 2.0 %.

El  $\text{TiO}_2$  no se detectó en la mayoría de las muestras y donde está presente no rebasa el 0.3 %.

El contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  es total y no se hace una diferencia entre  $\text{H}_2\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Los cationes octahedrales se encuentran en un rango de 10 a 13 %. Los cationes de Al tetrahedral están en un rango de  $x = 1.16$  a 2.28 átomos por unidad de fórmula, presentan una baja ocupación octahedral, la chamosita se encuentra estructuralmente bien balanceada.

Se utilizaron dos diagramas triangulares de (Damyanov y Vassileva, 2001): 1) Fe+Mg+Mn – Si – Al y 2) Mg – Fe – Al. Ambos diagramas exhiben la composición química cuantitativa de la chamosita. Indicando la tendencia del No. de átomos por unidad de fórmula, en función de los diferentes ambientes y condiciones de depósito. La chamosita se asocia principalmente a un ambiente de depósito pre-mineral, anterior a la depositación de la berthierina.

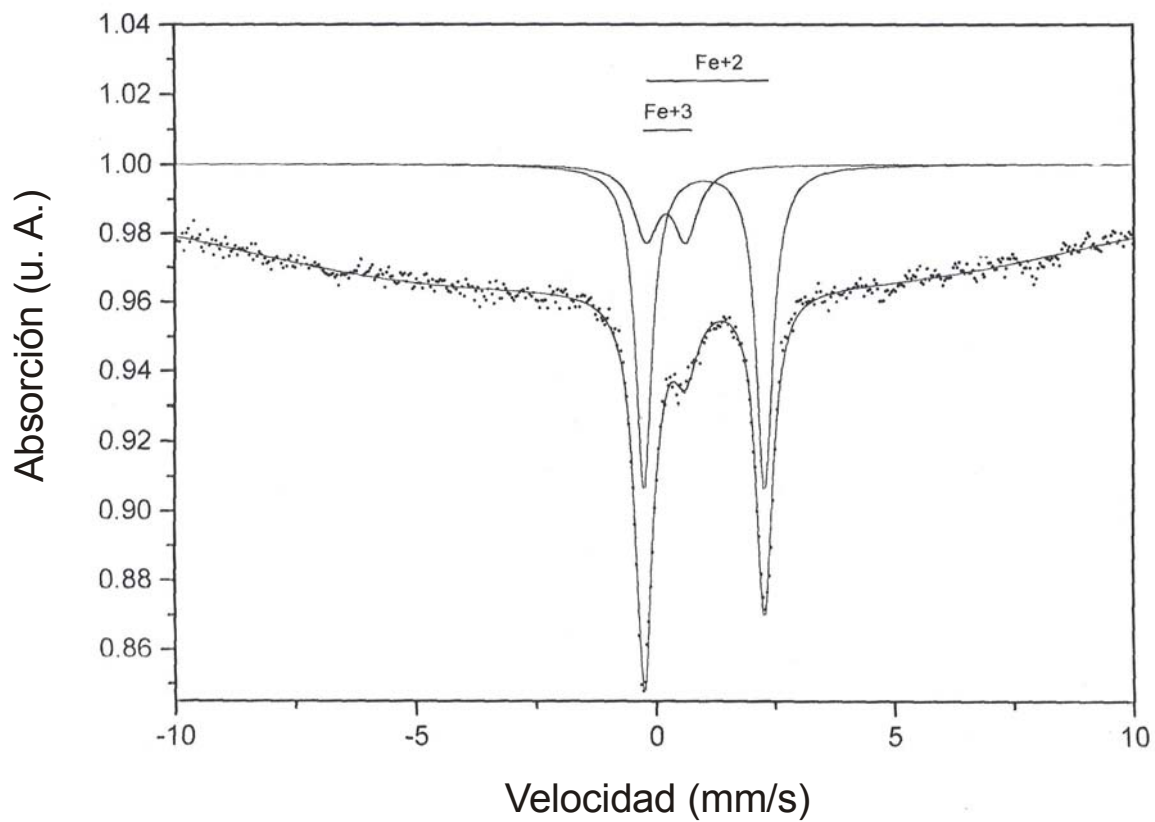
**Tabla 9.** Fórmula estructural de la chamosita

Forma Politipo Origen Muestra No	Laminar					Laminar reemplazada por berthierina	
	llb Hidrothermal-epigenético N - 239					llb Hidrothermal N - 3	
SiO <sub>2</sub>	29.37	27.40	29.44	29.72	33.31	35.29	26.19
TiO <sub>2</sub>	---	---	0.03	0.29	---	0.01	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.95	16.20	15.68	16.53	13.81	17.23	15.67
FeO	28.66	39.39	36.72	37.40	31.78	23.38	27.20
MnO	1.15	---	1.63	1.32	1.93	1.11	1.20
MgO	17.44	11.19	12.42	12.17	12.48	20.48	12.76
CaO	0.44	---	1.49	0.25	3.15	2.66	0.39
Na <sub>2</sub> O	---	---	0.04	---	---	0.10	1.02
K <sub>2</sub> O	---	---	0.18	0.05	---	---	0.01
ZnO	---	---	0.51	0.58	1.26	---	---
Cl	0.44	---	0.76	0.77	0.66	---	0.58
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.25	---	0.02	0.01	---
NiO	---	---	0.85	---	---	0.01	0.72
Σ	95.45	94.18	100	99.08	98.40	100.28	85.74
Si	5.753	5.719	5.762	5.872	5.839	6.348	6.385
<sup>IV</sup> Al	2.25	2.281	2.238	2.128	2.161	1.652	1.615
<sup>VI</sup> Al	1.917	1.737	1.427	1.74	2.01	2.016	2.190
Ti	---	---	0.004	0.043	---	0.001	0.007
Cr	---	---	0.039	---	---	0.001	---
Fe <sup>3+</sup>	---	---	---	0.002	0.061	0.190	0.16
Fe <sup>2+</sup>	4.758	7.101	6.178	6.178	5.061	3.327	4.596
Mn	0.190	---	0.27	0.221	0.315	0.169	0.213
Mg	5.091	3.48	3.624	3.59	3.59	5.49	3.980
Zn	---	---	0.074	0.09	0.18	---	---
Ni	---	---	0.134	---	---	0.001	0.009
Ca	0.093	---	0.313	0.053	0.65	0.514	0.087
Na	0.003	---	0.031	---	---	0.068	0.83
K	---	---	0.091	0.024	---	0.001	0.004
Cl	0.290	---	0.657	0.52	0.431	---	0.046
OH*	15.710	16.000	15.343	15.484	15.569	16.000	15.954
Σ	36.052	36.320	36.185	35.932	35.857	35.778	36.079
Al <sub>Total</sub>	4.165	4.018	3.665	3.869	4.166	3.668	3.805
Fe <sub>Total</sub>	4.758	7.101	6.178	6.18	5.122	3.517	4.759
Fe/(Fe+Mg)	0.48	0.671	0.63	0.63	0.59	0.39	0.545
Fe+Mg+Mn	10.039	10.582	10.071	9.984	9.022	9.176	7.997
Σ Oct.	12.052	12.318	12.185	11.908	11.86	11.778	12.076
Al/Si	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.58	0.6
Mg/Fe	1.07	0.49	0.59	0.58	0.75	1.56	0.84
M:Or <sup>(1)</sup>	M	M	M	M	M~Or	Or>M	Or>M

<sup>(1)</sup> M:Or significa la relación de la estructura: M (monoclinico) y Or (ortorómbico).

### ***Espectrografía Mössbauer***

Los estudios de la chamosita muestran el desdoblamiento cuadrupolar típico de dos estados de oxidación; FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 44).



**Figura 44.** Espectro Mössbauer de la chamosita

### 5.1.9. Petrogénesis y metalogénesis

El depósito de fierro de Peña Colorada tiene dos diferentes tipos de clorita, estrictamente relacionados a la mena principal (magnetita), fueron clasificadas como: chamosita y berthierina. La chamosita y berthierina están relacionadas químicamente, pero estructuralmente son diferentes.

La chamosita se relaciona con el inicio del hidrotermalismo en el depósito, ocurre principalmente en una brecha mineralizada tipo "stockwork" en la cual rellena espacios abiertos y reemplaza a la roca huésped a través de fisuras. Se encuentra asociada a magnetita, feldspatos, sulfuros, epidota, calcita, cuarzo, feldspatos, minerales arcillosos y sericita.

La berthierina, es la clorita más abundante en el depósito, se encuentra en una relación de 5:1 con respecto a la chamosita, se relaciona con la etapa final del hidrotermalismo y ocurre en un cuerpo estratiforme mineralizado. Algunas muestras tienen una recristalización incipiente provocada por un alto grado de día génesis. La berthierina se encuentra fuertemente intercrecida en forma intergranular con magnetita botroidal de tamaño micrométrico y nanométrico y en forma de bandas coliformes que rellenan espacios abiertos en la mena. También se asocia a siderita, materia orgánica, calcita y sulfuros .

Las propiedades ópticas muestran diferencias marcadas entre la chamosita y la berthierina. La berthierina destaca por su tamaño de grano muy fino ( menor a  $15\ \mu\text{m}$  ) que llega a ser amorfo, la chamosita se caracteriza por su forma laminar. La berthierina presenta colores más intensos de un verde oscuro a café y un fuerte pleocroísmo. Ambos minerales coinciden en su índices de refracción, en un rango de 1.64 a 1.65. Tienen una baja birrefringencia ( $< 0.008$ ) que en el caso de la berthierina llega a ser nula.

Los datos de difracción de rayos X muestran en la chamosita el espacio basal de  $14\ \text{Å}$  y  $7\ \text{Å}$ . La berthierina destaca por la ausencia de la reflexión  $14\ \text{Å}$ , sin embargo presenta la reflexión  $7\ \text{Å}$ , que es el valor principal de la berthierina. La ausencia de la reflexión  $14\ \text{Å}$ , es indicador de la presencia de berthierina. La presencia de la reflexión  $14\ \text{Å}$ , indica la presencia de chamosita (Brindley, 1982).



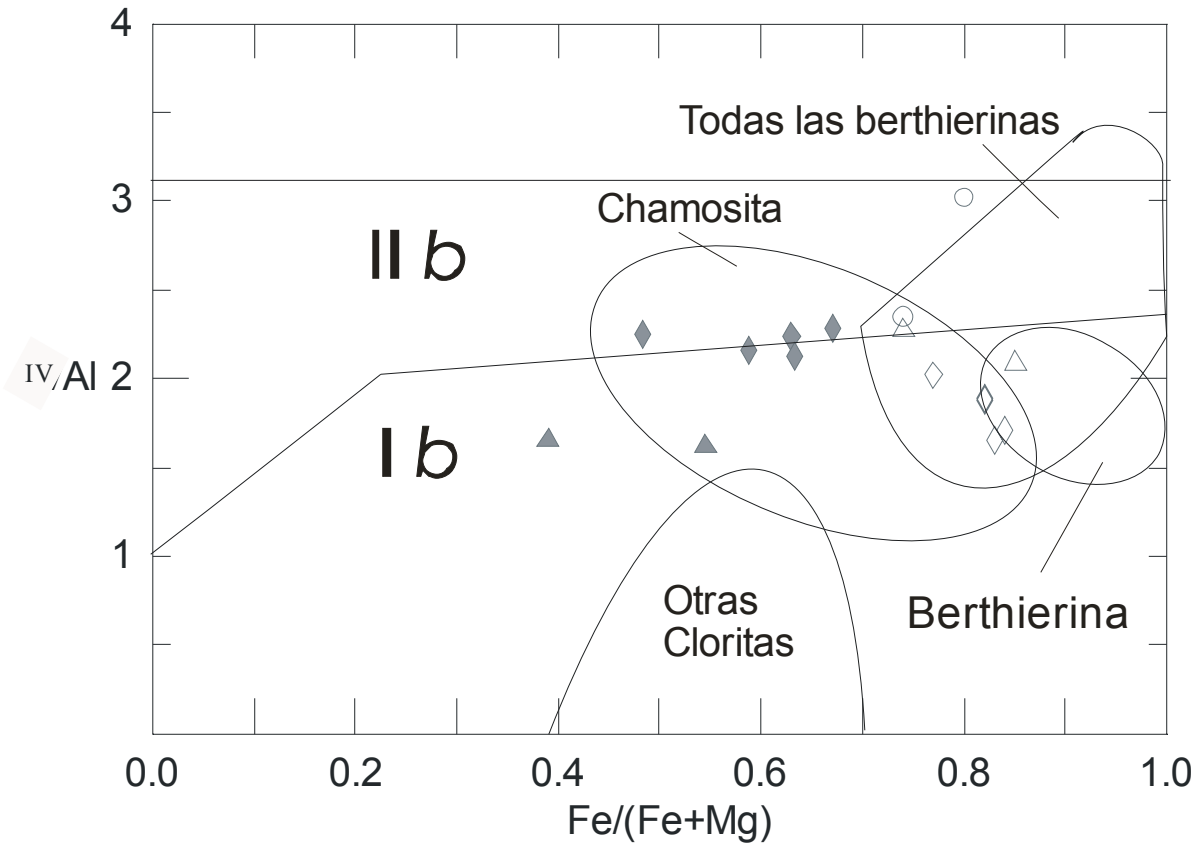
El patrón de DRX de la berthierina afectada por un alto grado de diagénesis, muestra la aparición de un pequeño pico, correspondiente a la reflexión 14 Å. Esta reflexión es muy débil y su aparición indica que la berthierina se encuentra en una etapa inicial de transformación a chamosita *IIb* de naturaleza estable y con un buen desarrollo estructural.

En base a los patrones de DRX y análisis multielementales por EPMA fué posible conocer los tipos de arreglos estructurales, calculando los cationes dominantes (octahedral o tetrahedral) y el número de iones en la formula estructural.

La berthierina presenta un arreglo estructural predominante del polytipo *Ib*, con una composición química particular, donde los radicales  $R^{+3}$  sustituyen a Al y Si, formando una celda unidad orto-hexagonal (Bailey, 1962; Brindley, 1951, 1982) o trigonal-hexagonal (Brindley, 1951, 1982). En la chamosita predomina el polytipo *IIb* característico de una celda unidad monoclinica, en la cual predomina una mayor cantidad de radicales Al – Si, en función de los  $R^{+3} = Fe/(Fe + Mg)$  (Bailey, 1962, 1988) (Figura 45).

La Figura 45 muestra en la chamosita un predominio de componentes tetrahedrales y polytipos *IIb*, basados en una celda unidad monoclinica (Brown and Bailley, 1962). En la berthierina predominan los componentes octahedrales y polytipos *Ib* correspondientes a una celda unidad hexagonal (Brown and Bailley, 1962) o trigonal-hexagonal (Brindley, 1951), corroborando los datos por DRX. Una imagen de FFT de la berthierina obtenida por HRTEM, muestra los planos (001) (002), correspondientes a la estructura hexagonal de la berthierina.

Tomando como base la formula estructural:  $Y_6Z_4O_{10}(OH)_8$ , ( $Y = Fe^{2+}$ , Mg,  $Fe^{3+}$ , Al;  $Z = Si$ , Al,  $Fe^{+3}$ ) se calcularon los parámetros correspondientes para los componentes octahedral y tetrahedral, así como el número de iones en la formula estructural de la chamosita y la berthierina.



**Figura 45.** Diagrama de Fe/(Fe+Mg) vs <sup>IV</sup>Al (Damyanov y Vassileva, 2001), para la berthierina y chamosita en sus diferentes modos de ocurrencia textural. Berthierina de textura intregranular (◇) y berthierina en bandas coliformes y relleno de espacios abiertos (△), ambas quedan comprendidas dentro del grupo del polytipo *Ib*. La berthierina recristalizada (○) se encuentra en el grupo del polytipo *IIb*. La chamosita laminar (◆) queda en el grupo del polytipo *IIb*. Sin embargo la chamosita que es reemplazada por berthierina a través de fracturas (▲) queda dentro del grupo del polytipo *Ib*.

Los totales octahedrales son más bajos que el valor teórico de 12.0 por componente trioctahedral de chamosita y berthierina. La chamosita y berthierina tienen un valor promedio de 11.08 y 11.19 iones, respectivamente por unidad de fórmula. El número de iones vacantes en el componente octahedral varía de 0.771 a 1.072 para la chamosita y de 0.381 a 1.226 para la berthierina.

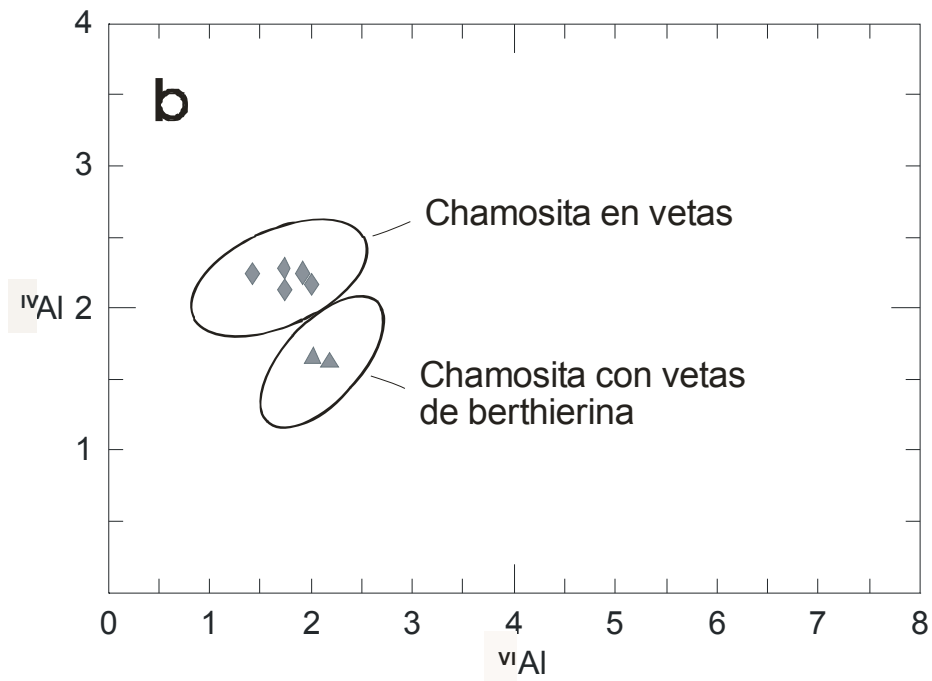
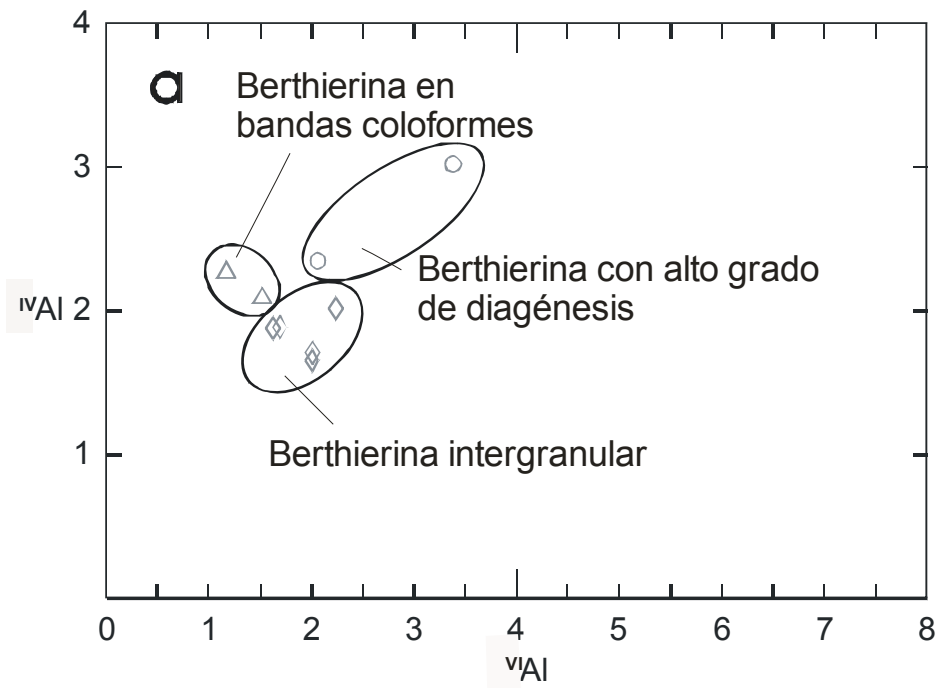
Los totales tetrahedrales para la chamosita se encuentran en un rango de 1.161 a 2.281 iones  $^{IV}Al$  y de 1.65 a 2.26 iones  $^{IV}Al$  para la berthierina por unidad de fórmula.

La relación entre Al octahedral ( $^{VI}Al$ ) y Al tetrahedral ( $^{IV}Al$ ) se muestra en la Figura 46, para diferentes ocurrencias texturales de berthierina y chamosita.

En la berthierina predominan tres ocurrencias texturales principales; la berthierina intergranular contiene un menor número de componentes  $^{IV}Al$  en un rango de 1.6 a 1.8 iones por unidad de fórmula, con respecto a la berthierina afectada por un alto grado de diagénesis ( 2.4 a 3.0 iones por unidad de fórmula), en la cual ocurre un aumento notable de componentes  $^{IV}Al$ . La berthierina de textura en bandas coloformes se mantiene con un  $^{IV}Al$  un poco más alto que la berthierina intergranular entre 2.0 a 2.2 iones por unidad de fórmula.

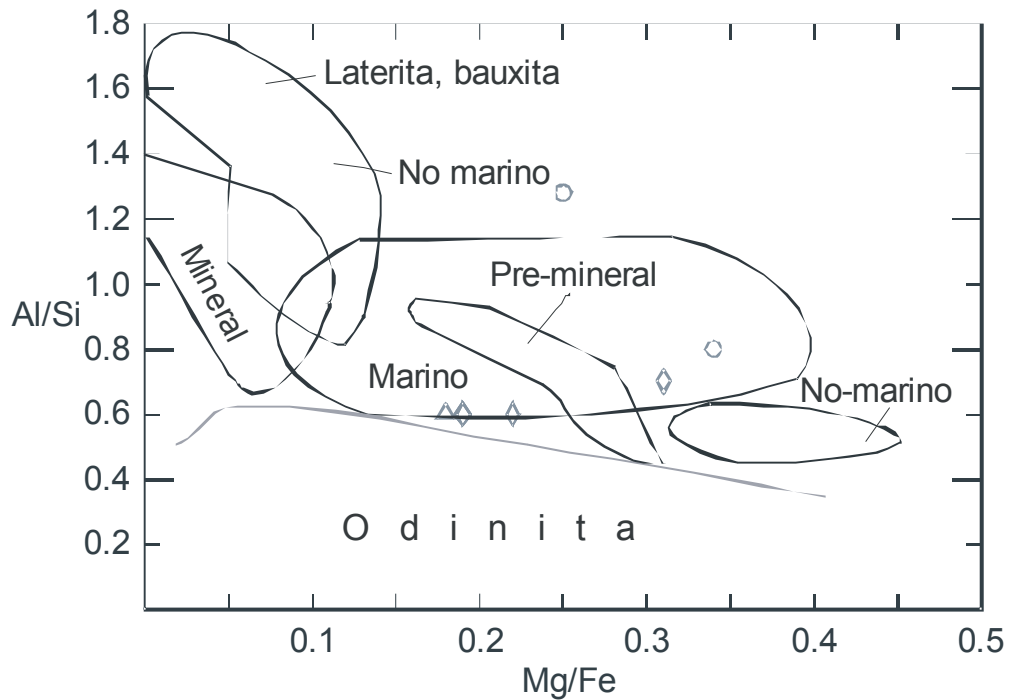
El Al octahedral ( $^{VI}Al$ ) también es más alto en la berthierina afectada por un alto grado de diagénesis, manteniéndose en un rango de 2.0 a 3.4 iones por unidad de fórmula, contra un 1.5 a 1.8 iones por unidad de fórmula de la berthierina en bandas coloformes. La berthierina intergranular que es la más abundante en relación a las otras dos texturas, se mantiene con un valor intermedio entre 1.6 a 2.0 iones por unidad de fórmula (Figura 46a).

La chamosita que ocupa espacios abiertos en la roca huésped (vetas) contiene una mayor cantidad de componentes  $^{IV}Al$  (entre 2.1 y 2.2 iones por unidad de fórmula) con respecto a la chamosita con berthierina coloforme que mantiene un valor de 1.6 iones por unidad de fórmula, en la cual destaca un aumento de componentes ( $^{VI}Al$ ), debido a la sustitución de iones Fe por Mg (Figura 46 b)



**Figura 46.** Diagrama de  $^{IV}Al$  vs  $^{VI}Al$  (Damyanov y Vassileva, 2001), para la berthierina y chamosita en sus diferentes modos de ocurrencia textural.

El diagrama de la Figura 47, muestra la relación Mg/Fe contra Al/Si de la berthierina. Destaca la berthierina intergranular con un mayor contenido de la relación Mg/Fe, con un rango de 0.19 a 0.31 iones por unidad de fórmula, contra un aumento de la relación Al/Si para la berthierina afectada por un alto grado de diagénesis. La relación Al/Si se mantiene constante en un promedio de 0.6 iones por unidad de fórmula. Ubicando a la berthierina en general dentro de la base de la zona ambiental marina.



**Figura 47.** Diagrama de Mg/Fe vs Al/Si (Damyanov y Vassileva, 2001). Berthierina en sus diferentes modos de ocurrencia colocados en un origen marino.

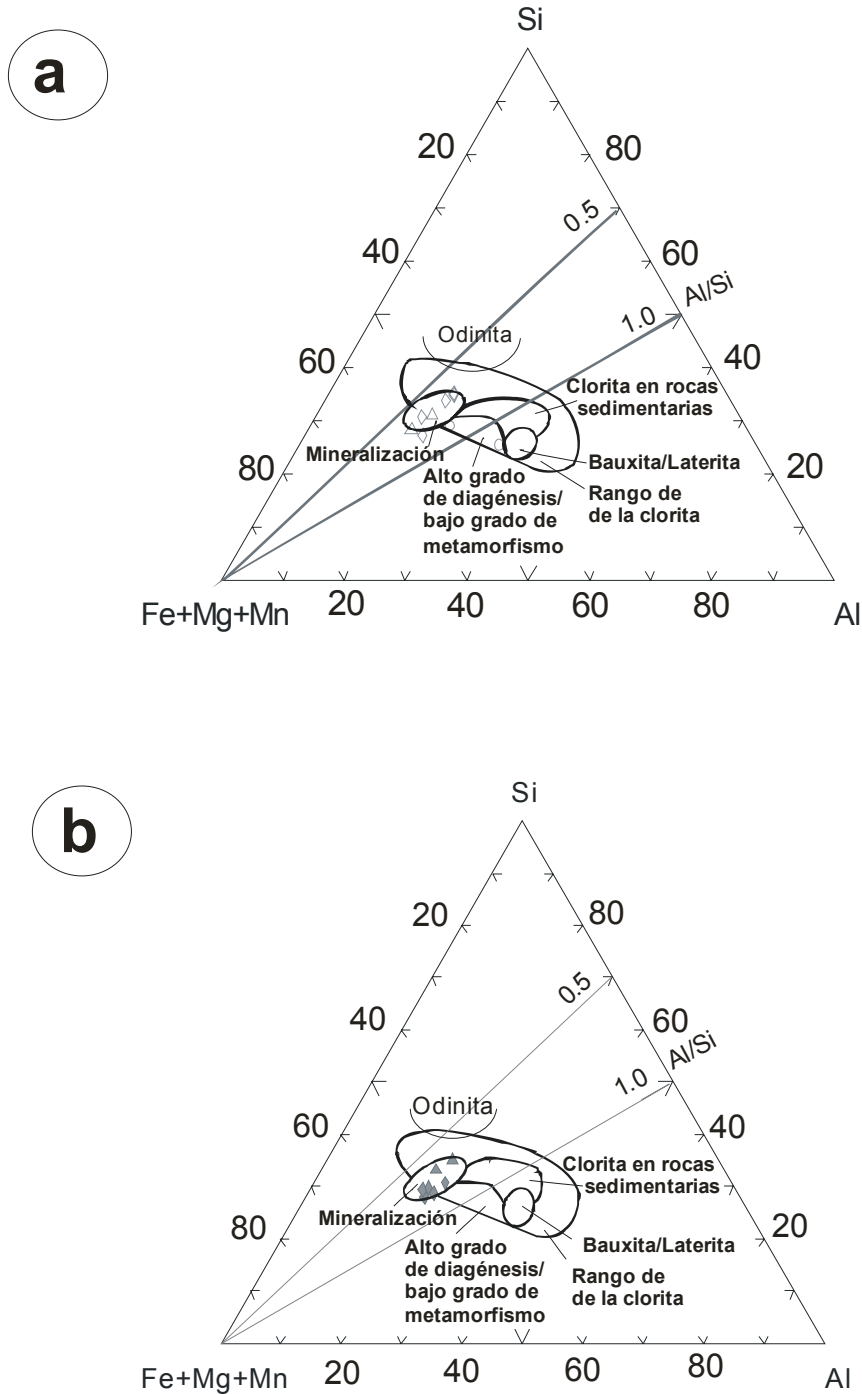
Los diagramas triangulares de las Figuras 48 y 49 muestran las variaciones en la composición química de la berthierina y la chamosita. A través de los análisis multielemental por EPMA, se calculó la relación catiónica por unidad de fórmula para la construcción de los diagramas: (Fe+Mg+Mn)–Si–Al y Mg–Fe–Al.

Los diagramas de la Figura 48a, b muestran la relación (Fe + Mg + Mn) – Si–Al de la berthierina y la chamosita. Esta información mostró la estrecha relación de la magnetita con la chamosita y la berthierina. La mayoría de las muestras de chamosita y berthierina quedan dentro de la zona mineralizada (Figura 48a, b). La chamosita marca el inicio del hidrotermalismo con el reemplazamiento de la roca huésped a través de fracturas (Figura 48b). Este evento favoreció la circulación de soluciones hidrotermales a través de espacios abiertos (vetas) en la roca huésped, que se precipitaron en forma de calcita, apatita y posteriormente magnetita y sulfuros. Las vetas cortaron a la roca huésped en varias direcciones, dando lugar a una brecha mineralizada tipo “stockwork”. El diagrama triangular de la Figura 49b muestra la ubicación de la mayoría de las muestras de chamosita en la zona pre-mineral, corroborando su depositación al inicio de la etapa hidrotermal, antes de la depositación de magnetita, calcita, apatito y sulfuros en vetas.

El diagrama triangular de la Figura 49a ubica a la berthierina en un ambiente marino. La depositación de berthierina es posterior a la depositación de la chamosita y ocurre en el fondo de la cuenca marina, cuando chimeneas hidrotermales descargan soluciones ricas en Hierro (magnetita) que se precipitan en el fondo marino formando exhalitas de magnetita de grano ultrafino, también asociada a procesos diagenéticos, que se producen durante la compactación de la pila sedimentaria (exhalitas). Las soluciones hidrotermales también debieron contener cierta cantidad de sílice y magnesio, que al combinarse y reaccionar con la arcilla del fondo marino, precipitan por diagénesis en forma de berthierina. El proceso hidrotermal-diagenético, se lleva a cabo a través de varias etapas, empieza con el ascenso de fluidos hidrotermales a lo largo de fallas activas y su descarga, como manantiales calientes, produciendo precipitación química y

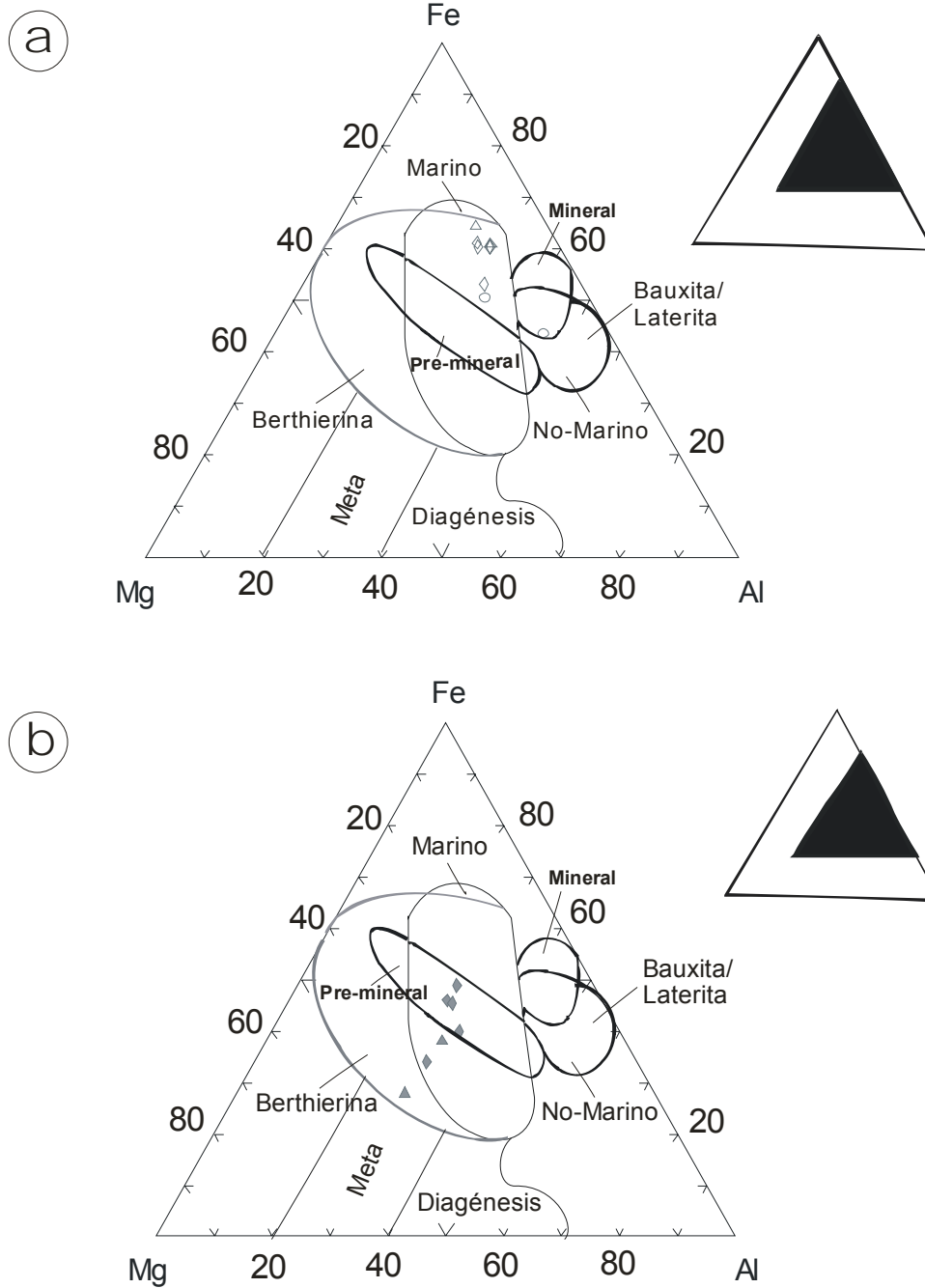
reemplazamiento en la interfase sedimento-agua de mar, donde procesos diagenéticos también jugaron un papel importante durante la génesis mineral.

Las muestras de berthierina con un alto valor catiónico tetrahedral  $^{IV}Al$  (berthierina recristalizada) quedaron ubicadas en la zona de alto grado de diagénesis. Este hecho mostró que existieron diferentes periodos de diagénesis que afectaron a la berthierina. La diagénesis en sus diferentes etapas favoreció la formación de berthierina amorfa.



**Figura 48.** Diagrama triangular  $R^{+2}$ -Al-Si (Velde, 1985; Damyanov y Vassileva, 2001). **a)** La composición de la berthierina intergranular y la textura en bandas coloformes y rellenando espacios abiertos ( $\diamond\Delta$ ) se encuentran en la zona mineralizada. La berthierina recristalizada ( $\circ$ ) se localiza en la zona de alto grado de diagénesis. **b)** La composición de la chamosita laminar con vetas de berthierina ( $\blacklozenge\blacktriangle$ ) se localiza también en la zona mineralizada.





**Figura 49.** Diagrama triangular de Al-Mg-Fe (Velde, 1985; Damyanov y Vassileva, 2001). **a)** La berthierina ( $\diamond\Delta\circ$ ) en sus diferentes ocurrencias se ubican en la zona marina, una parte de la berthierina recristalizada, también está en la zona mineralizada. **b)** Chamosita laminar ( $\blacklozenge$ ) reemplaza a la roca huésped en el área de “stockwork”, en el diagrama se ubica en la zona pre-mineral. La chamosita con vetas de berthierina ( $\blacktriangle$ ) está en la zona de la berthierina, lo que muestra la tendencia de composición de la chamosita reemplazada por berthierina.

La textura intergranular berthierina-magnetita sugiere un periodo contemporáneo de formación de ambos minerales (Figura 50). La forma redonda de los granos (agregados granulares) demuestra que existió removilización de la magnetita a través de la berthierina, también motivada por los diferentes periodos de diagénesis y removilización por las corrientes de fondo.

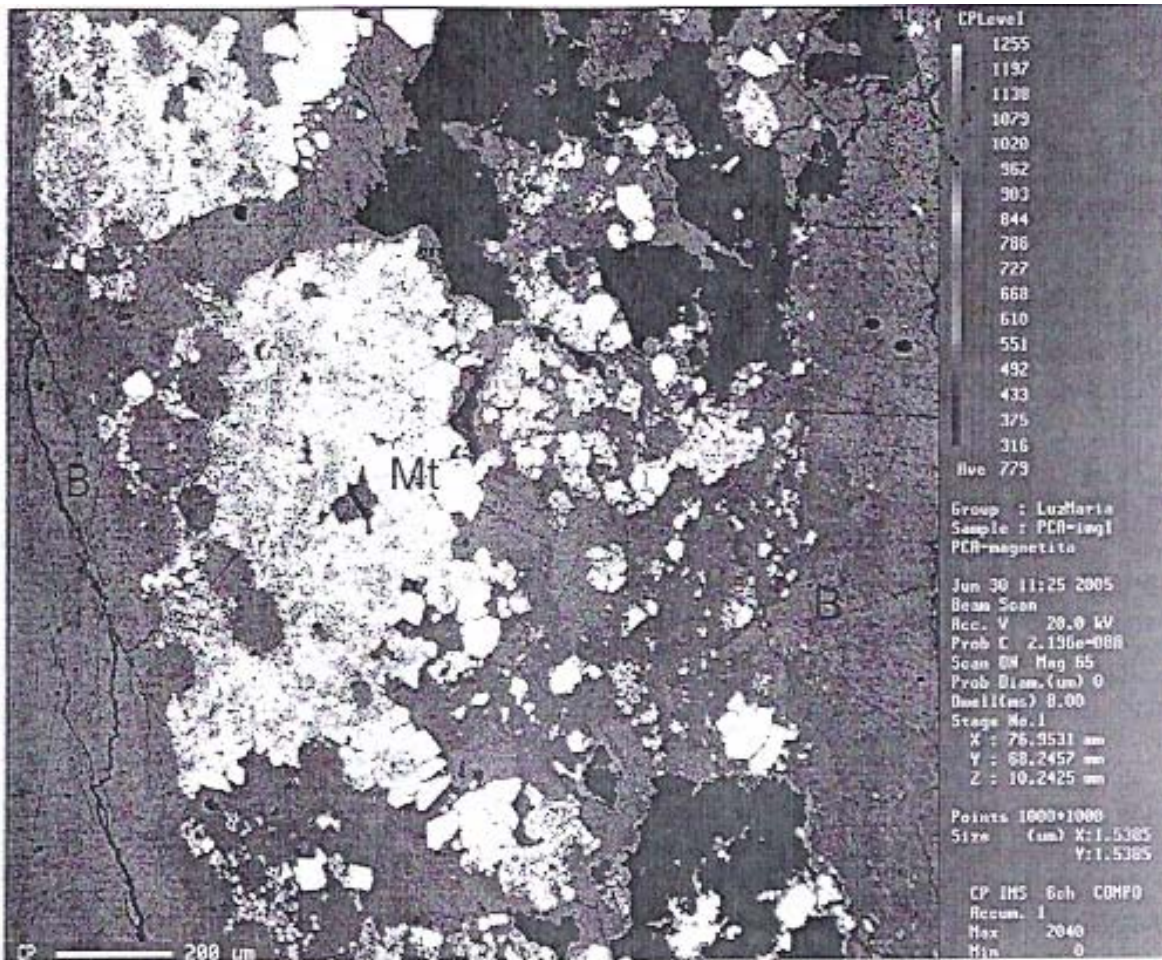
En el fondo marino debió existir un ambiente reductor provocado por la descomposición de materia orgánica, con un Eh bajo y un pH cercano o mayor a 7, donde la actividad bacteriana tuvo gran importancia.

La existencia de bandas coloformes de berthierina cortando a la masa intergranular magnetita-berthierina, indican un último periodo de hidrotermalismo, donde la berthierina coloforme rellena espacios abiertos en la magnetita, sulfuros, calcita y apatito.

La berthierina se ubica en la zona marina, coincidiendo con un proceso de formación sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX). Chimeneas marinas descargaron soluciones hidrotermales ricas en Fe en un fondo marino arcilloso con una profundidad relativamente somera, provocando la precipitación simultánea de berthierina y la nucleación de magnetita a tamaño nanométrico. La berthierina en bandas coloformes se depositó posteriormente.

La etapa sedimentaria-hidrotermal esta asociada a etapas sucesivas de precipitación diagenética, las cuales ocurren durante y después de la precipitación de la magnetita. Este proceso hidrotermal-diagenético facilitó la formación simultánea de berthierina microcristalina y amorfa, fuertemente asociada a nanopartículas botroidales de magnetita. Ambos minerales forman una textura intergranular.

La textura botroidal de la magnetita en berthierina, muestra con claridad la textura típica de depositación en un medio sedimentario exhalativo (Figura 50). La fase amorfa de la berthierina se atribuye a un intenso intercambio iónico, donde el Fe sustituye al Mg en las posiciones octahedrales por unidad de fórmula de la berthierina.



**Figura 50.** Imagen obtenida por electrones retrodispersados. Magnetita (Mt) intercrecida intergranularmente con berthierina (B)

El final del hidrotermalismo está indicado por la presencia de berthierina relleno de espacios abiertos y formando bandas coloformales que rodean a la magnetita.

La berthierina también se asocia a siderita y materia orgánica (Rivas-Sánchez et al., 2006). La siderita precipita cuando existen bajas concentraciones de sulfuros de hierro (pirita) y alta acumulación de carbonatos y Fe, con altos ratios  $Fe^{2+}/Ca$ , con un bajo Eh y un pH cercano a 7.

La sedimentación exhalativa hidrotermal berthierina-magnetita es de edad más tardía que la chamosita, se relaciona a la estructura estratiforme más importante comprendida dentro del depósito de Peña Colorada. La información obtenida de los estudios realizados permitieron proponer un modelo genético de formación para el depósito de Peña Colorada.

McDowen y Elders (1980) utilizan los filosilicatos autógenos presentes en depósitos sedimentarios como gradientes térmicos, consideran los análisis multielementales de cloritas autógenas y mencionan que un total octahédrico bajo  $\sim 11.0$  corresponde a una temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a profundidades relativamente someras y una unidad de celda cerrada con el valor teórico de 12 es a una temperatura de  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La chamosita de Peña Colorada tiene un total octahédrico bajo = 11.08 por unidad de fórmula y corresponde a una temperatura de cristalización cercana a los  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La berthierina de Peña Colorada tiene un total octahédrico bajo = 11.19 por lo tanto; se puede considerar la temperatura de formación de la berthierina en  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo a McDowen y Elders (1980).

Dos principales episodios genéticos ocurrieron durante la formación de la berthierina y la chamosita: (1) Chamosita de origen hidrotermal se deposita en espacios abiertos en la roca huésped, hay evidencia de reemplazamiento. (2) Berthierina asociada a fluidos hidrotermales precipita por procesos diagenéticos en el fondo marino.

En los recientes manantiales geotermiales asociados a cuencas marinas, se han observado concentraciones muy altas de Al en relación al agua de mar, esto indica el rol dominante de los filosilicatos de Al, en particular de la berthierina en los depósitos SEDEX (Damyanov and Vassileva, 2001). Esta relación permite que tanto la berthierina como la chamosita sean utilizadas como indicadores de ambientes geológicos. La discriminación de minerales arcillosos y cloritas con una distancia basal de  $14\text{ \AA}$ , tomando también como base su química mineral, ha sido ampliamente desarrollada por varios investigadores, lo que permite emplear una serie de procedimientos eficaces en el estudio de este tipo de minerales.

### 5.1.10. Conclusiones

Existe un comportamiento diferente e inusual en las partículas de magnetita cuando el tamaño de grano se encuentra en la frontera entre un tamaño micrométrico y nanométrico. El tamaño nanométrico afecta las propiedades físicas, químicas y magnéticas de la magnetita, demostrando que el tamaño de grano y la forma de la partícula es un factor fundamental, fuertemente relacionado con el origen y el ambiente de depósito de la magnetita.

El aislamiento de las nanopartículas de magnetita contenidas en un amplio margen dentro de la berthierina, permite comprender el comportamiento físico particular de sus campos magnéticos, donde sus espines están orientados en forma aleatoria y diferente a otras nanoestructuras de magnetita cercanas, provocando que los campos magnéticos de las nanoestructuras de magnetita, no se encuentren uniformemente magnetizados, lo que explicaría su comportamiento superparamagnético.

Los resultados obtenidos por ATD-ATG y  $k-T$ , demuestran que las partículas de magnetita a escala micrométrica sufren una oxidación constante por efecto de la temperatura, al transformarse la magnetita a maghemita entre los 285 a 391 °C, para posteriormente cambiar a hematita a partir de los 650 °C; ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). El punto de Curie de la magnetita ( $T_c = 585$  °C). Las micropartículas de magnetita sobresalen por sus valores bajos en su porcentaje de  $\chi_{FD}$  de < 5 %. Este valor de acuerdo con Dearing et al. (1996), es atribuido a la presencia de granos, formados principalmente por la unión de partículas de magnetita extremadamente finas [ $< 5$  nm (nanopartículas)], dominando la fracción superparamagnética. Este dato corrobora lo obtenido por espectrografía Mössbauer, donde el espectro del concentrado de magnetita muestra al centro un doblete, formado por las moléculas de FeO y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  característico de sustancias superparamagnéticas.

Las nanopartículas de magnetita tienen un comportamiento diferente a los estándares de magnetita conocidos de tamaño micrométrico. Destacan por su gran resistencia al calentamiento y a la oxidación, por lo que no modifican sus propiedades físicas y químicas a altas temperaturas. Los datos obtenidos por

ATD-ATG muestran que las nanopartículas de magnetita se oxidan a partir de los 750 °C, cuando se transforman a maghemita. Su punto de Curie es más elevado ( $T_c \sim 690$  °C). Estos cambios son confirmados por HRTEM y DRX.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita también sobresalen por diferencias marcadas en su susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura, la cual aumenta considerablemente durante el enfriamiento, a una temperatura entre 391 a 366 °C, efecto causado por la magnetita con un tamaño predominante de 2 a 8 nm. El ciclo de histéresis muestra que la coercitividad aumenta con la disminución del tamaño de grano. Este efecto se atribuye a una resistencia de los dominios magnéticos a alinearse bajo el efecto de un campo magnético. El estudio por espectrografía Mössbauer y los parámetros de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia, mostraron un efecto superparamagnético.

La berthierina y la chamosita son componentes importantes en el depósito de hierro de Peña Colorada por su estrecha relación con la magnetita. En virtud de su composición, textura y asociaciones mineralógicas, la chamosita y la berthierina actúan como un registro de las condiciones químicas, físicas y mineralógicas que ocurrieron durante su formación. De esta forma la caracterización mineralógica a detalle y el estudio de la ocurrencia de ambos minerales, proporcionaron la evidencia que permitió distinguir dos periodos de mineralización ocurridos durante la formación del depósito de Peña Colorada, ambos; estrechamente relacionados con la mena principal, como son: 1) Un proceso hidrotermal epigenético con la depositación de chamosita en espacios abiertos en la roca huésped, este evento marco el inicio del hidrotermalismo en el depósito. 2) Un proceso sedimentario exhalativo (SEDEX) que dio lugar a la precipitación de berthierina y nanopartículas de magnetita (nucleación) a través de soluciones hidrotermales y procesos diagenéticos. Este evento ocurre en la etapa final del hidrotermalismo.

La identificación de berthierina y chamosita se realizó siguiendo los métodos estándar y calibración previamente establecidas por Hayes (1970) Carrol (1970) y Brindley (1982) para distinguir diferentes politipos en las cloritas. En la base que las cloritas formadas diagenéticamente en un ambiente marino

(berthierina) producen principalmente polytipos *1b* ( $\beta = 90^\circ$ ), en contraparte con la chamosita polytipo *11b*, atribuida a un origen hidrotermal.

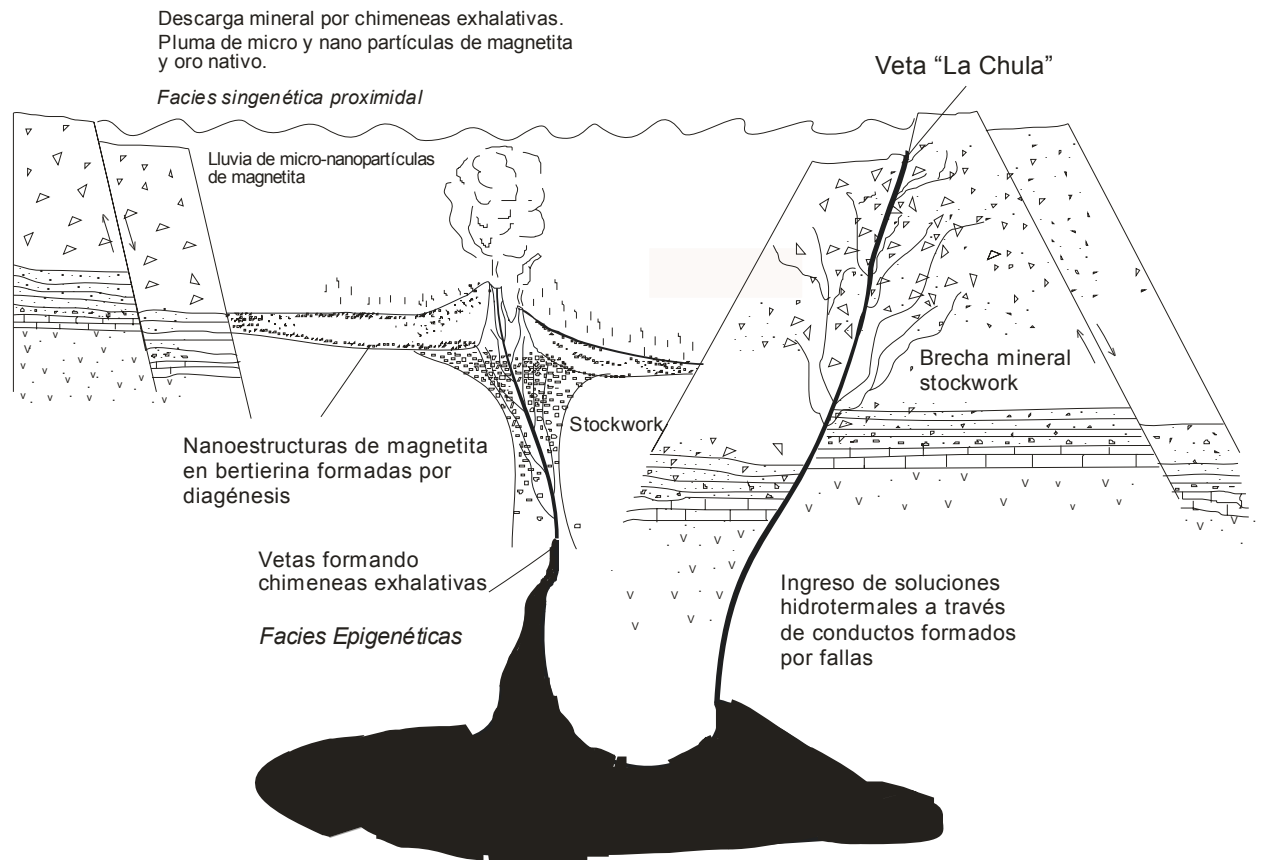
También se consideró la composición química de las celda unidad. La unidad de celda polytipo *1b* es más inestable y presenta un grado bajo de ordenamiento estructural, ocasionado por el tamaño de grano muy fino y amorfo de la berthierina. Este aspecto es característico de las cloritas arcillosas impuras asociadas a un ambiente diagenético y formadas en un fondo marino arcilloso. En contraste con la chamosita *11b* estable y con un buen desarrollo estructural, debido a un tamaño de grano grueso.

#### *5.1.10.a. Chamosita y berthierina como indicadores genéticos*

La primera evidencia de un efecto hidrotermal epigenético en el depósito de Peña Colorada está evidenciado por la presencia de chamosita *11b*, la cual reemplaza a la roca huésped (hornfels feldespático) a través de fracturas y rellena espacios abiertos en la misma, este evento ocurre al final del Cretácico. En este periodo y a principios del Terciario una intensa actividad tectónica, provoca la activación de fallas y un intenso fracturamiento en la roca huésped, dando lugar a una *brecha mineralizada tipo "stockwork"*. Este evento facilita la depositación hidrotermal de cuarzo, calcita, apatito, magnetita masiva y finalmente sulfuros.

En el fondo arcilloso de la cuenca marina la actividad hidrotermal se intensifica por la descarga de soluciones hidrotermales a través de chimeneas. La precipitación hidrotermal de berthierina amorfa y microcristalina, durante y después de la depositación de magnetita, se favorece por procesos diagenéticos y la progresiva reducción del medio marino debido a la acción bacteriana. La precipitación de berthierina y nanoesférulas de magnetita (nucleación) a expensas de la berthierina por procesos hidrotermales y diagenéticos, dan lugar a un depósito sedimentario exhalativo (SEDEX). Este evento marca el fin del hidrotermalismo ocurrido posiblemente a principios del Terciario (Figura 51).





**Figura 51.** Modelo genético del tipo sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX) propuesto para el depósito de Peña Colorada, México.



## 5.2. Las Truchas, México

### 5.2.1. Tipo de muestras

Se estudiaron por microscopia de polarización (MO) 10 muestras correspondientes a ocho sitios (tabla 10). Los estudios por microsonda electrónica de barrido se realizaron en tres muestras específicas.

**Tabla 10.** Identificación de las muestras, sitio y localización.

<b>MUESTRA</b>	<b>SITIO</b>	<b>LOCALIZACIÓN</b>
V 16	2	El Venadito
A 2	8	El Tubo
A 4	8	El Tubo
A 7	9	Acalpican
A 9	9	Acalpican
F 13	14	Ferrotepec
T 5	16	El Tubo
EV 2	17	El Venado
EV 7	18	El Venado
C 3	19	Campamento

### 5.2.2. Caracterización mineralógica y petrológica

#### 5.2.2.a. Rocas huésped

##### **Skarn de granate**

Esta representado por un mosaico granoblástico formado por granate, magnetita, augita, calcita y feldespato. Sulfuros y minerales de alteración acompañan a la roca, ambos rellenan espacios abiertos y fracturas. Los minerales de alteración son principalmente actinolita, tremolita, vesuvianita, espidota y

cuarzo (Figuras 52 a 56). A continuación se describen los minerales formadores de la roca.

*Granate.*- El granate principal es grosularita y en menor proporción piropo, almandita y andradita, se encuentran en la roca huésped en una proporción que varía de 24 a 53 %. La grosularita tiene una forma granular y los granos individuales miden de 30 a 55  $\mu\text{m}$ , este mineral está fuertemente fracturado y alterado a vesuvianita a través de sus bordes. El piropo y almandino rodean a los granos de magnetita, este margen tiene un espesor hasta de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 52, 53 y 55).

*Augita.*- Se encuentra en una proporción promedio del 12 %, tiene una forma granular, generalmente se encuentra en contacto con grosularita, calcita y magnetita. Los granos de augita miden de 22 a 68  $\mu\text{m}$  y presenta varios huecos que son ocupados por actinolita (Figura 54).

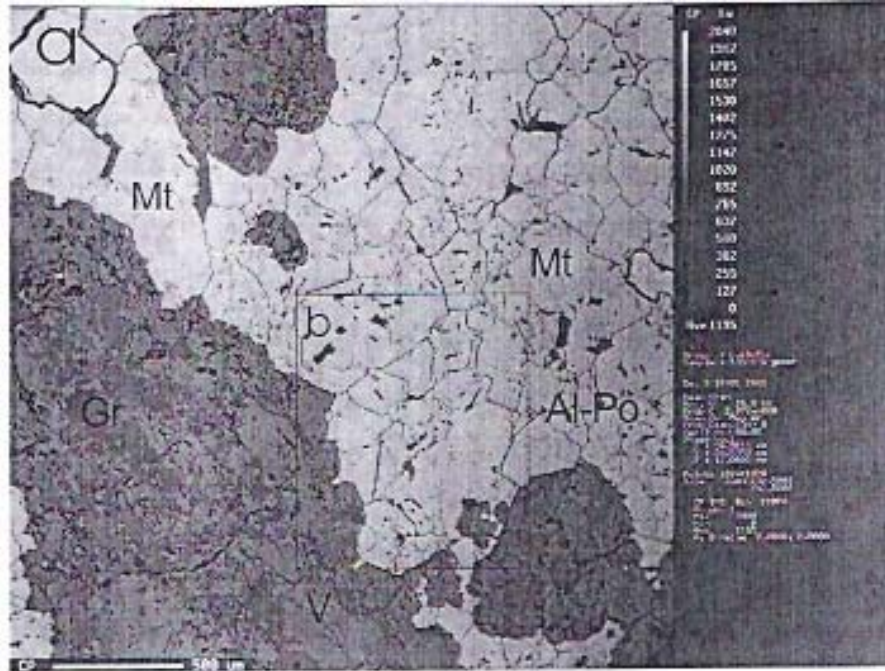
*Calcita.*- Esta en baja proporción (6%) se encuentran en forma de cristales granulares en contacto con la grosularita, diópsido y magnetita.

*Feldespatos.*- Es un mineral escaso (aproximadamente 2 %) se observa en forma aislada en la roca, esta parcial y fuertemente alterado a minerales arcillosos.

*Minerales de alteración.*- El principal mineral de alteración es la actinolita fuertemente asociada a tremolita y epidota, se encuentran en una proporción del 5 al 32 % según el grado de alteración de la roca. En menor proporción se observa cuarzo (5%). Estos minerales se identificaron cubriendo espacios abiertos y rodeando a grosularita, diópsida y magnetita (Figuras 54 y 55).

*Minerales opacos.*- corresponden principalmente a la mineralización de hierro y sulfuros y se encuentran rellenando fractura e intersticios en el skarn. Corresponden a: magnetita, maghemita, hematita, goethita, pirita y calcopirita, se describen a detalle en el inciso b (Figuras 54 a 56). Parte de la hematita es de la variedad especularita.

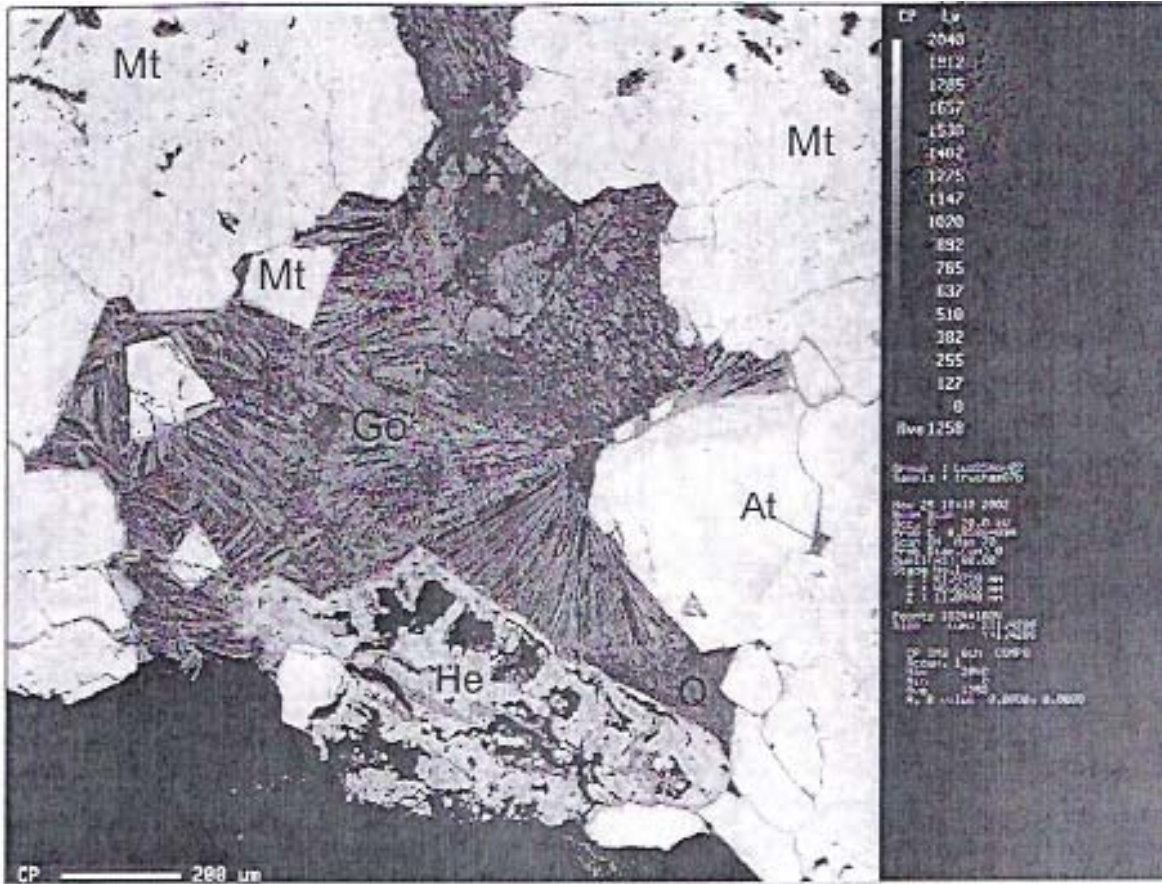
*Origen.*- Metamorfismo de contacto, clase química magnesiánica y facies corneana- piroxenita.



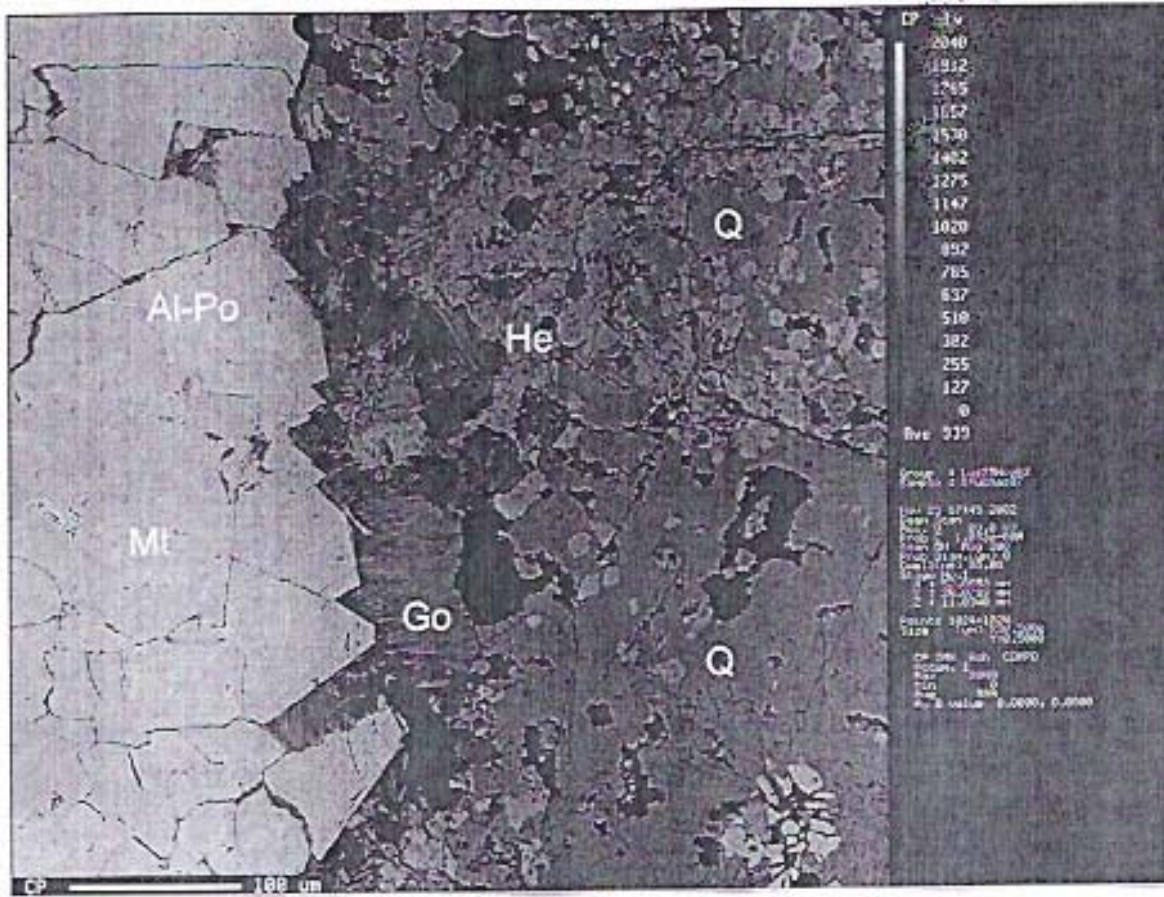
**Figura 52.** Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas por EPMA de la muestra A4. Ambas imágenes corresponden al mismo campo adquiridas a menor y mayor amplificación (a y b respectivamente). Mosaico granoblástico poligonal formado por granos de magnetita (Mt), grosularita (Gr), almandita (Al) y piropo (Po) relleno de espacios abiertos entre los cristales de magnetita. Los minerales del grupo del granate están alterándose a vesuvianita (V).







**Figura 54.** Imagen obtenida por EPMA de la muestra A7. Granos de magnetita (Mt) formando un mosaico granoblástico, asociado a augita (At). Los bordes de la magnetita son restos y curvos con un margen de color gris identificado como granate, de las variedades almandino-piropo. Cuando existen espacios abiertos la magnetita crece y cristaliza en forma octahédrica y su superficie queda más expuesta a la oxidación, provocando la formación de pseudomorfos de hematita (He), con una textura esquelética que facilita su alteración a goethita (Go), que adquiere una forma acicular radiada. Los espacios libres entre las agujas de la goethita son ocupados por cuarzo (Q).



**Figura 55.** Imagen por EPMA de la muestra A 7/9. Mosaico granoblástico formado por granos de magnetita (Mt) con bordes rectos y curvos, rodeados por un margen de color gris identificado como granate de las variedades almandino (Al) y piropo (Po), estos minerales también están incluidos en la magnetita. En el extremo derecho de la imagen se observa cuarzo (Q) granular, con remanentes de goethita (Go) radiada y hematita (He) granular relleno de espacios abiertos en el cuarzo.





**Figura 56.** Imagen por EPMA de la muestra A7. Mosaico granoblástico formado por granos de magnetita (Mt) asociada a augita (At). La magnetita se observa fuertemente fracturada y a través de las fracturas se altera a maghemita (Mg) y hematita (He). Goethita rellena espacios abiertos en el mosaico de magnetita. Vetas de hematita cortan a la muestra en varias direcciones. Cuarzo (Q) criptocristalino a microcristalino ocupa espacios abiertos entre la estructura esquelética de la goethita (Go).

### ***Corneana Feldespática (Hornfels feldespático)***

Se encuentra formado principalmente por plagioclasas sódicas y se encuentra actinolizado y epidotizado. Las plagioclasas se alteran a minerales arcillosos y están fuertemente silicificadas a través de delgadas vetillas. Fracturas en la roca están también ocupadas por magnetita masiva.

#### ***5.2.2.b. Mineralógica de la mena de hierro***

##### ***Óxidos de Fe***

***Magnetita.***- Es el principal mineral de mena, se encuentra en una proporción estimada del 2 al 82 % en las muestras de mena, la diferencia extrema en su contenido se debe a su grado de oxidación, en muestras más sanas aumentara el contenido de magnetita, contrario a las muestras más alteradas donde disminuye la magnetita y aumenta la hematita. En las muestras de mena de Fe la magnetita forma una textura masiva con abundantes fracturas y huecos. A través de los cuales es reemplazada por maghemita y hematita. La maghemita es la primera en aparecer y crece de los bordes hacia el centro de la magnetita, posteriormente aparece hematita en una proporción importante, esta reemplaza a la magnetita a través de sus líneas de crucero, formando una textura lamelar tipo "trellis". En menor proporción aparece goethita por reemplazamiento de hematita.

La magnetita asociada al skarn de granate se presenta en forma granular. Formando un mosaico granoblástico poligonal de magnetita con bordes rectos y curvos, unidos en grupos de tres formando ángulos de 120°, en los bordes de los variedades almandino y piropo. En contacto con el mosaico granular de magnetita esta también granate granular de la variedad grosularita fuertemente alterada a vesuvianita, así como augita y ortoclasa.



*Maghemita*.- Se encuentra en una proporción menor al 11 %. Forma un halo de alteración alrededor de la magnetita, con un margen de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . También altera a la magnetita a través de fracturas generalmente de forma cóncava. La maghemita y magnetita son alteradas a la vez por hematita, ya que esta última sigue las áreas de alteración abarcadas por la maghemita (Figura 57 b – d).

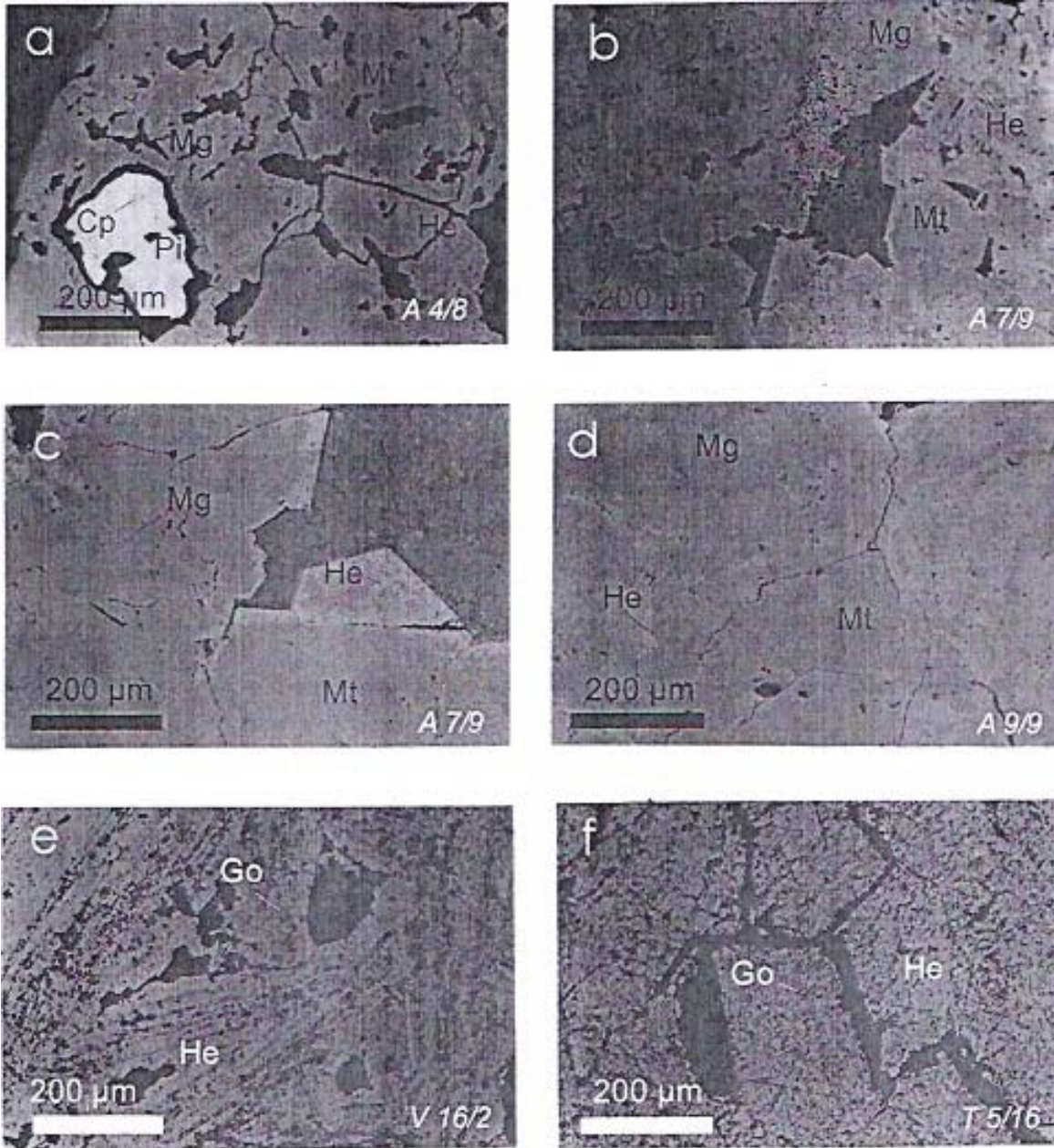
*Hematita*.- Se forma por alteración de la magnetita y maghemita. Se encuentra en una proporción que varía de 5 a 80 %, esta proporción de alteración está en función del grado de alteración de la mena de Fe (Figura 57 a - f). Cuando la hematita reemplaza a la magnetita masiva y maghemita, lo hace totalmente, quedando un pseudomorfo masivo de hematita. A su vez este pseudomorfo de hematita es reemplazado por goethita a través de espacios abiertos. Otra forma textural en que se presenta la hematita es lamelar del tipo “trellis”, esta ocurre cuando la hematita reemplaza a la magnetita a través de sus líneas de cruce.

*Goethita*.- Es un mineral que se encuentra en baja proporción del 2 al 10 %, se forma por alteración de hematita, se localiza muy asociada al cuarzo, rellena ambos espacios abiertos en la hematita. En estos huecos la goethita crece en forma de cristales aciculares que recubren la cavidad, cuando no existen espacios disponibles la goethita se desarrolla en forma masiva (Figura 57 e - f).

### **Sulfuros**

*Pirita*.- Se encuentra en un contenido menor al 5 % rellena espacios abiertos y rodea a la magnetita, tiene una forma granular masiva llegando a medir de 3 a 25 mm. Cuando ocurre el proceso de oxidación y la magnetita se ha transformado a hematita, la pirita se observa como reliquias dentro de la hematita. La pirita tiene huecos de  $< 2 \mu\text{m}$  que son ocupados por calcopirita, marmatita y pirrotita.

*Calcopirita, marmatita y pirrotita*.- Estos sulfuros generalmente ocupan espacios abiertos en la pirita, estos espacios miden  $< 2 \mu\text{m}$  y se encuentran en escasa proporción ( $< 2\%$ ) (Figura 57 a).



**Figura 57.** Imágenes obtenidas por MO con luz reflejada: **a)** Magnetita masiva (Mt) alterada a maghemita (Mg) y está a su vez a hematita (He). Pirita (Pi) con huecos rellenos por calcopirita (Cp), ambas ocupando espacios en la magnetita. **b)** Maghemita reemplazando magnetita a través de fracturas. A su vez la hematita sigue las líneas de cruce de la magnetita. **c)** Magnetita masiva reemplazada por hematita a través de sus bordes y maghemita rellena fracturas en la magnetita. **d)** Magnetita masiva fuertemente reemplazada por maghemita y hematita. **e)** Hematita masiva y afieltrada es reemplazada por goethita (Go). Seudomorfos de hematita (He) formados a expensas de magnetita parcialmente reemplazados por goethita.

### **5.2.3. Química mineral**

La química mineral de los óxidos de fierro que constituyen la mena fue realizada por microsonda electrónica de barrido con análisis multielemental (EPMA). Para tal fin se seleccionaron por MO campos microscópicos, en la mena mineralizada y skarn de granate.

Se obtuvieron los análisis cuantitativos de los óxidos que constituyen la magnetita, hematita y goethita, principales componentes de la mena de Fe. La química mineral de estos minerales no detecta en la mayoría de los casos trazas de Ti, Cr, V, Ni, Mn y Co. Sin embargo también se reportan tierras raras como: La, Ce, Nd, Dy.

Con los óxidos analizados se calculó el número de iones en la formula estructural de los principales minerales de fierro presentes en la mena, como: magnetita, hematita y goethita (Tabla 11, 12, 13 y 14).

**Tabla 11.** Análisis químico y número de iones en la formula estructural de hematita.

<i>Óxidos</i>	<b>TRH-A 4/8 - 1</b>	<b>TRH-A 4/8 - 2</b>	<b>TRH-A 4/8 - 3</b>	<b>TRH-A 7/9 - 4</b>	<b>TRH-A 7/9 - 5</b>	<b>TRH-A 7/9 - 6</b>	<b>TRH-A 7/9 - 7</b>
	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.707	65.816	65.898	67.374	66.532	65.569	65.257
FeO	30.418	29.570	29.606	30.269	29.891	29.459	29.318
TiO <sub>2</sub>	---	---	0.309	0.384	---	0.454	0.997
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0.145	0.129	0.147	---	0.209	---
MnO	0.304	---	0.316	---	0.337	0.689	0.385
NiO	---	---	1.011	0.236	0.320	---	0.476
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.182	0.306	---	---	0.226
CoO	---	---	---	---	0.452	---	---
SiO <sub>2</sub>	0.851	1.974	0.601	0.266	1.489	0.984	0.858
MgO	---	0.597	---	---	0.171	1.797	0.306
CaO	---	0.260	0.251	0.362	0.216	0.837	0.331
Na <sub>2</sub> O	---	1.073	0.721	---	---	---	---
K <sub>2</sub> O	---	0.227	---	0.152	---	---	---
Σ	99.280	99.662	99.024	99.496	99.408	99.998	98.154

Fe <sup>+3</sup>	15.898	14.998	15.223	15.517	15.276	14.964	15.221
Fe <sup>+2</sup>	7.939	7.488	7.602	7.748	7.627	7.471	7.599
Ti	---	---	0.072	0.088	---	0.104	0.233
V	---	0.015	0.033	0.033	---	0.011	---
Mn	0.081	---	0.083	0.000	0.086	0.177	0.101
Ni	---	---	0.249	0.059	0.079	---	0.119
Cr	---	---	0.044	0.074	---	---	0.012
Co	---	---	---	---	0.110	---	---
Si	0.067	0.969	0.185	0.081	0.455	0.299	0.266
Mg	---	0.269	---	---	0.077	0.813	0.142
Ca	---	0.084	0.830	0.119	0.072	0.271	0.110
Na	---	0.629	0.428	---	---	---	---
K	---	0.087	---	0.059	---	---	---
Σ	23.985	24.539	24.749	23.778	23.782	24.110	23.803

<b>Óxidos</b>	<b>TRH-A 7/9 - 1</b>	<b>TRH-A 7/9 - 2</b>	<b>TRH-A 7/9 - 3</b>	<b>TRH-A 7/9 - 4</b>	<b>TRH-A 7/9-5</b>	<b>TRH-A 7/9 - 6</b>	<b>TRH-A 7/9 - 7</b>
	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.196	97.519	98.165	89.737	94.388	92.271	91.277
TiO <sub>2</sub>	0.129	---	0.097	0.681	---	---	---
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.024	0.385	---	---	---	0.390	0.408
MnO	---	---	---	---	0.786	0.389	---
NiO	---	---	---	0.637	---	0.160	0.212
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.061	---	0.758	0.446	---	---	0.242
CoO	---	---	0.342	---	---	1.075	---
SiO <sub>2</sub>	1.044	1.007	---	6.255	1.614	3.343	0.686
MgO	---	0.391	0.638	---	0.981	---	0.297
CaO	---	0.123	0.342	0.564	0.071	0.193	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	---	1.160	---	2.033	5.686
Σ	99.454	99.425	100.245	99.480	97.840	99.854	98.808

Fe <sup>+3</sup>	1.949	1.933	1.959	1.709	1.898	1.789	1.730
Ti	0.003	---	0.002	0.013	---	---	---
V	0.001	0.019	---	---	---	0.008	0.008
Mn	0.012	---	---	---	0.018	0.009	---
Ni	---	---	---	0.013	---	0.003	0.004
Cr	0.003	---	0.016	0.009	---	---	0.005
Co	---	---	---	---	---	0.022	---
Si	0.028	0.026	---	0.158	0.043	0.086	0.143
Mg	---	0.015	0.025	---	0.047	---	0.011
Ca	---	0.004	0.010	0.015	0.002	0.005	---
Al	---	---	---	0.035	---	0.062	0.056
Σ	1.996	1.997	2.012	1.952	2.008	1.984	1.957

**Tabla 12.** Análisis químico y número de iones en la fórmula estructural de hematita y goethita.

<i>Óxidos</i>	TRH-A 7/9 - 8	TRH-A 7/9 - 9	TRH-A 7/9 - 10	TRH-A 7/9 - 11	TRH-A 7/9 - 1	TRH-A 7/9 - 2	TRH-A 7/9 - 3
	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Hematita</i>	<i>Goethita</i>	<i>Goethita</i>	<i>Goethita</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87.207	94.569	95.489	94.045	---	---	---
FeO	---	---	---	---	77.870	71.220	57.120
TiO <sub>2</sub>	---	0.513	0.214	---	---	---	0.315
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.299	---	---	---	0.383
MnO	0.447	0.543	0.027	0.549	---	---	---
NiO	---	---	---	0.125	0.340	---	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.481	---	---	0.185	0.260
CoO	0.751	1.590	---	---	---	---	---
SiO <sub>2</sub>	8.556	1.166	1.791	1.296	3.021	6.444	11.054
MgO	1.466	0.102	0.274	---	0.120	---	0.350
CaO	0.261	1.063	0.132	0.287	---	---	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.810	0.455	0.315	0.010	---	---	---
OH	---	---	---	---	18.640	17.050	13.680
Σ	99.50	100.00	99.02	96.31	99.99	94.90	83.16

Fe <sup>+3</sup>	1.640	1.878	1.895	1.901	---	---	---
Fe <sup>+2</sup>	---	---	---	---	0.947	0.850	0.796
Ti	---	0.010	0.009	---	---	---	0.004
V	---	---	0.006	---	---	---	0.005
Mn	0.014	---	0.001	0.012	---	---	---
Ni	---	0.012	---	0.003	0.004	---	---
Cr	---	---	0.010	---	---	0.002	0.003
Co	0.023	0.034	---	---	---	---	---
Si	0.642	0.031	0.047	0.035	0.044	0.143	0.184
Mg	0.109	0.004	0.011	---	0.003	---	0.009
Ca	0.010	0.030	0.004	0.008	---	---	---
Al	0.005	0.005	0.009	0.001	---	---	---
H	---	---	---	---	0.958	0.860	0.806
Σ	2.443	2.004	1.992	1.960	1.956	1.855	1.807

<i>Óxidos</i>	TRH-A 7/9 - 4	TRH-A 7/9 - 5
	<i>Goethita</i>	<i>Goethita</i>
FeO	77.14	74.350
TiO <sub>2</sub>	---	0.598
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.090	---
MnO	---	---
NiO	---	0.571
SiO <sub>2</sub>	2.989	5.005
MgO	0.201	0.561
CaO	0.428	0.006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.683	1.107
OH	18.47	17.80
Σ	100.00	99.99

Fe <sup>+3</sup>	0.976	0.893
Ti	---	0.007
V	0.001	---
Mn	---	---
Ni	---	0.007
Si	0.011	0.072
Mg	0.005	0.012
Ca	0.007	0.001
Al	0.001	0.007
H	0.988	0.904
Σ	1.988	1.902

La composición química y la fórmula estructural de los principales minerales de ganga asociados a la mena de fierro corresponden a minerales formadores de la roca huésped clasificada como un skarn de granate. El granate es el mineral de ganga mas abundante y representa aproximadamente el 38 % en la roca huésped, en menor proporción se identificó diópsida, cuarzo y ortoclasa.

El conocimiento de la química mineral del granate a través de la técnica EPMA y el estudio de sus características texturales y mineralógicas, permitieron diferenciar y clasificar sus diferentes variedades en la forma de almandino, piropo, grosularita y andradita. Las variedades de granate se están alterando parcialmente a vesuvianita.

El almandino tiene un contenido constante de iones de Si, Al y  $Fe^{+2}$ , destaca por su bajo contenido de iones de Mg y trazas de iones de Ca. En el piropo aumenta significativamente el contenido de iones de Mg, no así en la grosularita-andradita, con una ausencia casi total de iones de Mg y un aumento significativo de iones de Ca. Todas las variedades de granate contienen  $Fe^{+2}$ , sin embargo el  $Fe^{+3}$  solo destaca en las variedades de piropo, grosularita y andradita.

En la tabla 13 se muestran los contenidos de óxidos y número de iones en la formula estructural de las diferentes variedades mineralógicas del granate.

La tabla 14 ilustra la química mineral y el número de iones en la formula estructural de la vesuvianita, augita, cuarzo y ortoclasa. Estos minerales están asociados al granate.

**Tabla 13.** Análisis químico y número de iones en la fórmula estructural de las diferentes variedades de granate y mineral de ganga principal. El número de iones del granate, se calculo en base a 12 oxígenos.

Óxidos --- Iones	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A
	4/8 - 1	4/8 - 2	4/8 - 3	4/8 - 1	4/8 - 2	4/8 - 3	4/8 - 1	7/9 - 6
	Almandita	Almandita	Almandita	Piropo	Piropo	Piropo	Grosularita Andradita	Grosularita Andradita
SiO <sub>2</sub>	49.64	49.83	39.93	40.47	39.30	55.77	36.75	37.06
TiO <sub>2</sub>	0.29	0.41	0.53	0.00	0.08	0.00	0.15	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.50	22.79	16.38	18.83	17.65	7.65	7.69	8.17
FeO	19.87	23.70	37.25	22.42	23.50	20.37	20.45	19.34
MnO	0.26	0.32	0.28	0.56	0.62	0.00	0.48	0.23
MgO	9.30	2.50	3.75	15.55	17.18	13.02	0.00	0.02
CaO	0.28	0.00	0.55	0.28	1.00	1.43	33.16	34.50
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.16	0.85	0.60	1.08	0.00	0.27
K <sub>2</sub> O	0.36	0.00	0.00	0.34	0.06	0.06	0.00	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.41	0.00	0.77	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	99.96	99.05	99.99	99.94	99.99	99.38	98.68	99.59

Si	3.515	3.458	3.212	3.056	2.959	4.065	3.008	3.760
Al <sub>IV</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000
Al <sub>VI</sub>	1.666	1.961	1.562	1.691	1.551	0.663	0.775	0.730
Ti	0.015	0.021	0.032	0.000	0.004	0.000	0.009	0.000
Cr	0.003	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Fe <sup>+3</sup>	0.000	0.000	0.148	0.222	0.389	0.230	1.027	0.508
Fe <sup>+2</sup>	1.452	1.966	2.358	1.194	1.091	1.012	0.372	1.016
Mn	0.016	0.019	0.019	0.036	0.039	0.000	0.033	0.002
Mg	0.982	0.259	0.450	1.750	1.928	1.415	0.000	0.954
Ni	0.023	0.000	0.050	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.021	0.000	0.047	0.023	0.081	0.112	2.994	0.852
Σ	7.693	7.684	7.903	8.011	8.084	7.498	8.218	7.823

Almandino	58.34	87.62	78.26	28.68	15.70	0.00	0.00	0.00
Andradita	0.00	0.00	0.41	0.91	3.33	10.20	58.07	56.38
Grosularita	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40.68	42.95
Piropo	40.16	11.54	18.94	69.01	79.35	8.98	0.00	0.09
Espesartita	0.64	0.84	0.81	1.41	1.62	0.00	1.24	0.58
Uvarovita	0.16	0.00	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



**Tabla 14.** Análisis químico y número de iones en la fórmula estructural de la augita, feldespatos y cuarzo, minerales de ganga. El número de iones de estos minerales se calculo en base a: 6, 32 y 2 oxígenos, respectivamente.

Óxidos --- Iones	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A	TRH-A
	4/8 - 1	4/8 - 2	7/9 - 3	7/9 - 4	4/8 - 2	4/8 - 3	4/8 - 1	4/8 - 1
	Augita	Augita	Augita	Augita	Feldespatos	Feldespatos	Cuarzo	Cuarzo
SiO <sub>2</sub>	51.035	54.996	53.605	58.207	67.840	64.805	72.450	95.409
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.552	7.103	1.278	0.820	19.650	15.892	0.000	1.201
Na <sub>2</sub> O	0.866	0.000	0.000	0.000	11.070	0.810	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	0.414	0.000	0.000	0.000	0.290	17.766	0.000	0.000
TiO <sub>2</sub>	0.020	0.232	0.267	0.000	0.000	0.000	1.118	0.297
FeO	18.994	20.721	16.281	17.511	0.020	0.222	14.386	0.830
MnO	0.036	0.000	1.907	1.037	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	10.948	11.980	11.465	10.980	0.040	0.000	0.000	0.325
CaO	11.796	4.796	12.933	10.243	0.000	0.000	0.000	0.712
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.115	0.098	0.000	0.000	0.000	0.189	0.834	0.303
NiO	0.229	0.000	0.000	0.293	0.000	0.036	0.551	0.490
Σ	99.00	99.93	97.74	99.09	98.91	99.72	89.34	99.57

Si	1.870	1.918	1.975	2.075	11.966	12.180	0.905	0.973
Al <sub>IV</sub>	0.125	0.082	0.025	0.075	---	---	---	---
Al <sub>VI</sub>	0.082	0.226	0.033	0.039	---	---	---	---
Al	0.207	0.308	0.058	0.114	4.085	3.521	0.000	0.014
Na	0.165	0.000	0.000	0.000	3.786	0.295	0.000	0.000
K	0.083	0.000	0.000	0.000	0.065	4.259	0.000	0.000
Ti	0.001	0.006	0.007	0.000	0.000	0.000	0.011	0.002
Fe <sup>+3</sup>	0.584	0.604	0.502	0.522	0.003	0.035	0.150	0.007
Fe <sup>+2</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.600	0.623	0.630	0.584	0.011	0.000	0.000	0.005
Ca	0.464	0.179	0.511	0.391	0.000	0.000	0.000	0.008
Cr	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.028	0.008	0.002
Ni	0.007	0.000	0.000	0.008	0.000	0.005	0.006	0.004
Σ	3.737	3.641	3.683	3.725	19.916	20.323	1.080	1.015

#### 5.2.4. Propiedades magnéticas

Los estudios de propiedades magnéticas en la magnetita-hematita consistieron en obtener la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD}$ ) y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

##### 5.2.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en porciento ( $\chi_{FD\%}$ )

La tabla 15 muestra los valores de porcentaje de los parámetros de frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ ) de la magnetita-hematita-goethita. Se observa que estos valores están cercanos a cero, lo que demuestra que los granos tienen un tamaño grueso y están formados por granos con estado magnético de multidomios (MD).

**Tabla No. 15.** Resultados de medición de susceptibilidad magnética en baja y alta frecuencia en granos de magnetita a escala micrométrica.

Distrito	Tamaño de grano en $\mu\text{m}$	$\chi_{LF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{HF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$X_{FD\%}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$
C3	5 - 30	31.17	31.07	0.10	0.32
A7	20 - 200	14.32	14.31	0.01	0.07
T5	10 - 700	1.67	1.67	0.00	0.00
EV2	25 - 850	0.98	0.98	0.00	0.00

Los valores de  $X_{FD\%}$  cercanos a 0 indican un predominio de partículas de magnetita con estado magnético de dominio múltiple.

##### 5.2.4.b. Adquisición de curvas de susceptibilidad magnética en función de temperatura.

Con el fin de conocer las diferentes fases de transformación de la magnetita en función de la temperatura, se obtuvieron curvas de susceptibilidad

magnética en alta temperatura, en muestras conteniendo partículas de magnetita de tamaño micrométrico (10 a 850  $\mu\text{m}$ ).

En la figura 58 se muestran los espectros de susceptibilidad magnética en función de la temperatura ( $k-T$ ) de muestras seleccionadas que contienen magnetita-hematita-goethita y abundantes sulfuros en diferentes proporciones.

La muestra A4 está constituida por magnetita (48%), maghemita (8%), hematita (9%), goethita (5%) y sulfuros (6%). La curva de calentamiento en la gráfica de  $k-T$ , inicia con una trayectoria recta que va aumentando gradualmente en el rango de temperatura 270 a 410  $^{\circ}\text{C}$ . Esta reacción se debe a la transformación por oxidación de la magnetita a maghemita con la fórmula de transformación  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Lo que corrobora la presencia de magnetita.

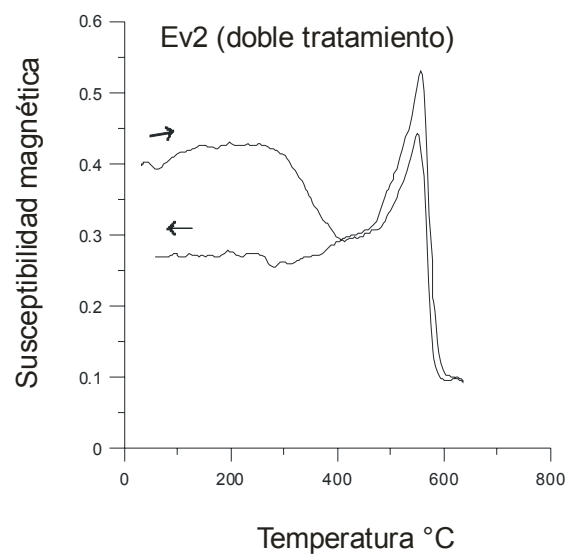
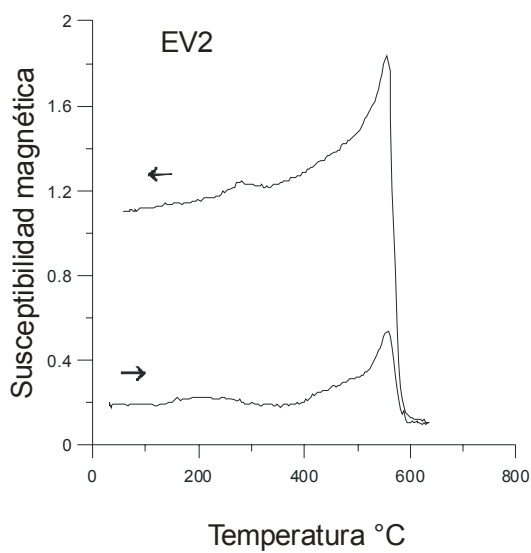
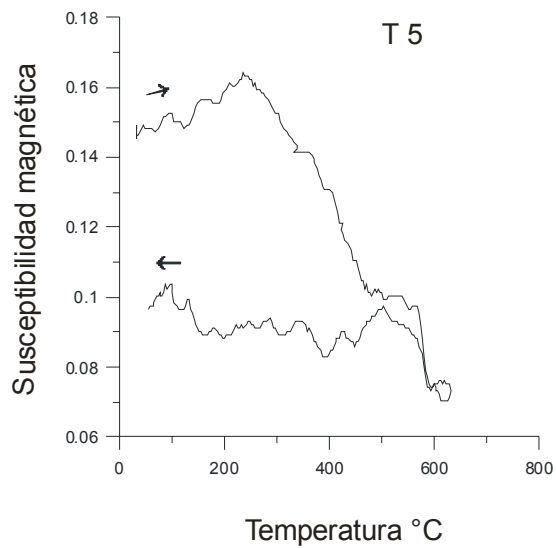
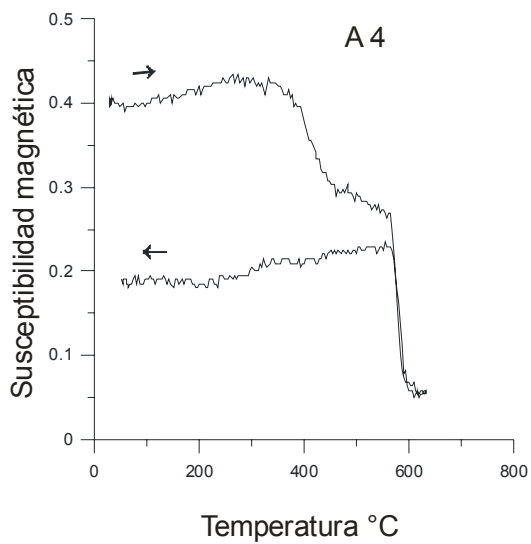
A 450  $^{\circ}\text{C}$  se produce un punto de inflexión en la curva hasta los 570  $^{\circ}\text{C}$ , indicando la presencia de maghemita originada en el depósito. A esta temperatura se produce un descenso abrupto de la curva, con un pico Hopkinson no bien definido, este descenso ocurre a la temperatura de Curie de la magnetita ( $T_c = 585$   $^{\circ}\text{C}$ ). Dunlop and Özdemir, 1990, mencionan que los granos de dominio múltiple (MD) tienen un pico Hopkinson muy apagado, en comparación a los granos de dominio sencillo (SD). Si consideramos que los granos de MD y SD tienen tamaños mayores a 2.0  $\mu\text{m}$  y tamaños entre 0.03 a 0.1  $\mu\text{m}$  respectivamente, podríamos decir que las muestras analizadas por  $K-T$  corresponden a la presencia de granos con estado magnético de dominio múltiple. La curva de enfriamiento inicia a los 650  $^{\circ}\text{C}$ , mostrando un descenso gradual de la susceptibilidad por oxidación de maghemita a hematita. La curva de enfriamiento se mantiene paralela y a cierta altura de la línea base, indicando valores de susceptibilidad magnética, debidos a que los granos de hematita mantienen núcleos de magnetita que no alcanzan a eliminarse durante el calentamiento, por lo tanto la magnetita no completa su ciclo de oxidación. Esto se debe a un tamaño de grano grueso.

La muestra T5 está constituida por hematita (70%), magnetita (2%) y sulfuros (10%). La curva de calentamiento de  $k-T$  aumenta abruptamente en el rango de temperatura 200  $^{\circ}\text{C}$  y 329  $^{\circ}\text{C}$  por la transformación de magnetita a maghemita. Los valores de susceptibilidad magnética son muy bajos por el bajo

contenido de magnetita. El desplome de la curva de calentamiento ocurre a los 570 °C, indicando el punto de Curie de la magnetita. A partir de los 570 °C inicia la transformación de maghemita a hematita ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y el proceso es irreversible.

La curva de enfriamiento inicia en los 650 °C y se mantiene paralela a la línea base, indica la presencia de hematita, una vez que la maghemita se ha oxidado.

La muestra EV2 contiene una gran cantidad de sulfuros y pocos óxidos de Fe. El contenido de los sulfuros es de 58%, corresponden principalmente a pirita y escasas calcopirita y pirrotita. En menor proporción la muestra contiene hematita (25%) y magnetita (2%). La curva de calentamiento  $k$ - $T$  se mantiene casi recta y cercana a la línea base, indicando su baja susceptibilidad magnética a causa de la baja cantidad de mineralogía magnética. La curva de enfriamiento muestra una repentina e importante elevación a partir de los 570 °C, debido principalmente a la transformación de la pirita y pirrotita a magnetita. La gráfica siguiente corresponde a la misma muestra procesada nuevamente por  $k$ - $T$  produciendo una curva casi reversible, demostrando la formación de magnetita.



**Figura 58.** Gráficas de susceptibilidad magnética de muestras seleccionadas del depósito Las Truchas

### **5.2.5. Petrogénesis y metalogénesis**

El muestreo en el Distrito de Las Truchas, México, se efectuó en las localidades llamadas: Santa Clara, El Campamento, El volcán, Valverde, Ferrotepec, El tubo, El Leopardo, Acalpican y El Venado.

La mena principal es magnetita y se presenta en forma masiva en las muestras de mena y de forma granular en las muestras de roca huésped (skarn de granate). En este último caso la magnetita se encuentra formando un mosaico granoblástico poligonal con granate de las variedades grosularita, almandino y piropo, también se asocia a cuarzo, calcita, augita y ortoclasa. La magnetita presenta diferentes grados de oxidación, desde leves hasta drásticos. En los casos leves de alteración, la magnetita es reemplazada a través de fracturas por maghemita y hematita. Al aumentar el grado de alteración, aumenta drásticamente el contenido de hematita y aparece goethita. La hematita reemplaza a la magnetita a través de sus líneas de crucero, formando ambas una textura lamelar tipo “trellis”, en algunas muestras desaparece esta textura y la hematita se presenta como un pseudomorfo formado a expensas de la magnetita, en este caso la hematita contiene abundantes huecos que son ocupados por cristales aciculares de goethita y cuarzo granular.

La magnetita esta asociada a sulfuros (pirita, calcopirita, marmatita y pirrotita) formados por hidrotermalismo tardío.

La química mineral de la magnetita, hematita y goethita en la mayoría de los casos no detecta trazas de Ti, Cr, V, Ni, Mn y Co. Sin embargo se reportan tierras raras como: La, Ce, Nd, Dy.

Las rocas huésped son principalmente skarn de granate y horfels feldespático. El skarn de granate, destaca por sus variedades de granate como grosularita, andradita, almandita y piropo.

La alteración del depósito es principalmente anfibolitización y epidotización, que se caracterizan por la formación de actinolita, tremolita y epidota ocupando espacios abiertos en el skarn y en la mena. Una fuerte silicificación se observa en las muestras de mena muy oxidadas, en este caso pseudomorfos de hematita con estructuras semiesqueléticas presentan huecos rellenos por goethita y cuarzo. La

asociación mineralógica hematita-goethita-cuarzo, provoca en las menas de hierro más oxidadas un grado de dureza mayor, en relación a las muestras más sanas de magnetita generalmente con poco cuarzo.

El granate en la roca huésped (skarn) se encuentra alterado a vesuvianita.

El origen de la mineralización de hierro es de tipo pirometasomático de contacto, la cual ocurre cuando un intrusivo de composición diorítica-granodiorítica intrusiona a calizas de edad Cretácico Temprano (Albiano) y a una secuencia Cretácica volcanosedimentaria, dando lugar a la formación de skarn de granate y hornfels feldespáticos, ambos presentan mineralización de hierro, como magnetita-hematita-goethita, así como una depositación de sulfuros formados durante una fase tardía de hidrotermalismo.

Los sulfuros tienen la siguiente secuencia paragenética de depositación: pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita.

### **5.2.5. Conclusiones**

- a) Los resultados de las propiedades magnéticas de:  $\chi_{FD\%}$  y K-T reportaron granos de magnetita con un estado magnético de multidominio, esta información proporcionó datos valiosos sobre el comportamiento magnético de las muestras y permitió dilucidar sobre la existencia de nanopartículas, descartando la posibilidad de su presencia.
- b) La química mineral de las diferentes variedades de granate identificadas en la roca huésped (skarn), permitió distinguir dos series isomorfas, una serie almandita-piropo y una serie grosularita-andradita, indicando que la primera serie rica en MgO sigue un patrón de sustitución general en la molécula del granate por CaO, para formar grosularita, con incremento del grado de metamorfismo.
- c) Los resultados obtenidos en la caracterización mineralógica y química mineral, permiten diferenciar dos eventos de metamorfismo progresivo en el depósito, el primer evento ocurre por metamorfismo de contacto,

responsable de la formación del skarn de granate de la primera serie isomorfa (almandita-piropo) con mineralización de Fe y el segundo; por metamorfismo hidrotermal, con la formación de grosularita-andradita y depositación de sulfuros.

- d) Las menas de fierro más oxidadas presentan una secuencia paragenética representada por: hematita-goethita-cuarzo. Confiriendo a estas menas una dureza mayor con respecto a las muestras más sanas constituidas de magnetita.



### 5.3. El Morro, Brasil.

#### 5.3.1. Tipo de muestras

Se analizaron muestras de ocho sitios correspondientes a las siguientes unidades.

**Tabla 16.** Identificación de las muestras El Morro

SITIOS	UNIDADES
1	Carbonatita grano grueso
2	Carbonatita grano medio
3	Carbonatita grano fino
4	Piroxenita Jacupiranga
5	Piroxenita Jacupiranga
6	Piroxenita Jacupiranga
7	Contacto carbonatita-piroxenita
8	Intrusivo Granodiorítico

#### 5.3.2. Caracterización mineralógica y petrológica

##### 5.3.2.a. Carbonatita

La carbonatita se localiza en los sitios 1, 2 y 3, generalmente tienen un color blanco grisáceo con mineralización metálica negra. La observación megascópica de las carbonatitas muestra un mosaico granular formado por granos gruesos que cambian gradualmente de muy grueso a fino del sitio 1 al 3. El tamaño de grano grueso varía de 500  $\mu\text{m}$  a 7 mm (sitio 1), de 3 mm a menos de 500  $\mu\text{m}$  en el sitio 2 y finalmente tamaños de 1 mm a menores de 300  $\mu\text{m}$  en el sitio 3.

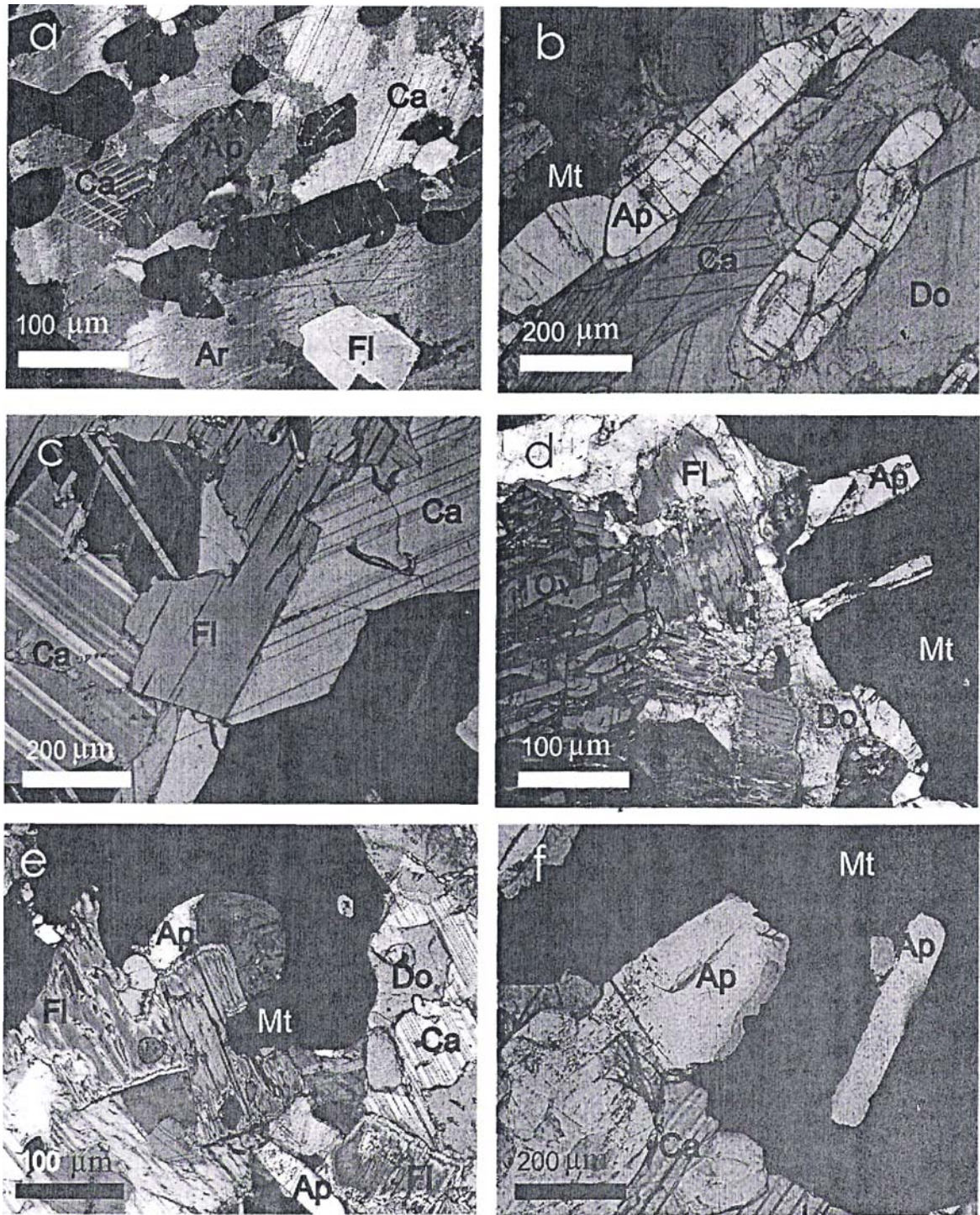
Las rocas de estos sitios muestran en lámina delgada una textura granular, alotriomórfica que se compone principalmente por minerales del grupo de los carbonatos como calcita, dolomita y aragonita muy asociados a apatito. En menor proporción se distingue olivino de la variedad forsterita, láminas de mica (flogopita), pectolita, zircón y minerales complejos de titanio, calcio y zirconio de las variedades geiquielita y zirkelita, como minerales opacos se distinguen magnetita, magnesioferrita y sulfuros.

*Carbonatos.*- Las variedades identificadas son calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ ) y aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ). La calcita se encuentra en una proporción que varía del 30% al 28%, después la dolomita en cantidades menores al 15% y la aragonita que es un mineral local, solo se identificó en el sitio 1 en una proporción del 8%. La calcita en granos alotriomórficos de 70 a 700  $\mu\text{m}$  se encuentran intercrecidos con dolomita (Figura 59b y e), ambos minerales rodean cristales eudrales de apatito y olivino, así también rellenan espacios abiertos a lo largo de las líneas de cruce de la mica (flogopita). La aragonita esta como mineral de alteración y cubre a la calcita y la dolomita.

*Apatito.*- ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ ), es un mineral común en las carbonatitas, se encuentra en una proporción del 23% al 18% en la mayoría de las muestras de los sitios 1, 2 y 3 (Figura 59b, d, e, f). El apatito tiene una forma idiomórfica (eudral) con aristas bien definidas pero redondeadas, con un tamaño que varía de 25 a 800  $\mu\text{m}$ . Generalmente el apatito es granular alotriomórfico y se encuentra incluido en forsterita, calcita, dolomita, flogopita y magnetita. Es común que la magnetita masiva presente inclusiones eudrales, subedrales y anedrales de apatito.

*Micas.*- La flogopita ( $\text{H}_2\text{KMg}_3\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$ ) es una de las variedades de mica principales en el depósito, se encuentra en una proporción del 12%, tiene una forma laminar y mide de 50 a 600  $\mu\text{m}$  (Figura 59a, c, d, e). La calcita rodea por sus bordes a la flogopita y también ocupa espacios abiertos en este mineral. Es común que la flogopita contenga inclusiones granulares menores a 20  $\mu\text{m}$  de apatito y forsterita. La flogopita presenta vetillas de magnetita masiva o este mineral la rodea por sus bordes.

*Olivino.*- Corresponde a la variedad forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) en función de su química mineral obtenida por EPMA (Figura 59d). La forsterita se encuentra en una proporción estimada del 6%, tiene una forma granular alotriomórfica, con una superficie fuertemente fracturada, mide de 150 a 350  $\mu\text{m}$  y se encuentra homogéneamente distribuida en la carbonatita. La calcita penetra a través de estas fracturas y ocupa espacios abiertos en la forsterita.



**Figura 59.** Imágenes por MO de la carbonatita. **a-c)** Carbonatita de textura granular constituida por granos gruesos de calcita (Ca), apatito (Ap), dolomita (Do), olivino (Ov) y láminas de flogopita (Fl). **d-f)** Magnetita (Mt) rodeando granos de forma anedral y eudral de apatito.

**Geiquielita.**- La geiquielita  $(Mg,Fe)O \cdot TiO_2$  es un mineral secundario semimetálico, asociado a magnetita y magnesioferrita, se encuentra en una proporción estimada del 20 al 5 %. Reemplaza a la magnetita y magnesioferrita a través de sus bordes (Figuras 59a, b, e f). La geiquielita también forma lamelas paralelas en ambos minerales siguiendo sus líneas de cruce, formando una textura conocida como de tipo “sandwich” (Figuras 60c, d).

**Pectolita.**-  $Ca_2NaH(SiO_3)_3$ , es un mineral escaso, se encuentra en una proporción estimada del 3 % en la mayoría de las muestras de carbonatita. La pectolita se observó relleno de espacios abiertos en la magnetita, tiene un tamaño promedio de 150  $\mu m$  (Figura 60b).

**Zircón.**-  $Zr(SiO_4)$  es un mineral escaso, esta en una proporción del 2 %. El zircón tiene una forma idiomórfica y está incluido en el apatito, forsterita y flogopita.

**Zirkelita**  $(Ca,Fe)(Zr,Ti,Th)_2O_5$  este mineral se encuentra en muy baja proporción en las carbonatitas, aproximadamente del 3 %, se observó incluido en la flogopita. Las inclusiones miden menos de 38  $\mu m$ .

**Minerales Metálicos.**- La magnetita y la magnesioferrita son los minerales metálicos principales. Los sulfuros corresponden a pirita (Figura 60a), pirrotita y marcasita. A continuación se describen los minerales metálicos.

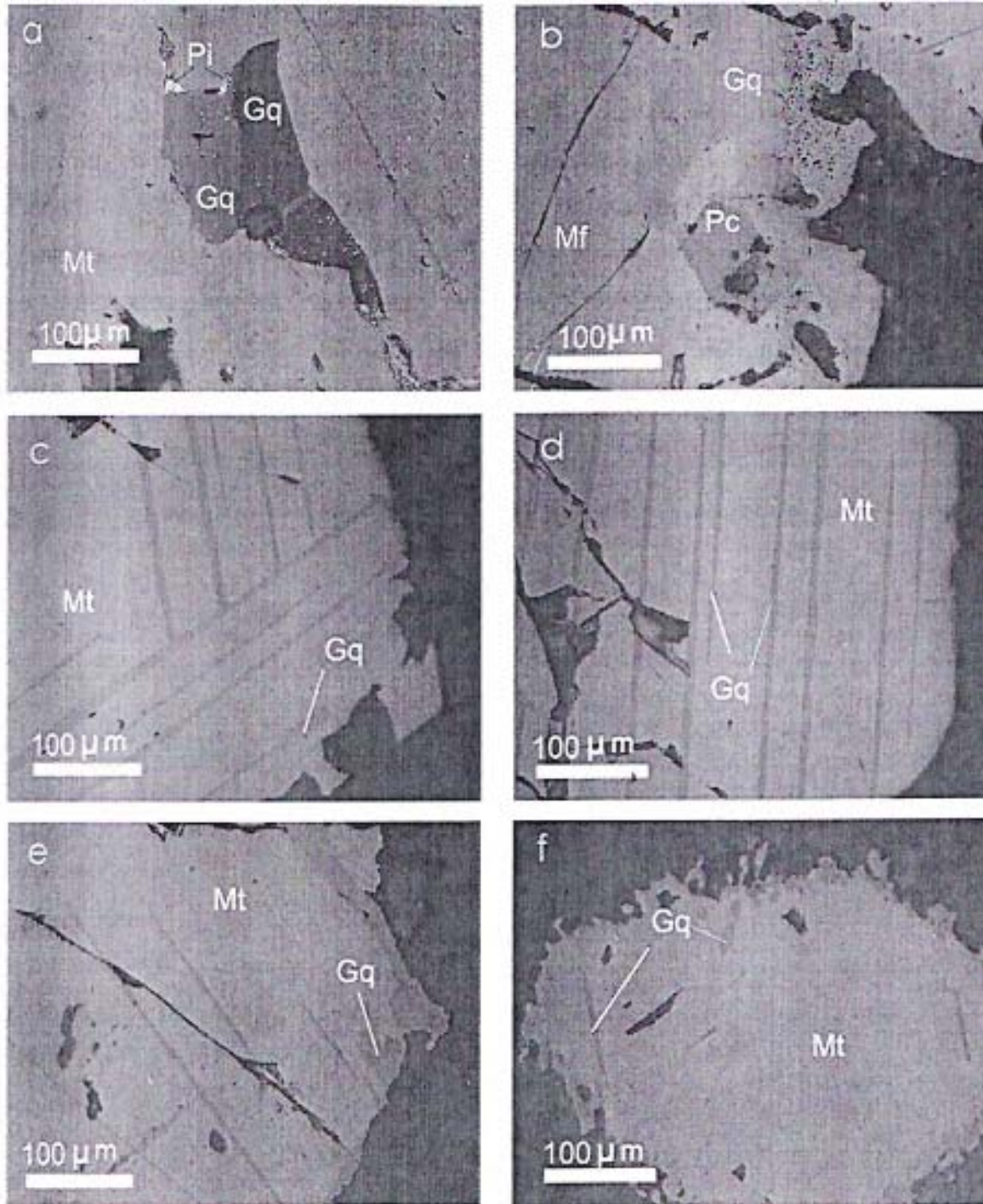
**Magnetita ( $Fe_3O_4$ ).**- Es el mineral principal en la roca, está en una proporción que varía del 50 al 5 %, disminuye su proporción gradualmente del sitio 1 al 3. La magnetita se observa en forma de cristales octaédricos y masiva, ocupa espacios abiertos en la carbonatita. El tamaño de los cristales octaédricos varían de 5 mm a 150  $\mu m$ , la magnetita masiva se forma por la unión de varios cristales (Figura 60).

**Magnesioferrita ( $MgFe_2O_4$ ).**- Se identificó en función de su química mineral y posteriormente fue confirmada por difracción de rayos X, en todos los casos está fuertemente asociada a magnetita (Figura 60). Tiene una forma masiva y llega a medir hasta 560  $\mu m$ . Ambos minerales son reemplazados por geiquielita.

**Sulfuros.**- Corresponden a pirita ( $FeS_2$ ), pirrotita ( $Fe_5S_6$ ) y marcasita ( $FeS_2$ ), están relleno de espacios abiertos en la magnetita y magnesioferrita, tienen un tamaño menor a 20  $\mu m$ . La pirrotita se observa en una mayor proporción en el sitio 3.

**Origen, roca huésped.**- Ígneo intrusivo afectado por metamorfismo de contacto.





**Figura 60.** Imágenes obtenidas por MO con luz reflejada. **a)** Magnetita (Mt) masiva con espacios abiertos ocupados por geikielita (Gq) y pirita (Pi). **b)** Magnesioferrita (Mf) con abundantes fracturas a través de las cuales es reemplazada por geikielita, a su vez ambos minerales están en contacto con pectolita (Pc). **c – d)** Magnetita con lamelas de geikielita. **e – f)** Magnetita reemplazada a través de fracturas y sus bordes por geikielita.

### 5.3.2.b. Piroxenita Jacupiranga

Esta roca se encuentra ubicada en los sitios 4, 5, 6 y 7, es de color verde olivo y textura granular de grano grueso. Se caracteriza por un mosaico inequigranular constituido por granos alotriomórficos con un tamaño de 220 a 1000  $\mu\text{m}$ . Los granos corresponden principalmente a clinopiroxenos y minerales opacos.

Los clinopiroxenos corresponden a las variedades hedenbergita y en menor proporción diópsida. Los minerales opacos son principalmente titanomagnetita, magnesioferrita titanífera, ilmenita, pirita y pirrotita, en menor proporción se observa espinela titanífera incluida en los minerales opacos, en forma aislada se identificó también cuarzo rellenando espacios abiertos entre los piroxenos (Figura 61). A continuación se describen estos minerales.

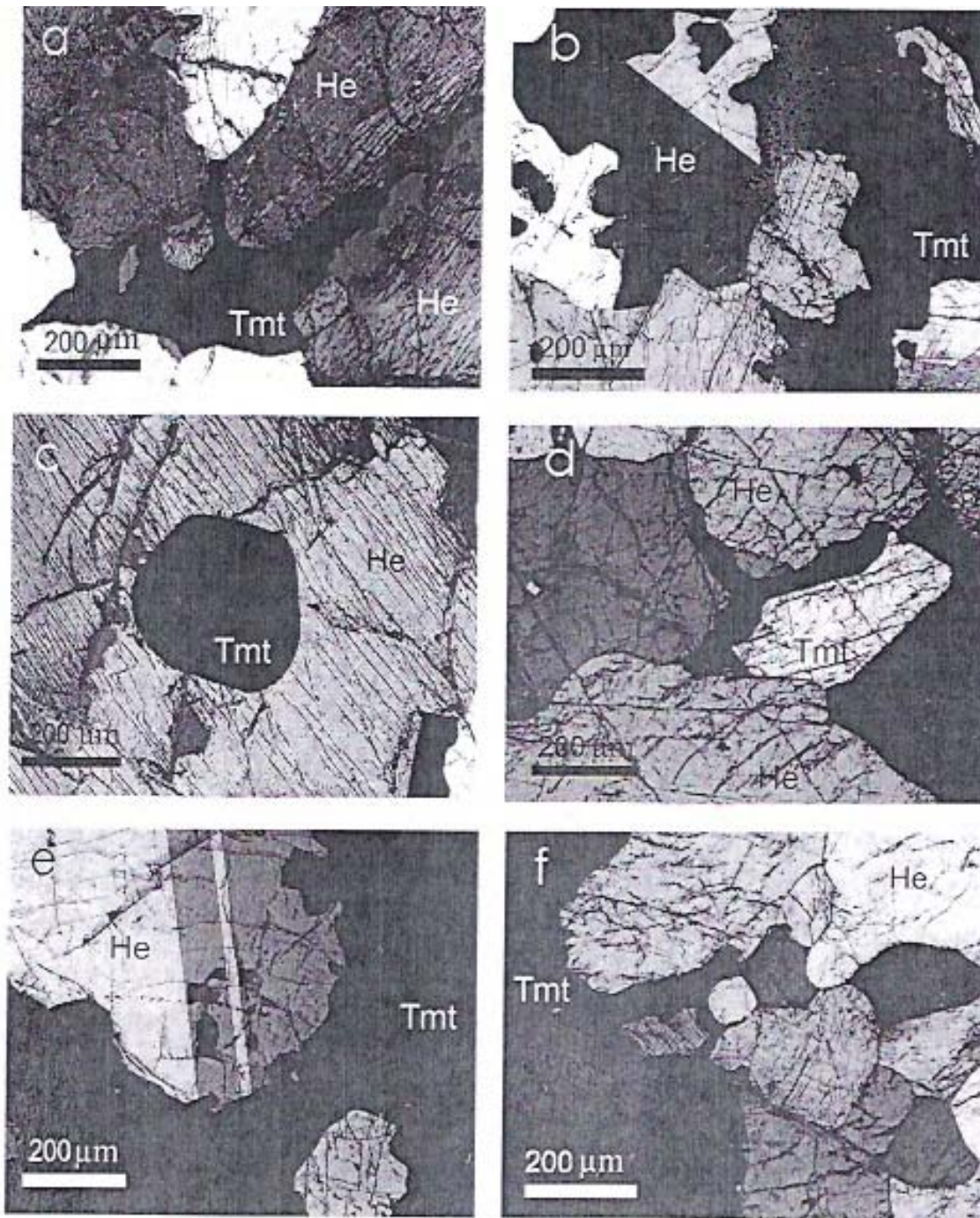
**Hedenbergita**  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$ .- Este mineral es el que le proporciona el color verde olivo a la roca, se encuentra en una proporción del 65 %, generalmente los granos de hedenbergita están unidos en grupos de tres y sus bordes al contacto entre sí forman ángulos de aproximadamente  $120^\circ$ . Los espacios existentes entre los bordes de hedenbergita están generalmente ocupados por titanomagnetita intercrecida con magnesioferrita (Figura 61 a-f).

**Espinela de fierro**  $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ .- Esta en una proporción del 12 %, en todos los casos esta incluida y formando exsoluciones tipo emulsión en la titanomagnetita y en contacto con la magnesioferrita titanífera (Figuras 61a, b, c, d). Las inclusiones tienen una forma acicular, las agujas miden hasta 25  $\mu\text{m}$  y están rodeadas por lamelas de ilmenita. Las exsoluciones de espinela tipo emulsión se encuentran homogéneamente distribuidas o siguen las líneas de cruce de la titanomagnetita, en este caso miden tamaños menores de 2  $\mu\text{m}$  y posiblemente también a escala nanométrica, exsoluciones de espinela de mayor tamaño (de 15 a 30  $\mu\text{m}$ ) también crecen entre los contactos de la titanomagnetita y magnesioferrita titanífera.

**Diópsida**  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$ .- Se encuentra en un 5 %. Tiene una forma granular y está distribuida en la roca, el tamaño de grano varía de 50 a 200  $\mu\text{m}$ .

**Cuarzo**  $\text{SiO}_2$ .- Está en una proporción del 2 %, tiene una forma granular con un tamaño de grano que varía de 10 a 25  $\mu\text{m}$ , ocupa los intersticios existentes entre los granos de hedenbergita.





**Figura 61.** Imágenes por MO de la piroxenita de jacupiranga. **a-f)** Piroxenita, mostrando un mosaico de granos bastos y anedrales de hedbergita (He) rodeados por Titanomagnetita masiva (Tmt).

*Minerales opacos.*- Están en una proporción del 22 % en la roca. A continuación se describen cada uno de ellos:

*Titanomagnetita.*- Tiene una forma masiva (200-900  $\mu\text{m}$ ), se encuentra en una proporción del 18 % y se distingue de la magnesioferrita titanífera por su química mineral y por contener una proporción alta de exsoluciones de ilmenita y espinela de hierro (Figuras 62a, d). Esta asociación mineralógica le proporcionan a la titanomagnetita una textura rugosa afieltrada. La titanomagnetita se altera ligeramente a titanomaghemita a través de fracturas cóncavas, ambos minerales alteran parcialmente a titanohematita.

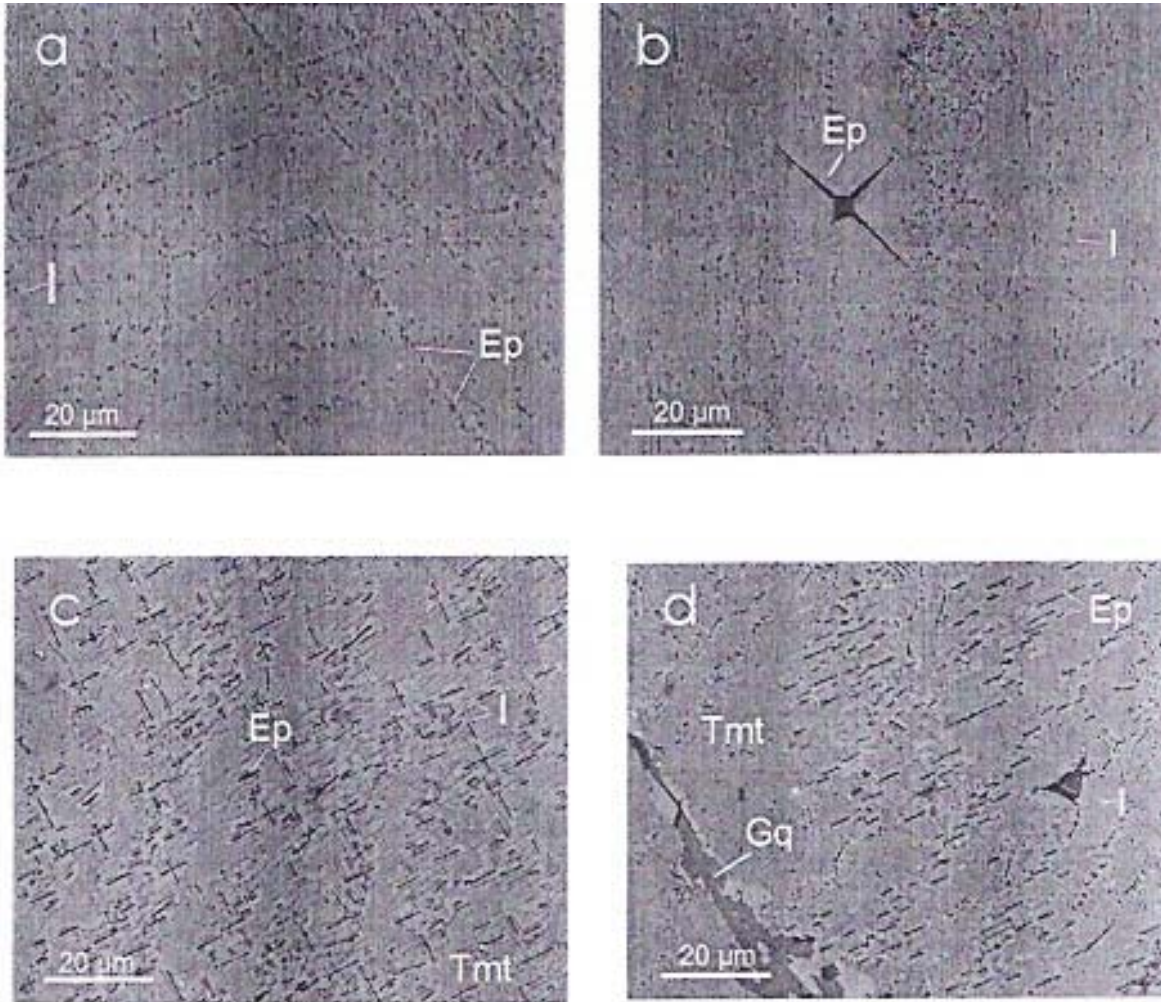
*Ilmenita.*- Se encuentra en una proporción menor a la titanomagnetita, aproximadamente un 10 %, tiene una forma de exsolución tipo emulsión con tamaños que varían desde una escala micrométrica (menos de 25  $\mu\text{m}$ ) a una escala nanométrica (2 a 10 nm), está homogéneamente distribuida en la titanomagnetita, exsoluciones de ilmenita de mayor tamaño rodean formas aciculares de espinela de hierro, Figura 62b. También se observa con una forma lamelar siguiendo las líneas de crucero de la titanomagnetita. La ilmenita solo se observó asociada a la titanomagnetita y espinela de hierro, Figuras 62a, b, c, d.

*Magnesioferrita titanífera.*- Está intercrecida con la titanomagnetita, tiene una forma masiva y mide de 250 a 600  $\mu\text{m}$ , se observa reemplazada por geiquielita a través de sus bordes y a lo largo de sus líneas de crucero formando una textura lamelar. También se identificó a escala nanométrica incluida en la titanomagnetita.

*Titanomaghemita y titanohematita.*- Son minerales escasos, están como producto de alteración de la titanomagnetita. No se observan en la magnesioferrita titanífera.

*Origen.*- Ígneo intrusivo afectado por metamorfismo de contacto

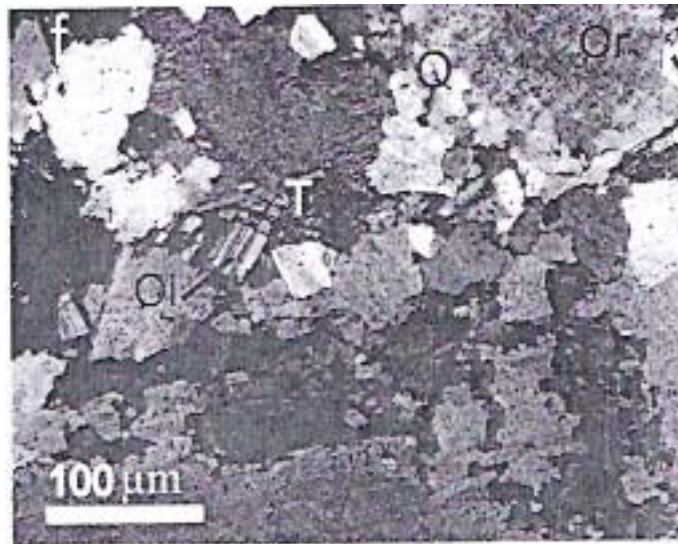




**Figura 62.** Imágenes obtenidas por MO **a)** Exsoluciones de ilmenita (I) y espinela de hierro (Ep) contenidas en titanomagnetita. **b)** Exsoluciones de ilmenita y de espinela de hierro, estas últimas también en forma acicular, ambas contenidas en titanomagnetita. **c)** Exsoluciones lamelares de ilmenita y espinela de hierro contenidas en titanomagnetita. **d)** Exsoluciones de ilmenita y espinela de hierro en titanomagnetita, así como vetillas de geikielita (Gq).

### 5.3.2.c. Granodiorita

La granodiorita se localizan en el sitio 8, está constituida por un mosaico granular de grano grueso (320-500  $\mu\text{m}$ ) de plagioclasas sódicas en un 43%, las plagioclasas son de las variedades oligoclasa y andesina. En un contenido del 39% al 5% se identificaron feldespatos potásicos de las variedades microclina y ortoclasa. Las plagioclasas y la ortoclasa forman intercrecimientos perfiticos. En una proporción menor al 10 % se observan: hornblenda, biotita, tremolita y moscovita (Figura 63). En una cantidad menor al 2 % se identificaron cristales eudrales de apatito, zircón y esfena, estos minerales miden menos de 5  $\mu\text{m}$  y se encuentran incluidos en las plagioclasas sódicas. Como minerales de alteración se identifica clorita, epidota, calcita y cuarzo ocupando espacios abiertos en los límites de grano de los feldespatos. Los minerales metálicos corresponden a titanomagnetita, titanomaghemita e ilmenita. La titanomagnetita se presenta en cristales subedrales y octaédricos de hasta 25  $\mu\text{m}$  de tamaño, contiene lamelas paralelas de ilmenita. La titanomagnetita se altera a titanomaghemita a través de intersticios de forma cóncava.



**Figura 63.** Cuarzogranodiorita formada por granos anedrales y subedrales de oligoclasa (Ol), cuarzo (Q), intercrecimientos perfiticos de ortoclasa (Or) con plagioclasas sódicas, en menor proporción se observa tremolita (T).

### **5.3.3. Química Mineral.**

En las tabla 17 se muestra la química mineral de los minerales de óxidos de fierro identificados en las rocas huésped carbonatita y piroxenita, así también se muestra la fórmula estructural de cada uno de ellos. Los análisis multielementales se realizaron por EPMA utilizando WDS.

**Tabla 17.** Fórmula estructural de los óxidos de Fe

Óxidos	Microanálisis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Iones	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnesio-ferrita	Magnesio-ferrita	Geikielita	Geikielita	Geikielita
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.835	57.926	57.714	52.774	46.733	0.000	0.000	0.000
FeO	34.419	37.035	36.899	33.740	29.879	27.404	27.893	23.773
TiO <sub>2</sub>	2.881	2.934	0.000	1.163	1.656	54.997	55.373	58.228
MnO	0.612	0.000	0.012	0.000	1.061	2.592	4.764	5.173
MgO	3.829	1.731	1.452	8.367	9.926	9.039	7.349	8.043
CaO	0.000	0.024	0.000	0.779	0.329	0.352	0.074	0.310
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.349	0.332	0.000	0.000	0.000	1.417	0.000
NiO	0.636	0.000	0.936	0.738	0.986	2.129	0.000	1.451
SiO <sub>2</sub>	0.459	0.000	0.209	0.819	0.626	0.885	0.000	0.379
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.186	0.734	1.933	0.000	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	2.044	0.000	0.073	0.327	3.897	0.000	0.552	0.705
K <sub>2</sub> O	---	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	98.715	99.999	97.813	99.441	97.026	97.398	97.422	100.00

Fe <sup>+3</sup>	12.326	9.281	9.712	11.815	10.291	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>+2</sup>	8.758	13.062	13.668	8.395	7.313	4.396	4.460	3.710
Ti	0.140	0.992	0.000	0.390	0.547	11.901	11.944	12.284
Mn	0.158	0.000	0.681	0.000	0.263	0.421	0.772	0.819
Mg	1.736	0.773	0.681	3.710	4.329	2.584	2.094	2.242
Ca	0.000	0.008	0.000	0.248	0.103	0.072	0.015	0.062
Cr	0.000	0.083	0.083	0.000	0.000	0.000	0.214	0.000
Ni	0.000	0.238	0.237	0.177	0.232	0.144	0.000	0.234
Si	0.140	0.000	0.066	0.244	0.183	0.170	0.000	0.071
Al	0.000	0.000	0.069	0.257	0.667	0.000	0.000	0.000
Na	0.301	0.000	0.011	0.047	0.553	0.000	0.051	0.064
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	23.559	23.283	25.178	25.283	24.481	19.688	19.550	19.544

Iones	9	10	11	12	13	14	15	16
	Titano-magnetita	Titano-magnetita	Titano-magnetita	Titano-magnetita	Titanomagnesio-ferrita	Ilmenita	Geikielita	Geikielita
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.607	47.786	46.669	47.379	43.701	0.000	0.000	0.000
FeO	29.159	30.551	29.838	30.307	27.940	42.439	29.419	24.468
TiO <sub>2</sub>	12.182	12.917	13.007	12.920	14.839	42.424	60.620	60.905
MnO	1.626	1.127	0.486	0.885	0.695	0.252	0.366	1.288
MgO	3.554	3.352	3.589	3.174	5.086	9.638	11.542	10.357
CaO	0.000	0.401	0.190	0.000	0.426	0.374	0.034	0.618
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.489	0.447	0.491	0.241	0.000	1.707	0.496	0.468
NiO	0.680	0.000	0.749	0.576	0.400	0.000	0.000	0.069
CoO	2.485	0.086	1.716	0.299	1.076	1.432	0.095	0.000
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.425	0.023	0.000	0.253	0.000	0.576
SiO <sub>2</sub>	0.395	0.000	0.125	0.450	0.215	0.000	0.000	0.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.428	2.453	2.188	2.450	4.925	1.203	0.207	0.232
Na <sub>2</sub> O	0.483	0.395	0.212	0.073	0.000	0.280	0.714	0.184
K <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	99.998	99.672	100.483	98.783	99.852	99.287	101.893	99.608

Fe <sup>+3</sup>	10.709	10.864	11.456	10.945	11.783	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>+2</sup>	6.543	8.978	7.890	6.576	6.775	5.787	6.817	6.899
Ti	3.789	3.678	4.345	3.893	3.003	0.006	0.000	0.000
Mn	0.089	0.008	0.000	0.099	0.007	0.000	0.000	0.017
Mg	2.980	2.012	3.908	2.908	3.033	0.000	0.016	0.019
Ca	0.789	0.020	0.016	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
Cr	1.678	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.009	0.029
Ni	0.026	0.019	0.004	0.480	0.000	0.798	0.025	0.025
Co	---	0.039	0.032	0.022	0.007	1.659	0.001	0.125
V	0.029	0.000	0.000	0.005	0.003	0.022	0.000	0.018
Si	0.012	0.026	0.195	0.046	0.022	0.055	0.041	0.019
Al	0.152	0.214	0.004	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.009	0.018	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000
K	0.004	0.004	0.000	0.000	0.019	0.000	0.009	0.000
Σ	21.969	29.215	21.860	22.423	21.896	24.353	21.918	22.151

**CARBONATITA:**

- 1,2,3. Magnetita eudral. Sitio 1
- 4,5. Magnesioferrita masiva. Sitio 1
- 6,7,8. Geikielita rodeando a magnetita y magnesioferrita, también rellena espacios vacíos en estos minerales

**PIROXENITA DE JACUPIRANGA:**

- 9, 10, 11,12 Titanomagnetita masiva
- 13. Titanomagnesioferrita en exsolución en titanomagnetita
- 14. Ilmenita formando exsoluciones tipo emulsión en la titanomagnetita
- 15, 16, 17. Geikielita rodeando a la titanomagnetita y relleno de espacios abiertos en esta.

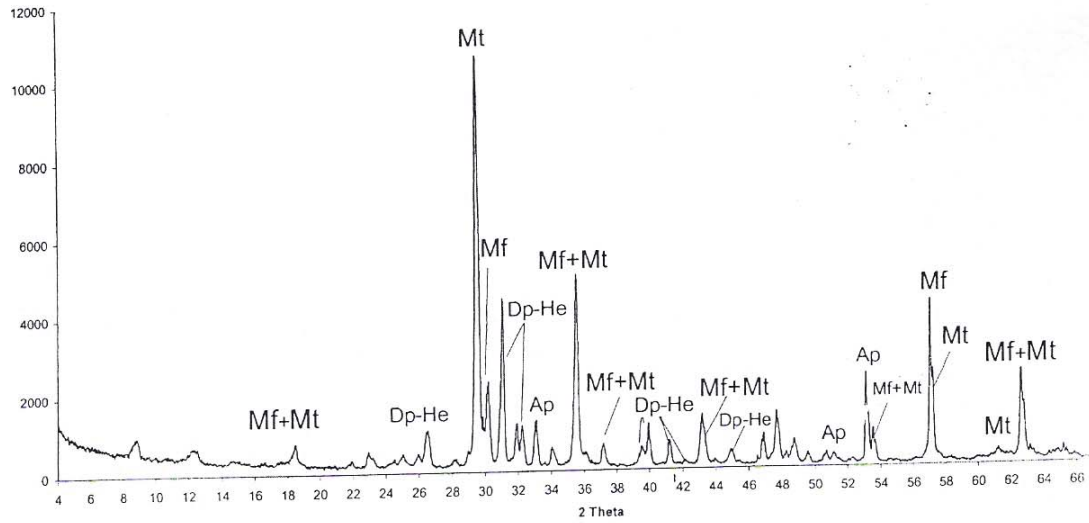
### 5.3.4. Difracción de Rayos X.

El estudio de difracción de rayos X permitió corroborar la presencia de magnesioferrita y maghemita en la Piroxenita de Jupiranga, confirmando la información obtenida por EPMA a través del análisis multielemental por WDS y MO respectivamente.

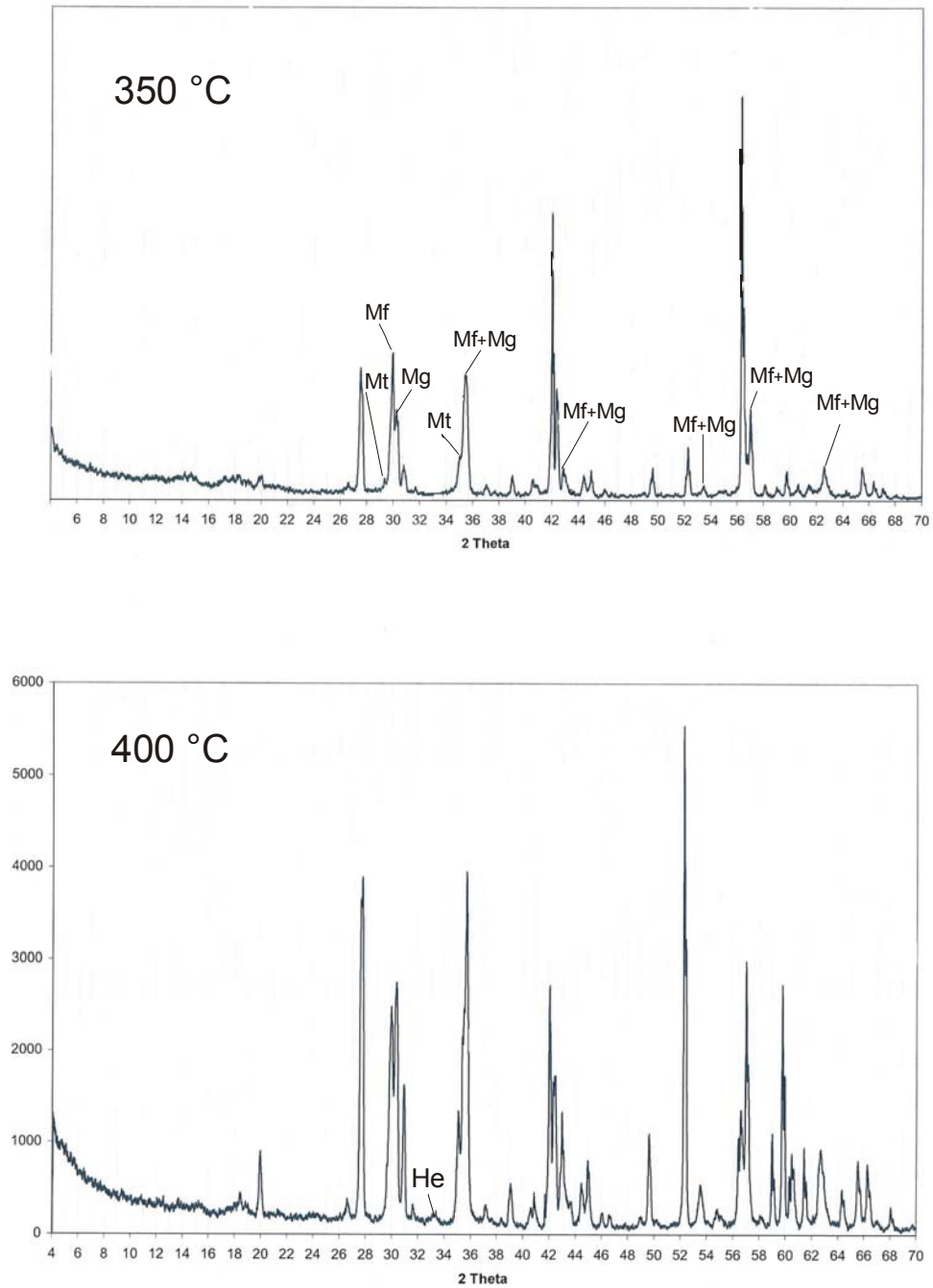
El estudio por difracción de rayos X se realizó en la muestra original y calcinada a 350 °C y 400 °C por una hora. Los estudios por difracción de rayos X de la muestra calcinada nos permitió confirmar la presencia de maghemita. Para realizar los estudios por difracción de rayos X las muestras se corrieron en un portamuestras de aluminio en fracción no orientada, en el intervalo angular  $2\theta$  de 4° a 80° a dos velocidades diferentes (1/2° por minuto y 1° por minuto). En la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos y en las Figuras 64 y 65 se exhiben los difractogramas obtenidos.

**Tabla 18.** Estudios por Difracción de Rayos X

<b>Muestra</b>	<b>FASES MINERALES</b>
<b>Piroxenita Jacupiranga</b>	Magnetita: $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [190629] Magnesioferrita: $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ [36-0396] Piroxeno del grupo Diópsido-Hedenbergita: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ [11-654] Apatito: $\text{CaF}(\text{PO}_4)_3$ [15-876]
<b>Piroxenita Jacupiranga Calcinada a: 350 y 400 °C</b>	Maghemita: $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [4-0755] Hematita: $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [89-0599]



**Figura 64.** Estudio de difracción de rayos X de la piroxenita de Jacupiranga del depósito de El Morro. Mt.- magnetita, Mf.- magnesioferrita, Dp.- Dióxido-hedenbergita, Ap.- Apatito.



**Figura 65.** Difractogramas por difracción de rayos X de la muestra de piroxenita procesada a diferentes temperaturas para obtener la transformación de los óxidos de fierro. Mt.- Magnetita, Mf.- magnesioferrita, Mg.- Maghemita, He.- Hematita.

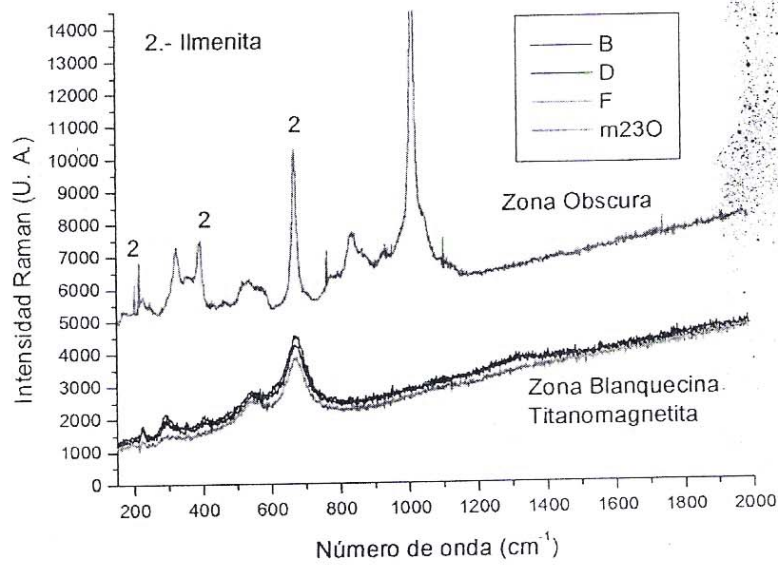


### 5.3.5. Espectroscopía Raman

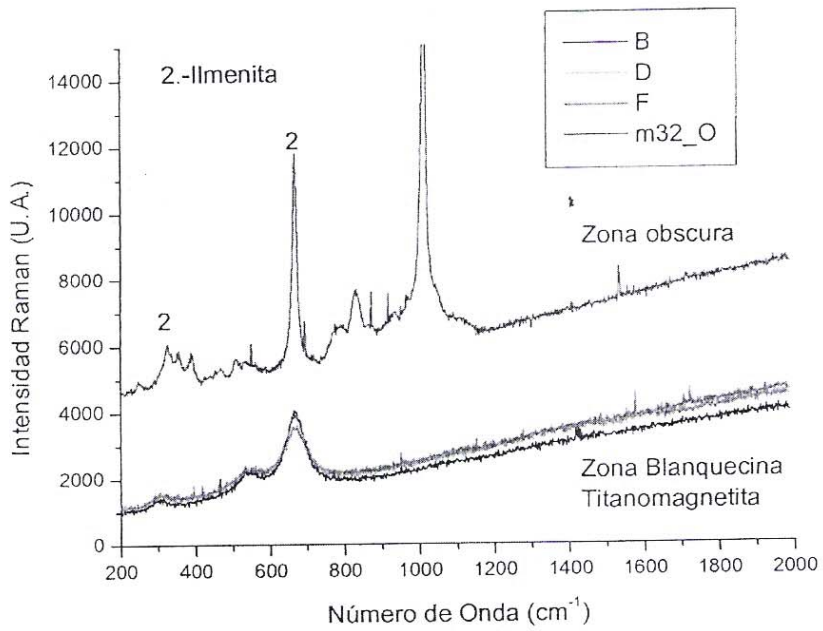
La finalidad de este estudio fue confirmar la presencia de ilmenita y distinguir diferencias químicas importantes en las moléculas que constituyen la estructura química de la titanomagnetita, ambos minerales como constituyentes principales de la piroxenita de Jacupiranga. Se realizaron los estudios de espectroscopía Raman a seis muestras de los sitios 4 y 5, correspondientes a la piroxenita Jacupiranga. Los espectros Raman se obtuvieron irradiando las muestras con una fuente láser de radiación monocromática infrarroja, durante la radiación se registra en un espectro la radiación dispersada por las moléculas a un cierto ángulo.

La ilmenita se observó por microscopía óptica a tamaños muy finos a ultrafinos, en forma de exsoluciones de tipo emulsión homogéneamente diseminadas en titanomagnetita, las exsoluciones de ilmenita tienen tamaños menores a  $5\ \mu\text{m}$  y también se encuentran a tamaño nanométrico. En la figura 66 se exhiben los espectros Raman de regiones seleccionadas y etiquetadas como ilmenita, en la piroxenita de Jacupiranga. En ambos espectros se pueden apreciar tres picos raman característicos de la ilmenita, los cuales aparecen a  $220$ ,  $398$  y  $680\ \text{cm}^{-1}$ . Confirmándose por esta técnica la presencia de ilmenita en la piroxenita de Jacupiranga.

Los espectros Raman de regiones seleccionadas como titanomagnetita en muestras de Jacupiranga se exhiben en la Figura 67. En la Figura 67c se observan los tres picos correspondientes a magnetita, esta muestra presenta picos con ligeros corrimientos, con respecto a los picos de una magnetita de referencia (stándard) del depósito de Peña Colorada, México. Se observa además un pico adicional a  $989\ \text{cm}^{-1}$  y este mismo pico aparece en el espectro 2a, además de un segundo pico a  $776\ \text{cm}^{-1}$ , estos picos Raman no están asociados con ninguno de los óxidos u oxhidroxidos de Fe más comunes. Los datos obtenidos por espectroscopía Raman corroboran el comportamiento químico distintivo de la magnetita titanífera (titanomagnetita) con un contenido de  $\text{TiO}_2$  de hasta  $15.0\ \%$ .



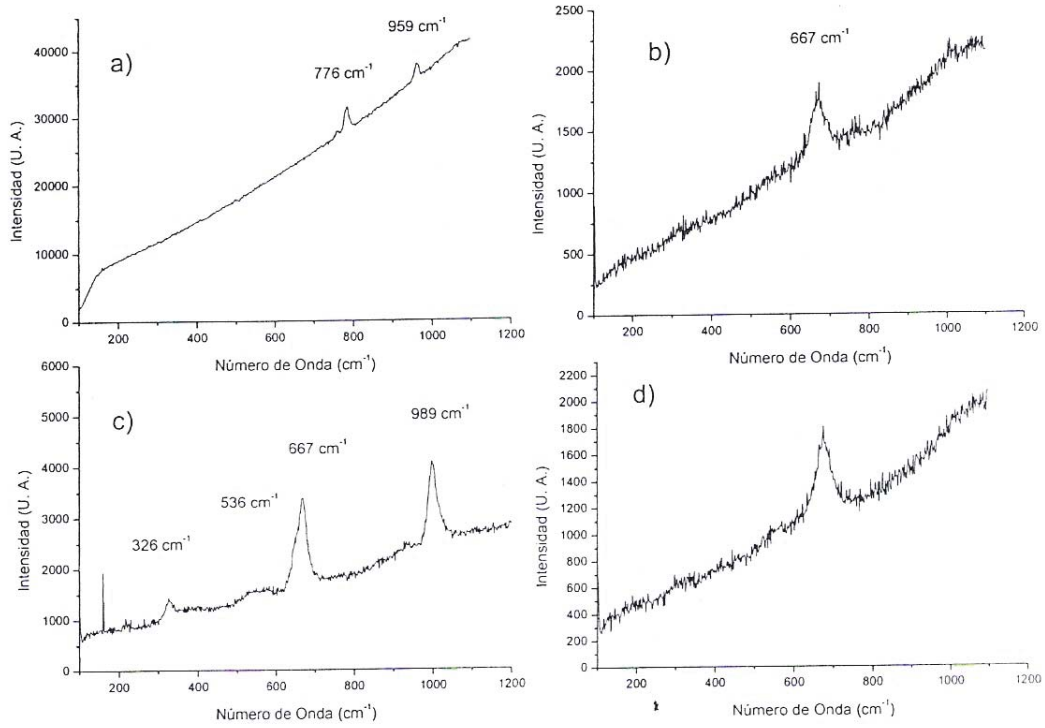
Muestra 03NM023



Muestra 03M032

**Figura 66.** Espectros Raman de regiones seleccionadas de ilmenita en las muestras 03M023 y 03M032.

### Titanomagnetita



**Figura 67.** Espectros Raman de regiones seleccionadas de titanomagnetita en muestras de la piroxenita de Jacupiranga.

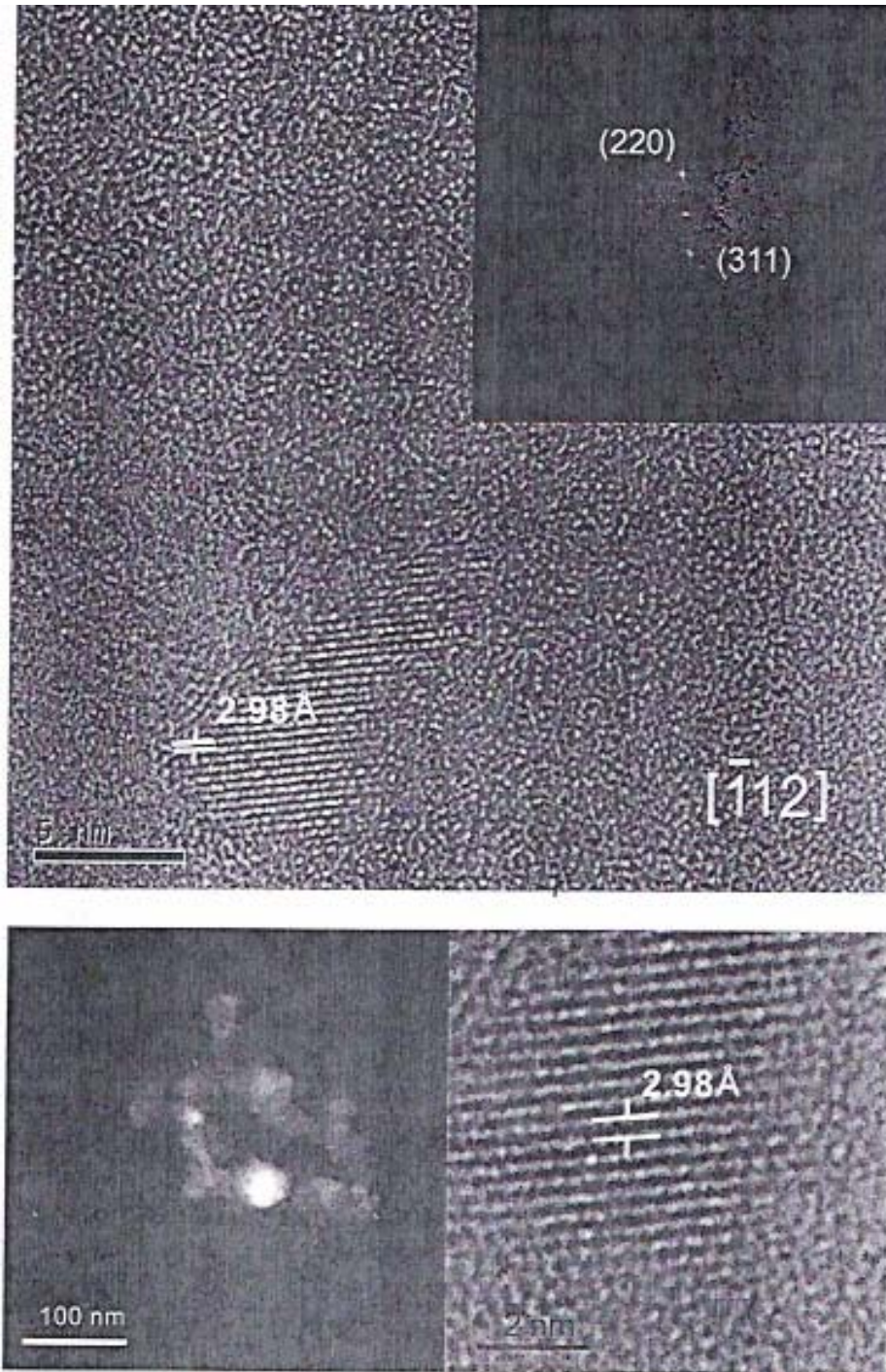
### 5.3.6. Nanopartículas de magnesioferrita-Ti e ilmenita

Se identificaron nanopartículas de magnesioferrita-Ti e ilmenita en las muestras de mena correspondientes a la piroxenita de jacupiranga. Las nanopartículas miden de 5 a 10 nm.

#### 5.3.6.a. Análisis cristalográfico de nanoestructuras de magnesioferrita-Ti.

El estudio cristalográfico tuvo como fin estudiar las características estructurales de la nanoestructura de magnesioferrita-Ti y establecer su clasificación en base a sus características estructurales.

Por la técnica de TEM se obtuvieron imágenes por campo obscuro y campo, así como de HRTEM. Cada nanoestructura mineral fue estudiada cristalográficamente, midiendo sus distancias interplanares y obteniendo sus FFT. Los resultados obtenidos por HRTEM permitieron identificar nanoestructuras de magnesioferrita y posible ilmenita. La magnesioferrita está orientada en el eje de zona  $[\bar{1}12]$  con distancias interplanares medidas en  $d_1 = 2.98 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 1.48 \text{ \AA}$  que corresponden a los planos (220) y (311) respectivamente (Figura 68). Una nanoestructura de posible ilmenita está orientada en la dirección [104] con las distancias interplanares  $d_1 = 2.72 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.52 \text{ \AA}$  que corresponden a los planos (104) y (110) respectivamente.



**Figura 68.** Imágenes obtenidas por HRTEM de una nanoestructura de magnesioferrita en una muestra de la piroxenita de Jacupiranga. La figura muestra además una imagen en contraste Z de nanopartículas de magnesioferrita. La imagen de FFT confirma los planos cristalinos (220) y (311) de la magnesioferrita.

### 5.3.7. Propiedades Magnéticas.

#### 5.3.7.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD}$ )

Las muestras analizadas por esta técnica contienen titanomagnetita y magnesioferrita titanífera, se identifican como; MC<sub>1</sub>, MC<sub>2</sub>, MC<sub>3</sub>, MC<sub>4</sub>, MC<sub>5</sub> y MC<sub>6</sub>, tienen un rango de tamaño entre 26  $\mu\text{m}$  a tamaños del orden de 0.1  $\mu\text{m}$  (tabla 19). Las muestras con un rango de tamaño entre 26 a 9  $\mu\text{m}$ , sobresalen por tener un valor en su porcentaje de  $\chi_{FD}\%$  de < 5 %. Este valor de acuerdo con Dearing et al., 1995, es atribuido a la presencia de granos, formados principalmente por la unión de partículas minerales extremadamente finas ( $\sim 5$  nm), existiendo una importante fracción superparamagnética. Las muestras con partículas de tamaño entre 6 a 0.1  $\mu\text{m}$  corresponden a las muestras MC5 y MC6. Estas muestras presentan los valores de porcentaje  $\chi_{FD}\%$  más altos, de 9.66 % y 10.22 % respectivamente, tabla 19. Valores de porcentaje altos de  $\chi_{fd}\%$  indican una proporción dominante de granos superparamagnéticos (SP) [ $< 0.005$   $\mu\text{m}$  (5 nm)]. Dearing et al. (1995), mencionan que valores de porcentaje  $\chi_{FD}\%$  > 6 %, indican una proporción dominante de granos SP en la muestra. Hunt et al. (1995) también consideran que valores en porcentaje de  $\chi_{FD}\%$  altos, alrededor de 12% tienen una cantidad significativa de granos ultrafinos.

**Tabla No. 19.** Datos de parámetros de baja y alta frecuencia en granos de titanomagnetita y magnesioferrita titanífera a escala micrométrica con inclusiones nanométricas de ilmenita.

Muestra	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Peso (g)	$\chi_{\text{LF}}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{\text{HF}}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{\text{FD}}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{\text{FD}\%}$
MC <sub>1</sub>	26 $\pm$ 2	1.1090	106.66	103.92	2.74	2.6
MC <sub>2</sub>	19 $\pm$ 1	0.7464	161.9	158.53	3.37	2.0
MC <sub>3</sub>	13 $\pm$ 1	0.5068	254.29	242.30	11.99	4.7
MC <sub>4</sub>	9 $\pm$ 1	0.5397	141.07	136.15	4.92	3.5
MC <sub>5</sub>	6 $\pm$ 1	0.6125	165.13	149.17	15.96	9.6
MC <sub>6</sub>	6 $\sim$ 0.1	0.6169	139.61	125.35	14.26	10.2

Este dato corrobora las observaciones realizadas por MO (Figura 62) y confirmadas por HRTEM, referentes a titanomagnetita con abundantes exsoluciones tipo emulsión de ilmenita, magnesioferrita y posiblemente espinela de hierro. La mayor parte de las exsoluciones miden menos de 0.1  $\mu\text{m}$ , su presencia y abundancia proporcionan una textura rugosa de aspecto afieltrado en la superficie de la titanomagnetita. La magnesioferrita no muestra exsoluciones de ilmenita y espinela, mostrando una superficie tersa, cuando se encuentra masiva. La titanomagnesioferrita de tamaño nanométrico solo se identificó por HRTEM.

#### 5.3.7.b. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

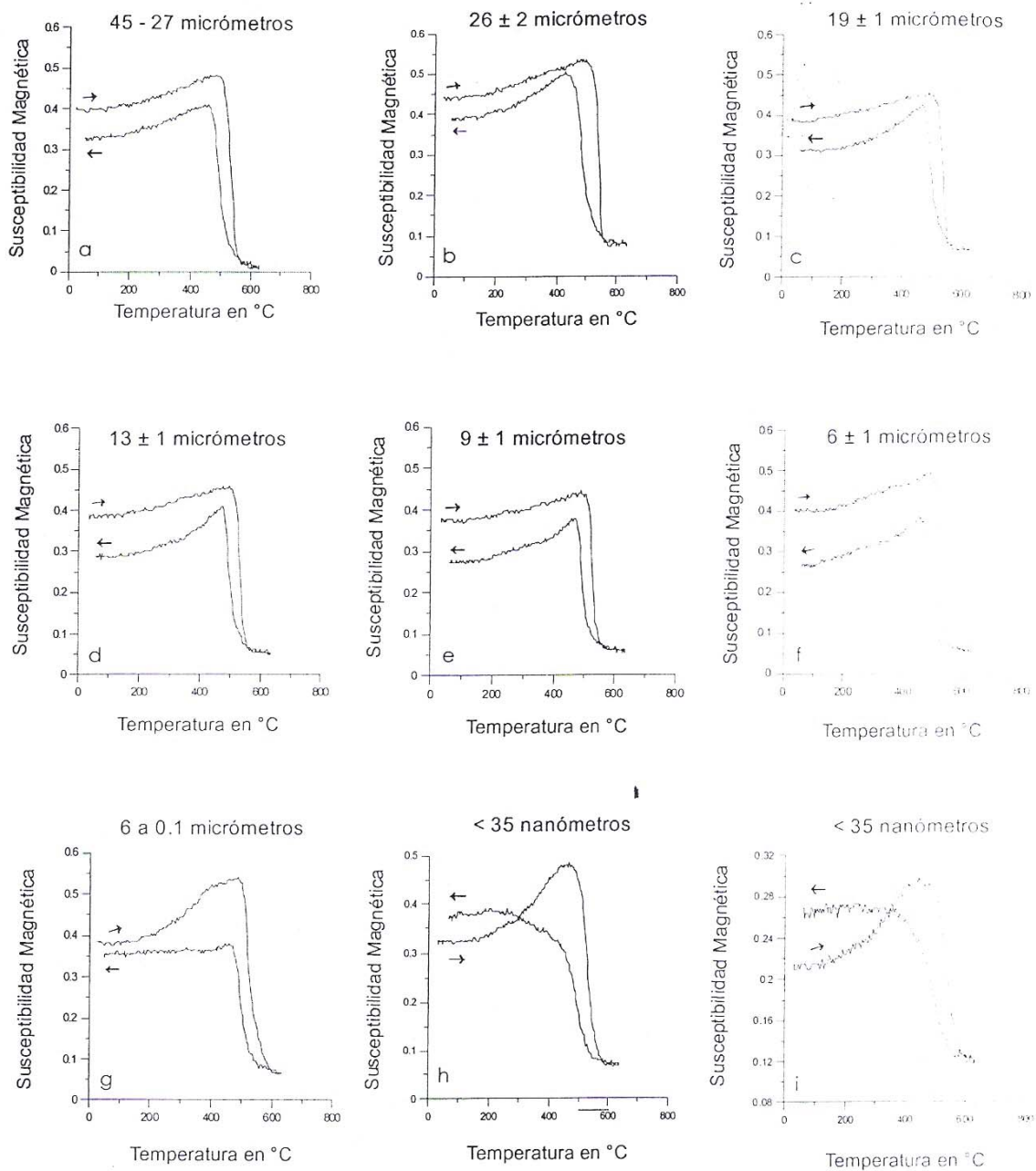
En estas muestras se realizaron pruebas de susceptibilidad magnética a alta temperatura ( $kT$ ), los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Los espectros de  $KT$  se obtuvieron a partir de muestras de concentrados magnéticos de titanomagnetita y magnesioferrita-Ti con exsoluciones tipo emulsión de ilmenita. Las muestras están clasificadas por tamaño a partir de 26  $\mu\text{m}$  y hasta tamaños de 6  $\mu\text{m}$  a  $\sim$  0.1  $\mu\text{m}$ , Una muestra seleccionada con una mayor cantidad de nanopartículas también fue procesada por  $KT$  (Figura 69 h, i).



Los resultados obtenidos muestran cambios importantes a partir de la muestra con tamaños de partícula de 6  $\mu\text{m}$  a menores.

Los espectros de 45 a 9  $\mu\text{m}$  muestran un cambio en su susceptibilidad magnética después de los 260  $^{\circ}\text{C}$ , por oxidación y transformación parcial de la titanomagnetita a titanomaghemita, este proceso no alcanza a completarse y sigue transformándose hasta los 500  $^{\circ}\text{C}$ , formando un pico Hopkinson suave, justo antes de producirse un descenso abrupto de la curva que indica la temperatura de Curie de la titanomagnetita a los 550  $^{\circ}\text{C}$ . El retardo de la oxidación de la titanomagnetita se debe a que contiene una gran cantidad de exsoluciones de ilmenita y magnesioferrita-Ti de tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ , hasta un nivel nanométrico. En el caso de las muestras analizadas con tamaños de partícula entre 9 y 45  $\mu\text{m}$ , provocan un pico Hopkinson no bien definido, atribuido a un comportamiento irregular de los granos parecido a un dominio múltiple (MD) y dominio sencillo (SD), característicos de granos con un tamaño  $> 2.0 \mu\text{m}$  y entre 0.03 a 0.1  $\mu\text{m}$  respectivamente. A menor tamaño de grano, como en la muestra MC6 (menos de 6  $\mu\text{m}$ ), el pico Hopkinson se hace más marcado, atribuido a un contenido mayor de partículas individuales de tamaños menores a 0.2  $\mu\text{m}$ . La forma del pico Hopkinson da una idea del tipo de dominio predominante en una muestra (Dunlop and Özdemir, 1997). Sin embargo; los datos obtenidos por susceptibilidad magnética por efecto de la frecuencia muestran valores de 2.0 a 4.7, atribuidos a la presencia de granos de titanomagnetita, asociados a la unión o presencia de partículas extremadamente finas ( $< 0,005 \mu\text{m}$ ), dominando la fracción superparamagnética (Dearing et al., 1996). Esto explicaría los resultados altos de  $\chi_{\text{FD}}\%$  en las muestras más finas ( $< 6 \mu\text{m}$ ), atribuidos a una mejor apreciación y detección de partículas nanométricas por esta técnica, las cuales proporcionan una respuesta magnética suficientemente importante, que afecta los parámetros de  $\chi_{\text{FD}}\%$  y la susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura. Por  $Kf$  se observa un retardo en la oxidación de la titanomagnetita y magnesioferrita por efecto de la temperatura, mostrando una temperatura de Curie mayor a lo esperado,  $T_c = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La curva de enfriamiento en todas las muestras se mantiene paralela a la línea base.



**Figura 69.** Espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura en concentrados magnéticos de titanomagnetita y magnesioferrita asociadas a ilmenita, en fracciones granulométricas a escala micrométrica (a-g) y nanométrica (h, i). El espectro h corresponde a una muestra seleccionada con un mayor número de nanopartículas. El espectro i pertenece al sobrante de la muestra anterior (h) procesada dos veces, con el fin de reproducir el efecto reversible de la curva de enfriamiento.

### 5.3.7.c. Ciclo de histéresis y Magnetización Remanente Isothermal.

Los resultados obtenidos del Ciclo de histéresis y Magnetización Remanente Isothermal se muestran en la Figura 71, que despliega el ciclo de histéresis obtenido a temperatura ambiente, aplicando un campo máximo de 1.5 T, para las muestras con micropartículas de titanomagnetita y magnesioferrita en un rango de tamaño de:  $26 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $19 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $13 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $9 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $6 \pm 1 \mu\text{m}$  y  $6 \sim 0.1 \mu\text{m}$ . En la tabla 20 se muestran los parámetros obtenidos.

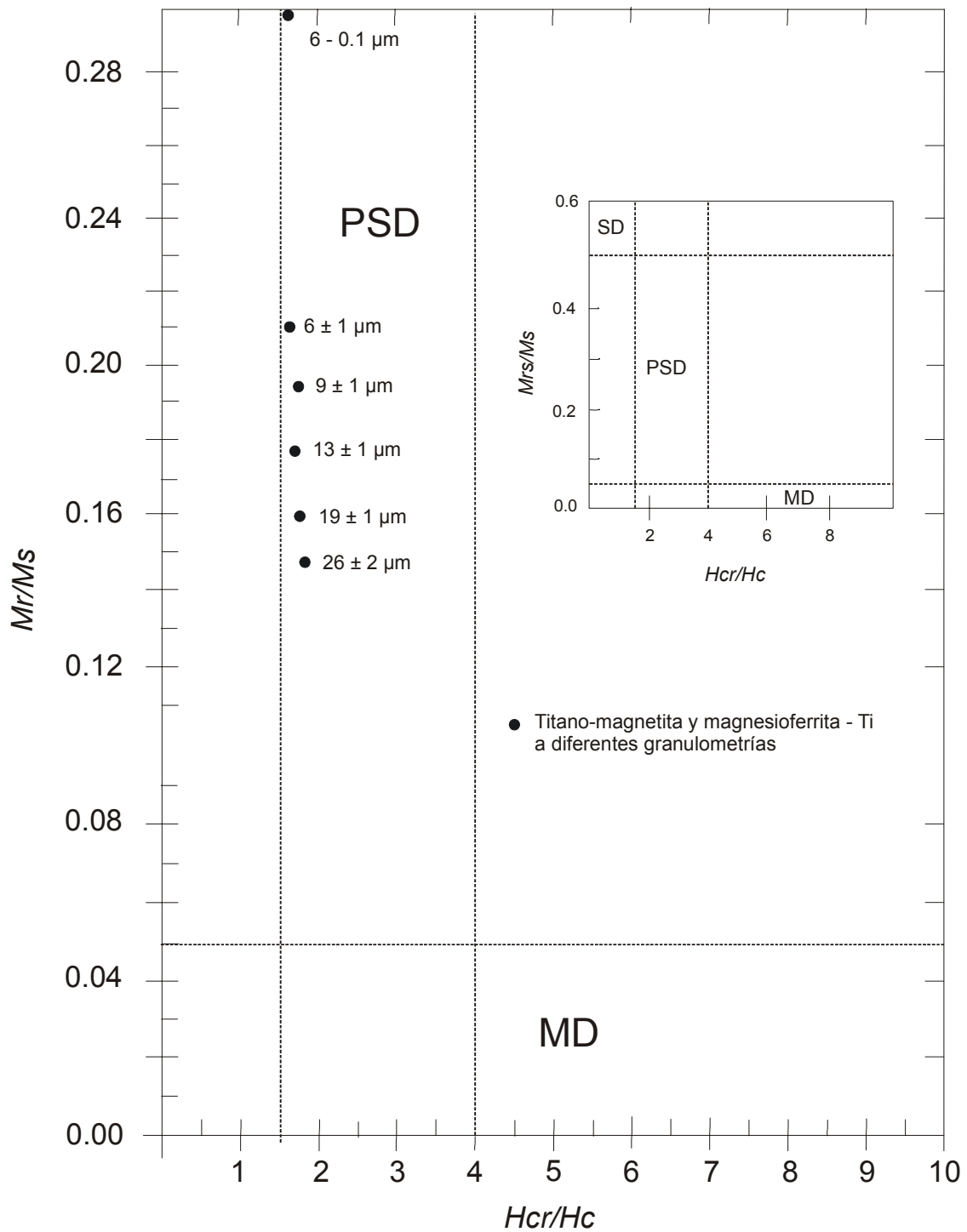
**Tabla 20.** Parámetros de Coercitividad de titanomagnetita y magnesioferrita - Ti a diferentes tamaños.

Muestra	Mr ( $\mu\text{Am}^2$ )	Ms ( $\mu\text{Am}^2$ )	Mr/Ms	Hc (mt)	Hcr (mt)	Hcr/Hc	W (mg)	Ms/W ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ )
$26 \pm 2 \mu\text{m}$	15.60	104.6	0.1491	14.66	26.16	1.784	6.8	15.382
$19 \pm 1 \mu\text{m}$	19.37	120.5	0.1607	15.42	25.54	1.656	12.0	10.041
$13 \pm 1 \mu\text{m}$	19.16	107.7	0.1780	16.82	27.36	1.626	7.9	13.632
$9 \pm 1 \mu\text{m}$	18.32	94.36	0.1941	18.39	29.94	1.628	6.4	14.743
$6 \pm 1 \mu\text{m}$	25.87	118.6	0.2181	21.02	33.99	1.617	6.3	18.825
$6 \sim 0.1 \mu\text{m}$	21.43	72.80	0.2943	32.20	51.22	1.590	12.6	5.777

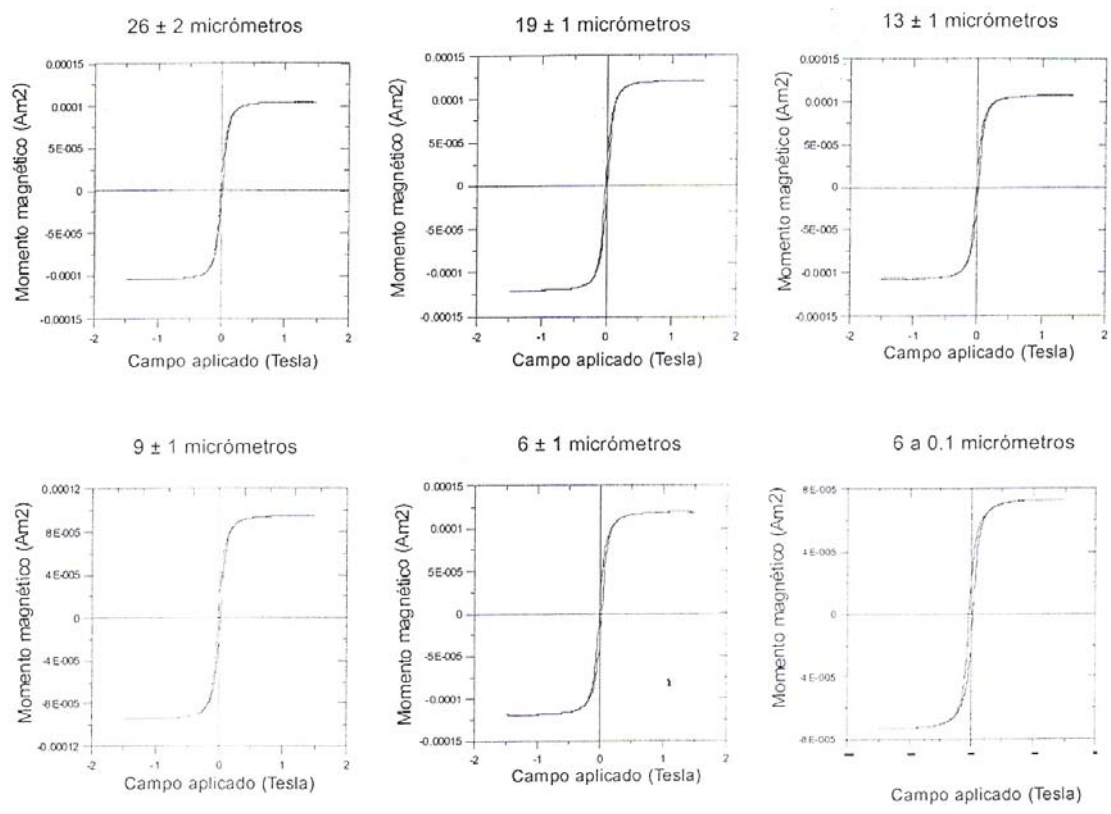
W = peso

La curva de histéresis corresponde a titanomagnetita con ilmenita y magnesioferrita, destaca por su curva en forma de rampa, cercana al origen. Estos resultados confirman la información obtenida en las pruebas de susceptibilidad magnética por efecto de la frecuencia, que reportan valores altos de  $X_{fd}\%$  en las muestras con un tamaño de partícula de  $6 \mu\text{m}$  a  $6 \sim 0.1 \mu\text{m}$ , atribuidos a una proporción dominante de partículas superparamagnéticas.

El ciclo de histéresis en las muestras analizadas muestra que la coercitividad aumenta al disminuir el tamaño de grano, a partir de  $26 \mu\text{m}$ , con un valor de Hc de 26 mT, hasta llegar a un valor de Hc de 51.2 mT para la muestra con partículas entre  $6 \sim 0.1 \mu\text{m}$ . Los valores de coercitividad (Hcr/Hc) contra los valores de magnetización (Mr/Ms), se representan esquemáticamente (Figura 70) en el diagrama de Day et. al. (1977), quedando todos los parámetros de las diferentes fracciones granulométricas, dentro de dominio pseudosencillo ( $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ ).

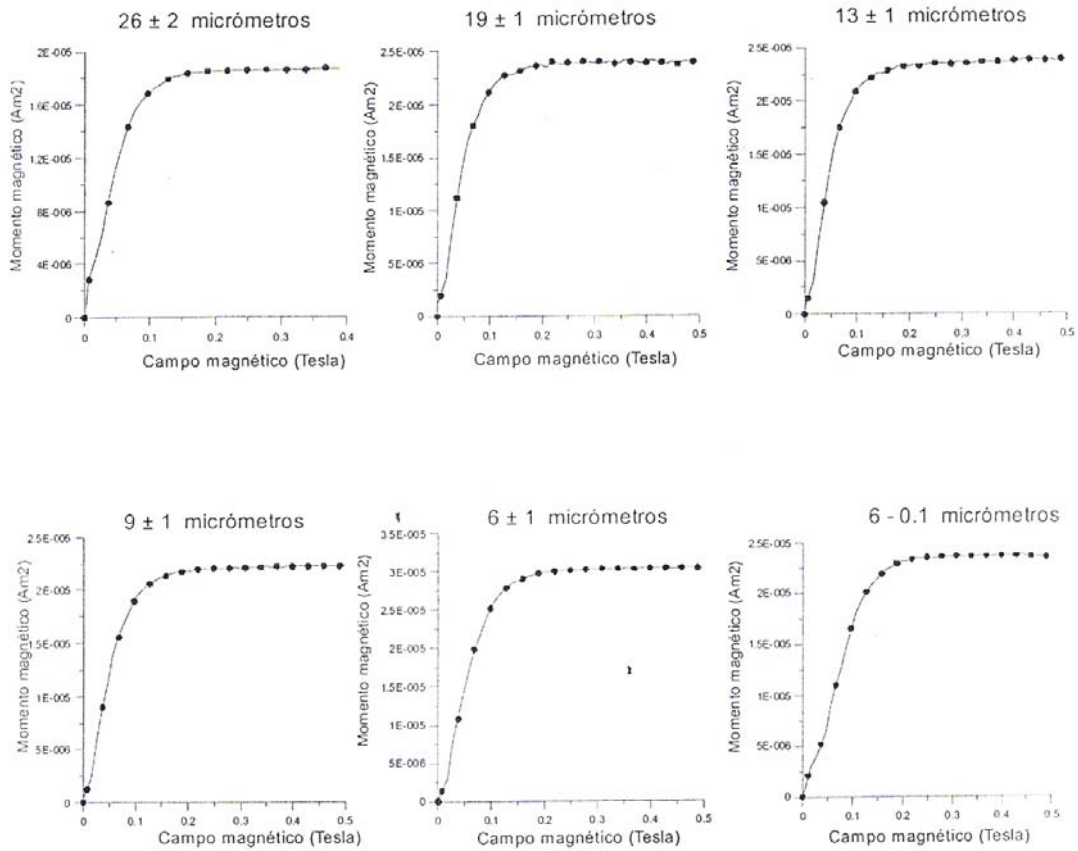


**Figura 70.** Representación esquemática de los dominios magnéticos en un diagrama de Day et. al. (1977) de las diferentes fracciones granulométricas.



**Figura 71.** Ciclos de histéresis de partículas de titanomagnetita y magnesioferrita en diferentes rangos de tamaño a escala micrométrica. La titanomagnetita tiene abundantes exsoluciones de ilmenita.

Las curvas de adquisición del magnetismo remanente isothermal (IRM) en las muestras analizadas se exhiben en la Figura 72. La IRM de las muestras de titanomagnetita-magnesioferrita titanífera comprendidas en un rango de tamaño de 26 a 6  $\mu\text{m}$  muestran un rápido incremento de la magnetización a un campo bajo. A menor tamaño de grano las partículas de titanomagnetita-magnesioferrita titanífera requieren de una mayor intensidad de campo magnético para lograr su saturación magnética, definiéndose los siguientes rangos y valores de saturación magnética, como sigue: de 26 a 19  $\mu\text{m}$  requieren para su saturación una intensidad de campo de 188 mT, de 13 a 9  $\mu\text{m}$  logran su saturación magnética a 221 mT y finalmente las muestras con partículas menores a 6  $\mu\text{m}$  requieren un campo de 249 mT para lograr su saturación magnética. Las muestras contienen una cantidad dominante de partículas superparamagnéticas.



**Figura 72.** Progresiva adquisición de IRM en partículas de titanomagnetita-magnesioferrita titanífera asociadas a ilmenita, en muestras a diferentes granulometrías a tamaño micrométrico y nanométrico.



### **5.3.8. Petrogénesis y metalogénesis.**

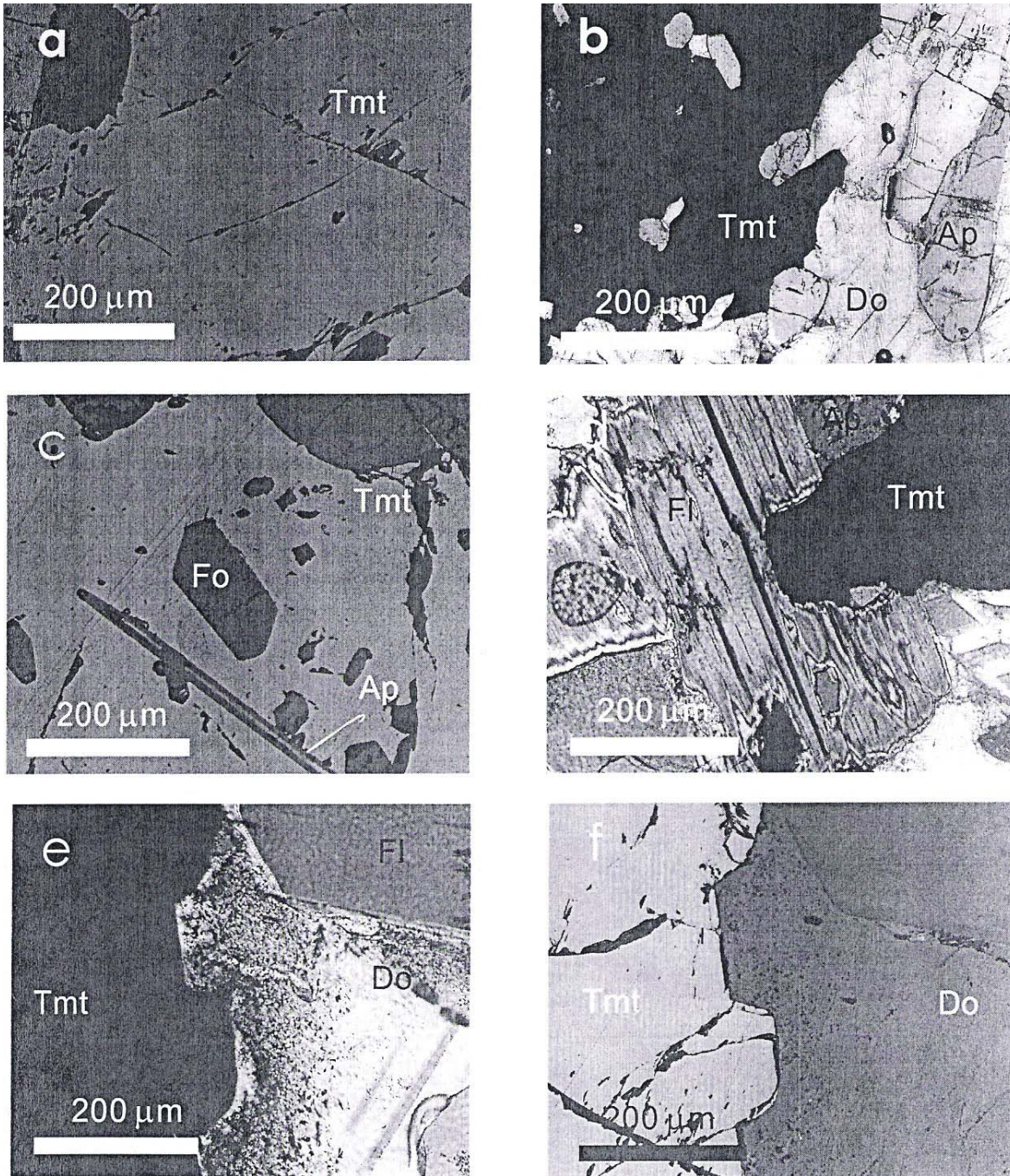
La asociación mineralógica y textural entre la magnetita y magnesioferrita de la roca carbonatita y la mineralización de titanomagnetita y magnesioferrita titanífera de las piroxenita de hedenbergita, parecen ser mineralizaciones análogas, fuertemente relacionadas a la sustitución iónica del  $\text{Fe}^{+2}$  por Mg. Esta sustitución tuvo que ser motivada por la circulación de soluciones hidrotermales en ambos tipos de roca, a través de fracturas, espacios abiertos y zonas de porosidad. A altas presiones, las soluciones hidrotermales se ven forzadas a reaccionar con la roca huésped a lo largo de fallas o zonas de cizalla, por las que transfieren calor y diversos componentes químicos al sistema, logrando que la mineralización evolucione gradualmente de un macizo magmático a una mineralización hidrotermal. Kogarko (1975), menciona que durante este proceso los fundidos se hacen más móviles sin pérdida de vapor de agua. La secuencia paragenética que siguen ambos tipos de mineralización, está controlada por su orden de cristalización-diferenciación (Lancelot y Allégre, 1974), donde la fase hidrotermal es la última en producirse. Un proceso hidrotermal en estas condiciones ocurre en un rango de presiones entre la curva líquido-vapor de 3-4 kbars y temperaturas menores a los 700 °C, el ambiente de aparición de los fluidos (Tornos, 1997).

El cambio progresivo de la mineralización primaria se produce mediante un complejo sistema de reacciones de hidratación e intercambios iónicos, entre la mineralización primaria de los macizos intrusivos y las soluciones, cambiando la composición del fluido hidrotermal, su pH y el estado redox (Tornos, 1997). La mineralización cambia gradualmente y su química mineral y relaciones texturales (tamaño-forma) se ven afectadas drásticamente, hasta lograr con el tiempo su equilibrio. Este proceso de equilibrio progresivo explicaría la formación de nanopartículas de titanomagnesioferrita, ilmenita y posiblemente espinela de hierro. Las primeras evidencias de un proceso hidrotermal en ambos tipos de roca están indicadas por los siguientes factores:

*Textura (tamaño-forma).*- En la carbonatita la magnetita es masiva y rodea a los minerales formadores de roca como apatito, forsterita, carbonatos y flogopita (Figura 73b, d, e, f), demostrando su cristalización posterior a estos minerales en la última fase de diferenciación magmática, que puede ser hidrotermal de alta temperatura. En la piroxenita la titanomagnetita forma una textura metasomática con los granos de piroxenos (hedenbergita), evidenciando la reacción de un fluido hidrotermal, con la mineralización primaria (titanomagnetita con exsoluciones de ilmenita) de la roca intrusiva previamente consolidada. Este evento favoreció la formación de nanopartículas de magnesioferrita con Ti.

*Intercambio iónico de  $Fe^{+2}$  por Mg.* Ocurre en la mineralización metálica de ambos tipos de rocas. En las carbonatitas, la magnetita contiene hasta un 4 % de MgO, este contenido no se mantiene constante. Cuando aumenta el contenido de MgO hasta un 10 % la magnetita se ha transformado a magnesioferrita. La magnetita generalmente presenta bordes de reacción cuando esta en contacto con dolomita (Figura 73e, f). Un aspecto importante en las muestras de la carbonatita, es que tanto en la magnetita como en la magnesioferrita no se detecto titanio en la mayor parte de las micro-regiones analizadas, en donde se observó, el Ti está en trazas y no rebasa el 0.1 %, contrario a las muestras de la piroxenita jacupiranga, con un contenido de Ti hasta del 10 % en la titanomagnetita y magnesioferrita.

En la piroxenita, la titanomagnetita y las exsoluciones de ilmenita contienen MgO, este se mantiene constante de 3.5 % y 9.5 % respectivamente.

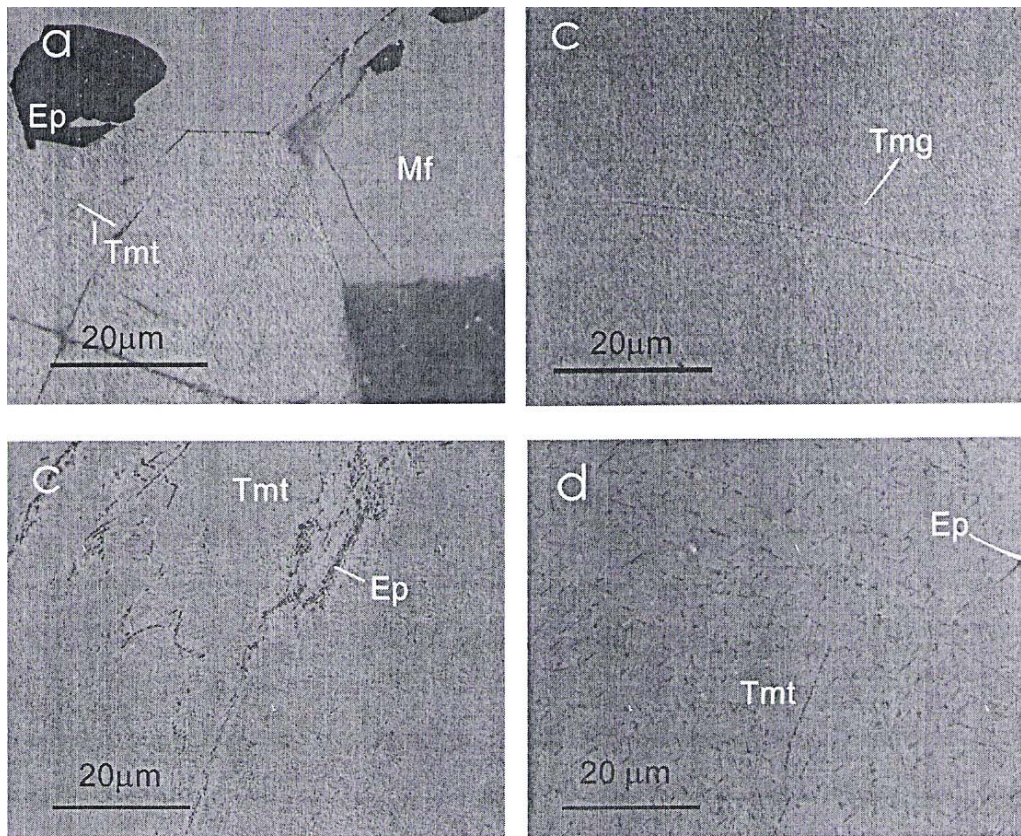


**Figura 73.** Imágenes adquiridas por MO de diferentes aspectos texturales de la titanomagnetita masiva con los minerales asociados. **a)** Titanomagnetita masiva (Tmt). **b)** Titanomagnetita rodeando cristales euedrales y subedrales de apatito (Ap) y dolomita (Do). **c)** Inclusiones de forsterita (Fo) y apatito (Ap) en titanomagnetita masiva. **d)** Lámina de flogopita (Fl) cortada por magnetita masiva. **d y e)** Titanomagnetita masiva en contacto con dolomita, mostrando bordes de reacción y posible intercambio iónico.



*Química mineral.*- El contenido de  $\text{TiO}_2$  en la magnetita y magnesioferrita de la carbonatita, es casi nulo. En contraste con el  $\text{TiO}_2$  de la titanomagnetita y magnesioferrita-titanífera de la piroxenita, que se mantiene constante del 12 al 13 %, así como MgO en cantidades menores al 3.5 % y menos del 1.7 % de MnO. La magnesioferrita contiene más del 5 % de MgO y cantidades de  $\text{TiO}_2$  y MnO cercanas a la titanomagnetita (Figura 74).

La mineralización de Fe de ambos tipos de roca es reemplazada por geiquielita a través de sus bordes y líneas de cruceo, formando lamelas paralelas bien definidas.



**Figura 74.** Imágenes por MO de minerales metálicos en la piroxenita. **a- d)** Titanomagnetita (Tmt) con abundantes exsoluciones de ilmenita (I) y espinela de Fe (Ep), homogéneamente distribuidas

La secuencia paragenética de la mineralización metálica de las carbonatitas y piroxenitas, se infiere a partir de las evidencias presentadas anteriormente, que están en función de su textura y química mineral. En esta base se propone un efecto hidrotermal en ambos tipos de roca, ocurrido en la última fase de diferenciación magmática. Este proceso provocó metasomatismo en la piroxenita por la reacción del fluido hidrotermal con el macizo intrusivo de piroxeno, favoreciendo un cambio químico-mineralógico y textural en la titanomagnetita e ilmenita primarias, afectando su composición química, la cual se enriqueció con Mg y su posterior transformación parcial de titanomagnetita a magnesioferrita titanífera. También hubo un cambio drástico de su textura, dando lugar a la formación de partículas a escala nanométrica de titanomagnetita, ilmenita y posiblemente espinela. En la carbonatita el efecto del proceso hidrotermal ocurrió posiblemente al mismo tiempo con la formación de magnetita, la cual posteriormente se enriqueció con Mg, dando lugar a la formación de magnesioferrita. La geiquielita se depositó más tarde y reemplazó tanto a la titanomagnetita-magnesioferrita titanífera, como a la magnetita-magnesioferrita.

### **5.3.9. Conclusiones.**

- a) En el depósito de El Morro se identificaron nanopartículas de magnesioferrita-Ti, ilmenita y posiblemente espinela con un tamaño de 5 a 10 nm.
- b) Los resultados obtenidos de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en las muestras de titanomagnetita/magnesioferrita titanífera, reportan valores altos de  $\chi_{FD\%}$  (de 9 a 10 %) atribuidos a una proporción dominante de partículas superparamagnéticas, en las fracciones con un tamaño de  $6 \pm 1 \mu\text{m}$  y 6 a  $0.1 \mu\text{m}$ .
- c) La susceptibilidad magnética a alta temperatura mostró en la fracción con nanopartículas un espectro de  $kT$ , con una curva de enfriamiento alta y arriba de la curva de calentamiento, después de los 460 °C, por una

elevación de su susceptibilidad magnética durante el enfriamiento. Señal característica de muestras que contienen nanopartículas.

- d) Los ciclos de histéresis muestran curvas cercanas al origen con una pequeña histéresis.
- e) Los valores de IRM muestran un incremento de la magnetización a campos más bajos en las muestras con partículas mayores a 13  $\mu\text{m}$ , contrario a las muestras de menor tamaño que requieren de un campo mayor de hasta 249 mT para lograr su saturación magnética (muestras con un rango de 6 a 0.1  $\mu\text{m}$ ). Este comportamiento se atribuye a la presencia de nanopartículas de magnesiofererrita e ilmenita, que tienden a diferenciarse en las muestras más finas (de 6  $\mu\text{m}$  y 6 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ ).
- f) El estudio de la mineralogía, química mineral y relaciones texturales de la mineralización de fierro de la carbonatita y piroxenita, permitieron proponer el efecto de un proceso hidrotermal de alta temperatura, durante la cristalización-diferenciación magmática final, que afecto a la mineralización de fierro primaria de la piroxenita y al mismo tiempo de la carbonatita, dando lugar a la formación en la piroxenita de magnesioferrita titanífera y magnesioferrita en la carbonatita, por sustitución de  $\text{Fe}^{+2}$  por Mg, así como la depositación posterior de geiquielita y sulfuros (pirita, pirrotita y marcasita).
- g) La experiencia adquirida en el proceso de identificar nanopartículas de óxidos de fierro, permitió establecer una ruta de análisis que lograra de una forma más directa su identificación. A través de estudios por  $\chi_{\text{FD}\%}$ ,  $kT$  y IRM, se puede inferir la presencia de nanopartículas, logrando un gran avance en la selección de la muestra, para realizar estudios posteriores de cristalografía por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

## 5. 4. El Romeral, Chile.

### 5.4.1. Tipo de muestras

Se estudiaron 48 muestras correspondientes a 8 sitios localizados tanto en la roca huésped como en la mena de hierro dentro de el depósito El Romeral.

**Tabla 21.** Tipo de muestras identificadas por sitio y unidad

<b>SITIO</b>	<b>UNIDAD</b>
RBL	Esquisto actinolizado
RF	Esquisto actinolizado
RD	Corneana feldespática
RMB	Mena (magnetita masiva brechada)
RCE	Corneana feldespática
RGE	Diorita Romeral
RMM	Mena (magnetita masiva)
RGW	Diorita de hornblenda

### 5.4.2. Caracterización Mineralógica y petrológica

El distrito mineral El Romeral esta formado por varios cuerpos de mena, siendo los principales y de mayor volumen los llamados Cerro Principal y Romeral Norte. Están integrados en una larga franja de mineral masivo y diseminado, con una dirección norte-sur y aproximadamente 3.5 Km de largo por 0.4 Km de ancho. En esta franja mineralizada coexisten cuerpos lenticulares y subverticales de alta ley, con reemplazo parcial y relleno de fracturas de la roca huésped formando zonas de baja ley (Espinoza, 1996).

La roca huésped corneana feldespática resultó del metamorfismo de contacto ocasionado por la intrusión del batolito diorítico que afectó a andesitas de la formación La Liga. Esta roca fue afectada por un intenso fracturamiento que

provocó la circulación y depositación de soluciones hidrotermales, actinolizando, silicificando y argilitizando a la roca huésped.

Este evento proporcionó una mayor porosidad a la roca favoreciendo la depositación de magnetita masiva. En las zonas donde los esfuerzos cortantes fueron más intensos a causa del evento dinámico, la corneana feldespática mineralizada derivó en un esquisto con actinolita/magnetita.

El esquisto de actinolita/magnetita destaca por su intensa foliación, la cual facilita la circulación y reacción de nuevos fluidos hidrotermales con la roca preexistente (corneana feldespática) causando metasomatismo, con la consecuente formación de cristaloblastos de hornblenda/actinolita, albita, granate y magnetita. El esquisto actinolítico se desarrolló en un ambiente térmico inicial relacionado a metamorfismo progresivo. El final del hidrotermalismo queda indicado por la depositación de sulfuros relleno de espacios abiertos en la magnetita, seguidos de la depositación de cuarzo y calcita en vetas, actinolita, epidota y clorita. En algunas zonas de yacimiento ocurre una oxidación incipiente, donde la magnetita se altera en forma de lamelas a hematita.

De acuerdo con Espinoza et al. (1984), la mineralización es contemporánea con las rocas volcánicas, pero Ruiz et al. (1965) consideran que la mineralización es un poco más joven. Mediciones radiométricas de K-Ar obtenidas de las rocas asociadas a la mineralización proporcionan un rango de edades de 100 a 128 Ma (Zentilli, 1974; Pichón 1981).

La mena de hierro principal es la magnetita masiva, que contiene hasta un 87 % de magnetita de grano grueso a fino de 20 a 800 micras, con bordes subredondeados a subangulosos. Los granos de magnetita y actinolita rellenan fracturas o espacios abiertos en la roca huésped y a través de estos reemplazan a la roca. La magnetita está asociada a actinolita y en menor proporción a sulfuros (pirita, pirrotita y calcopirita), que ocupan pequeños huecos en la magnetita.

La mena de hierro de magnetita diseminada tiene una mayor extensión en área, pero es un mineral de más baja ley y se caracteriza por llenar pequeños espacios intergranulares en las rocas huésped. Esta magnetita tiene un tamaño de 2 a 385  $\mu\text{m}$ .



#### 5.4.2.a. Diorita Romeral (Sitios RGE, RGW)

El intrusivo que afectó a las rocas preexistentes en la región es de composición diorítica. La diorita está formada por un mosaico equigranular de grano grueso, el tamaño de grano varía de 300 a 760 micras. La diorita se encuentra constituida principalmente por plagioclasas sódicas y en menor proporción hornblenda y diópsida. Como minerales accesorios se identificó esfena, biotita, zircón y apatita, generalmente incluidos en plagioclasas y en forma aislada en diópsida y hornblenda.

Las especies de minerales opacos son: titanomagnetita, ilmenita y magnetita. Los dos primeros se encuentran intercrecidos entre sí y la magnetita ocupa espacios libres intergranulares y en general presentan una alteración incipiente a hematita. Los minerales secundarios son: actinolita, clorita, cuarzo y adularia, que se encuentran rellenando espacios abiertos en la roca en forma de delgadas vetillas u ocupando espacios intergranulares entre los minerales.

*Plagioclasas sódicas.*- Son los constituyentes principales de la roca, y corresponden a andesina  $An_{32-38}$  y oligoclasa  $An_{16-22}$ . Están en una proporción del 32 %. En general tienen una forma anhedral con tamaños de 300 a 760  $\mu m$ . Los cristales al unirse forman un mosaico equigranular de grano grueso con diópsida y hornblenda. La andesina y oligoclasa se encuentran parcialmente alteradas a minerales arcillosos y sericita.

*Hornblenda.*- Se encuentra en una proporción del 18 %, tiene una forma generalmente tabular y tamaños entre 210 y 320  $\mu m$ . Se observa en contacto con las plagioclasas formando un mosaico equigranular. La hornblenda es también producto de la alteración de la diópsida. A su vez la hornblenda se encuentra alterándose a actinolita.

*Diópsida.*- La diópsida está en un 8 % en la roca. Se observa en cristales subhedrales alojados entre los cristales tabulares de las plagioclasas. Algunos de estos cristales se encuentran parcialmente alterados a hornblenda. La diópsida y la hornblenda son cortados por escasas y delgadas vetillas de actinolita.

*Minerales opacos.*- Corresponden a titanomagnetita, ilmenita y magnetita, están en una proporción del 6 %. La titanomagnetita e ilmenita están en cristales tabulares y anedrales de 3 a 350  $\mu\text{m}$  incluidos en las plagioclasas, diópsida y hornblenda. La titanomagnetita e ilmenita generalmente se encuentran juntas formando texturas lamelares tipo trellis y algunos son reemplazados por hematita y presentan texturas esqueléticas. La magnetita se observa ocupando espacios intergranulares o intersticios abiertos entre los minerales, generalmente asociada a actinolita.

*Minerales accesorios.*- Están en una proporción del 3 %, se identificó: esfena, zircón y apatito incluidos en plagioclasas. Los cristales de esfena tienen una forma euedral y miden de 10 a 30 micras. El zircón y apatita también se observaron de forma euedral y miden menos de 10 micras.

*Minerales secundarios y de alteración.*- Los minerales secundarios y de alteración son: sericita, minerales arcillosos, actinolita, clorita, cuarzo, adularia y magnetita. La sericita y los minerales arcillosos resultan de la alteración de plagioclasas sódicas. El intrusito diorítico tiene vetillas semiparalelas de menos de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, rellenas por actinolita, cuarzo, adularia y magnetita. Cuando las vetillas convergen en un espacio abierto intergranular entre las plagioclasas, son cubiertos por actinolita, cuarzo, adularia y actinolita. La actinolita acompaña a la magnetita y el cuarzo a la adularia.

Origen.- Ígneo intrusivo

#### *5.4.2.b. Corneana feldespática (Sitios RD y RCE).*

La roca huésped corresponde a una corneana feldespática (metandesita o hornfels) comprendida dentro de las facies metamórficas corneana-anfibolita, presenta una incipiente a intensa actinolización a través de fracturas y por relleno de espacios abiertos. Las fracturas cortan a la roca corneana en varias direcciones, imprimiendo en esta roca una estructura brechada.

La roca corneana feldespática gradúa a un esquisto de actinolita correspondiente a las facies metamórficas de anfibolita – esquistos verdes

(muestras de los sitios RBL, RF). Ambas rocas tienen como constituyentes principales: plagioclasas Na, ferromagnesianos, minerales opacos y minerales de alteración o secundarios. La mena de fierro (magnetita) se encuentra asociada a ambas rocas, formado el mineral llamado “diseminado”.

El mineral “masivo” está asociado principalmente a la corneana feldespática y en menor proporción al esquistos de actinolita, en ambos casos ocupa fracturas de hasta 5 cm de espesor que cortan a las rocas en varias direcciones.

La descripción mineralógica de la roca es la siguiente:

*Plagioclasas Sódicas.*- Las plagioclasas sódicas corresponden a albita y son el constituyente principal en este tipo de rocas y se observan fuertemente recrystalizadas, están en una proporción del 36 %. Sin embargo, en la muestra RCE se observan escasas plagioclasas, algunas de ellas aun conservaban un incipiente maclado, lo que permitió medir sus ángulos de extinción, correspondiendo a; oligoclasa  $An_{16-22}$  y andesina  $An_{32-38}$ . Las plagioclasas miden de 70 a 800  $\mu m$  y se encuentran formando un mosaico granoblástico con ferromagnesianos, están principalmente alteradas a minerales arcillosos y sericita (Figura 75c). Algunas plagioclasas sódicas contienen inclusiones anedrales y subedrales de 1 a 120  $\mu m$  de apatito y titanomagnetita intercrecida con ilmenita. La ilmenita forma una textura trellis con titanohematita (Figura 75f). En las plagioclasas se observan abundantes fracturas rellenas por actinolita, cuarzo y escasas epidota y esfena.

*Ferromagnesianos.*- corresponden a hornblenda, granate, actinolita y clorita, se encuentran en una proporción del 35 %. La hornblenda esta en una proporción del 25 %, presenta una forma granular y está parcialmente actinolizada (Figura 75c, d). Los granos son gruesos y miden de 250 a 600  $\mu m$ , forman un mosaico granoblástico con las plagioclasas sódicas. La hornblenda presenta abundantes fracturas de espesor entre 20 y 350  $\mu m$ , a través de las cuales es reemplazada por actinolita. El granate se encuentra en una proporción del 20 %, tiene una forma granular y está asociado a la albita. La hornblenda forma un mosaico

granoblástico y presenta fracturas cubiertas por cuarzo granular, los espacios intergranulares están ocupados por magnetita. Algunas vetillas de clorita también se identificaron en la hornblenda.

*Minerales opacos.*- En menor proporción en la roca se observan granos irregulares de titanomagnetita e ilmenita homogéneamente diseminados en plagioclasas, estos miden de 1 a 350 micras. La titanomagnetita contiene lamelas de hematita y ambas forman una textura trellis, la ilmenita también es reemplazada por hematita y a su vez por rutilo (Figura 75f). El rutilo y la hematita también se observan en forma granular diseminados en la roca. Escasa ilmenita y titanomagnetita intercrecidas de forma tabular están incluidas en plagioclasas fuertemente actinolizadas. En otras áreas, donde la actinolización fue total, los cristales tabulares de ilmenita y titanomagnetita se observan en una posición preferente y siguiendo la dirección de flujo de la actinolita. Magnetita de origen hidrotermal ocupa espacios abiertos en la roca y o está en granos individuales incluidos en actinolita, generalmente muestra una textura esquelética con bordes corroídos y presenta fracturas rellenas por actinolita (muestra RD) y espacios abiertos (huecos) rellenos por pirita y calcopirita.

*Minerales de alteración y secundarios.*- Los minerales de alteración y secundarios son: sericita, minerales arcillosos, actinolita, cuarzo, calcita, clorita y epidota. La alteración de la roca inicio con silicificación, argilitización, sericitización y actinolización y se manifiesta principalmente a través de fracturas que cortan plagioclasas y hornblenda.

Las plagioclasas sódicas se alteran a minerales arcillosos y sericita. La hornblenda es reemplazada a través de fracturas y a lo largo de sus líneas de cruce por actinolita y clorita. La calcita y cuarzo rellenan fracturas también en las plagioclasas y hornblenda. La epidota se presenta en vetillas que miden hasta 50 micras de espesor que cortan a la actinolita y en ocasiones a las vetillas de clorita. Sin embargo, se observan vetillas de clorita de un verde más intenso cortando vetas de epidota y actinolita.

Orígen.- Metamorfismo de contacto

#### 5.4.2.c. Esquisto de Actinolita (Sitios RBL, RF).

La corneana feldespática gradúa a un esquisto de actinolita comprendido dentro de las facies de anfibolita – esquistos verdes (Figura 75a, b, c, d, e). Esta roca se caracteriza por mostrar un mosaico poligonal de grano medio a grueso de 30 a 350  $\mu\text{m}$ . El esquisto de actinolita esta formado por hornblenda/actinolita, albita fuertemente recristalizada, granate y magnetita. La magnetita presenta espacios abiertos intergranulares con tamaños mayores a 150  $\mu\text{m}$ , ocupados por pirita, pirrotita y calcopirita. Se identifican vetillas de clorita, epidota y cuarzo.

*Hornblenda-actinolita.*- El mineral más abundante es la actinolita y en menor proporción la hornblenda. La actinolita se encuentra en cristaloblastos de forma poligonal unidos en grupos de tres, formando ángulos de  $120^\circ$ , que dan lugar a un mosaico granoblástico poligonal con albita, magnetita y granate. El tamaño de los cristaloblastos varía de 250 a 350  $\mu\text{m}$ . La actinolita también se identificó rellenando espacios abiertos en la roca corneana y en el intrusivo diorítico, generalmente forma vetillas con espesores entre 15 y 35 micras. Las vetillas de actinolita son cortadas por clorita que también ocupa espacios abiertos en la roca.

La actinolita presenta inclusiones ( $< 15 \mu\text{m}$ ) de apatito. En forma aislada existen cristales euhedrales de hornblenda parcialmente reemplazada por la actinolita.

*Plagioclasas.*- Las plagioclasas corresponden a albita y están fuertemente recristalizadas, también se presentan en cristaloblastos de 200 a 375 micras de forma poligonal unidos en grupos de tres, formando puntos triples de  $120^\circ$  con magnetita, granate y actinolita. Algunas vetillas de clorita y epidota cortan a la albita, estas tienen espesores de hasta 35 micras.

*Granate.*- El granate se encuentra en menor proporción, está en forma de granos poligonales de 150 a 250  $\mu\text{m}$ , los cuales se unen en puntos triples con albita y actinolita, formando todos un mosaico granoblástico.

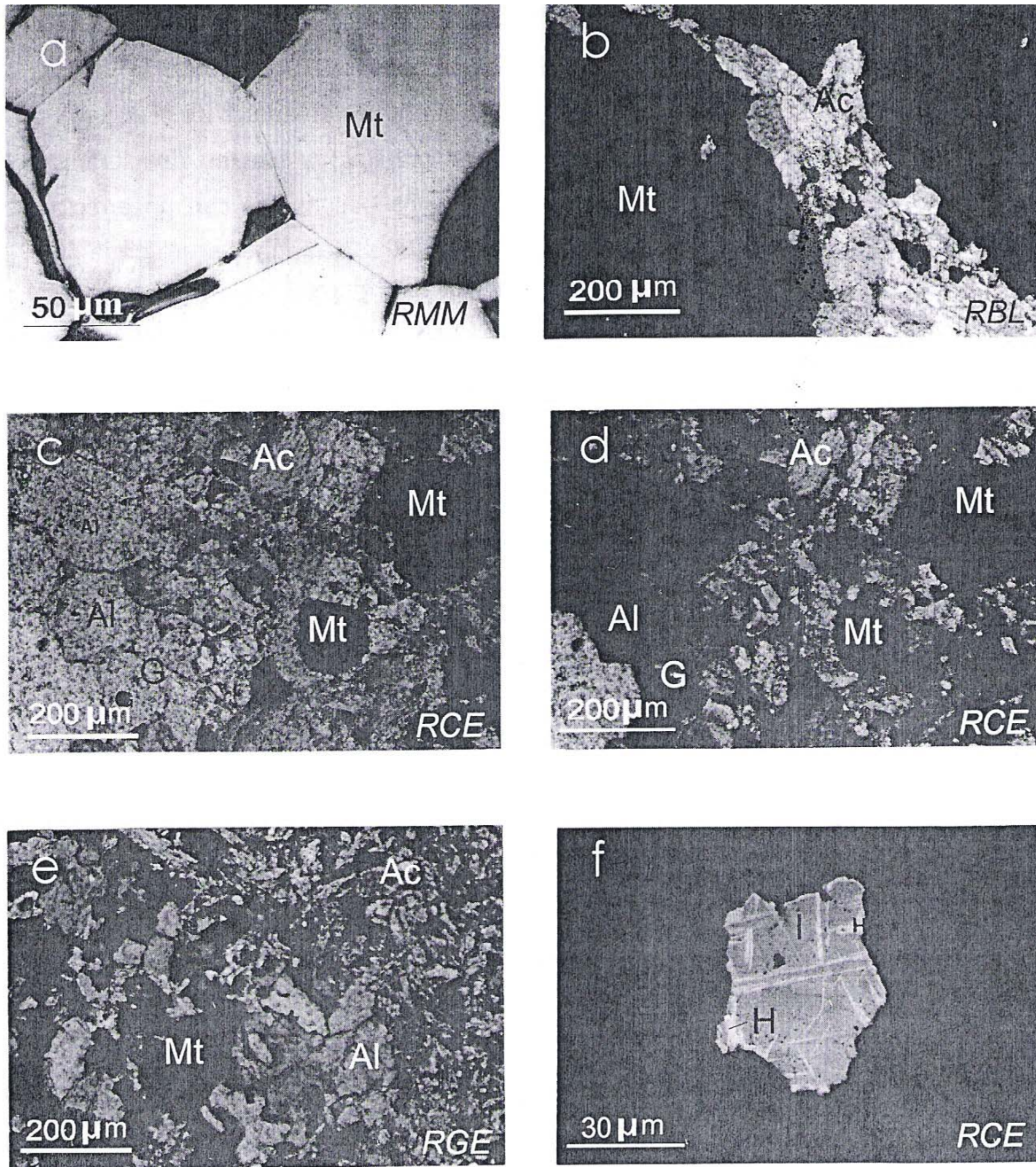
*Clorita – epidota – cuarzo.*- La clorita forma vetillas con espesores menores a 25 micras y ocupa espacios intergranulares abiertos entre la albita y la actinolita.

Vetillas de epidota cortan a las vetillas de clorita, las que tienen un espesor de 2 a 15  $\mu\text{m}$ . El cuarzo es granular, de grano fino a medio (3 a 18  $\mu\text{m}$ ) y se observa entre los espacios intergranulares de la albita, magnetita y actinolita. En otras áreas corta a estos minerales a través de delgadas fisuras e intersticios (< de 15  $\mu\text{m}$ ). El cuarzo contiene inclusiones de cristales euedrales de apatito de < 15  $\mu\text{m}$ .

*Minerales opacos.*- La magnetita es el mineral principal y está en dos formas texturales: 1) magnetita en forma de cristaloblastos poligonales con un arreglo textural en grupos de tres, formando ángulos de 120°. 2) magnetita en forma de pequeñas masas irregulares con un tamaño superior a 1300 micras, cortando a hornblenda parcialmente actinolizada y en octaedros. Abundantes fracturas cortan a la magnetita en varias direcciones y son ocupadas por actinolita, clorita y cuarzo.

Orígen.- Metamórfico de contacto progresivo hacia las facies esquistos verdes.





**Figura 75.** Imágenes al MO de la mena de hierro y la roca huésped del depósito de El Romeral. **a)** Cristales de magnetita (Mt) unidos en grupos de tres, formando contactos rectos entre sí y ángulos de  $120^\circ$  (textura granular poligonal), MO luz reflejada. **b)** Esquisto de actinolita con magnetita. Cristaloblastos de actinolita (Ac) y magnetita (Mg) en contacto recto y formando puntos triples a  $120^\circ$ . MO luz transmitida. **c)** Coneana feldespática con albita, magnetita, la roca está formada por un mosaico granoblástico poligonal de albita (Al), granate (G) y magnetita, con una fuerte actinolización (Ac), MO, luz transmitida con nicols paralelos. **d)** Campo igual a c, adquirido con nicols cruzados. **e)** Brecha diorítica fuertemente recrystalizada y actinolizada. La roca muestra un mosaico de plagioclasas (Pl) y la actinolita se encuentra reemplazando a la roca a través de fracturas. MO luz transmitida. **f)** Cristal anedral de ilmenita con lamelas de hematita (H), formando una textura tipo trellis, MO, Luz reflejada.



#### 5.4.2.d. Mineralogía del Mineral Masivo (Sitios RBL, RF, RMB, RMM).

*Magnetita*.- El mineral masivo es una mena de alta ley y corresponde a las muestras colectadas RBL, RF, RMB, RMM (Figura 76). La magnetita masiva, al microscopio de polarización, se observa en forma de cristaloblastos con tamaños de 20 a 800 micras, con los bordes del cristal rectos y en un arreglo en grupos de tres, acomodados en forma simétrica por puntos triples, con ángulos interfaciales de 120°. En algunas áreas la magnetita está en contacto con hornblenda – actinolita – albita – granate. Los espacios intergranulares entre la magnetita son ocupados por pirita, pirrotita, calcopirita, cuarzo con huecos rellenos por argentita y oro nativo, calcita, actinolita y clorita.

La magnetita masiva forma pequeñas masas irregulares con un tamaño superior a 1300 micras, las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido muestran magnetita masiva con espacios abiertos ocupados por actinolita (Figura 76a - b). La composición química y la fórmula estructural de las magnetitas analizadas por microsonda electrónica se reportan en la tabla No. 1. Abundantes fracturas cortan a la magnetita en varias direcciones y son ocupadas posteriormente por actinolita, clorita y cuarzo. La magnetita es parcialmente reemplazada por lamelas de hematita, tiene espacios intergranulares que son ocupados por pirita, pirrotita, calcopirita, actinolita, calcita y/ o cuarzo.

*Hematita*.- Es un mineral escaso, en todos los casos se observó como producto de alteración de la magnetita. La hematita reemplaza a la magnetita a través de sus líneas de cruceo y ambas forman una textura lamelar tipo trellis, por reemplazamiento de la magnetita a través de sus líneas de cruceo por hematita .

*Sulfuros*.-Los sulfuros identificados son: pirita, pirrotita y calcopirita. La pirita se identifica en los espacios intergranulares de los granos de magnetita, también forma delgadas vetillas en la magnetita y actinolita con espesores de 10 a 50 µm. La pirrotita y calcopirita rellenan huecos (diámetro 50 µm) en pirita y magnetita.

*Calcita y cuarzo*.- La calcita y el cuarzo ocupan espacios entre los cristales de magnetita o se alojan en delgadas vetillas que cortan a la magnetita en varias

direcciones. El cuarzo es el primero en recubrir la cavidad seguido por la calcita. El cuarzo también tiene algunos huecos cubiertos por argentita y oro nativo.

*Argentita y oro nativo.*- Ambos minerales se observan juntos. El oro nativo rellena huecos en el cuarzo, el oro nativo tiene un tamaño de 2 a 5  $\mu\text{m}$  y está parcialmente rodeado por argentita, este último mineral tiene un tamaño de 10 a 12  $\mu\text{m}$ .

*Actinolita – Clorita.*- La actinolita se observa en vetillas que cortan a la magnetita, calcita y cuarzo. Estas vetillas tienen un espesor que varía de  $\sim 1$  a 25  $\mu\text{m}$ . La clorita reemplaza a la actinolita a través de intersticios y rellena espacios abiertos en forma de vetas en la roca huésped.

#### 5.4.2.e. Mineralogía del Mineral Diseminado (muestras RD y RCE)

El mineral metálico principal es magnetita y en menor proporción sulfuros.

*Magnetita.*- El mineral diseminado es una mena de baja ley. La magnetita se presenta en tamaños de  $\sim 2$  a 385  $\mu\text{m}$  y ocupa espacios intergranulares libres en la roca corneana feldespática, así como entre los granos de plagioclasas, hornblenda y diópsida. También se identifica en el esquisto de actinolita, aquí la magnetita se encuentra diseminada en la actinolita en forma de cristales octaédricos o en forma de cristales irregulares, ambos tienen bordes corroídos. La magnetita presenta delgadas vetillas ocupadas por calcita, cuarzo y sulfuros.

*Cuarzo y calcita.*- El cuarzo se observa en forma aislada relleno de vetillas en la magnetita, las vetillas tienen un espesor promedio de 15 micras y generalmente también contienen calcita, en este caso la calcita sigue a la depositación del cuarzo, formando con este una textura de crustificación.

*Sulfuros.*- Los sulfuros identificados son pirita, pirrotita y calcopirita. Los sulfuros se encuentran en una proporción menor al 5 % y en todos los casos ocupan espacios abiertos (huecos) localizados en forma aislada en la magnetita.

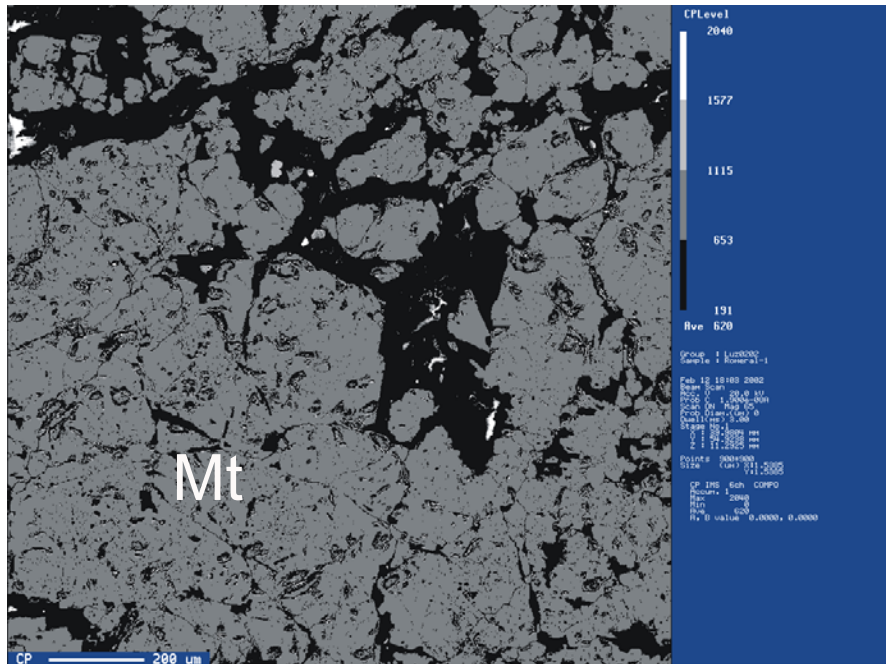
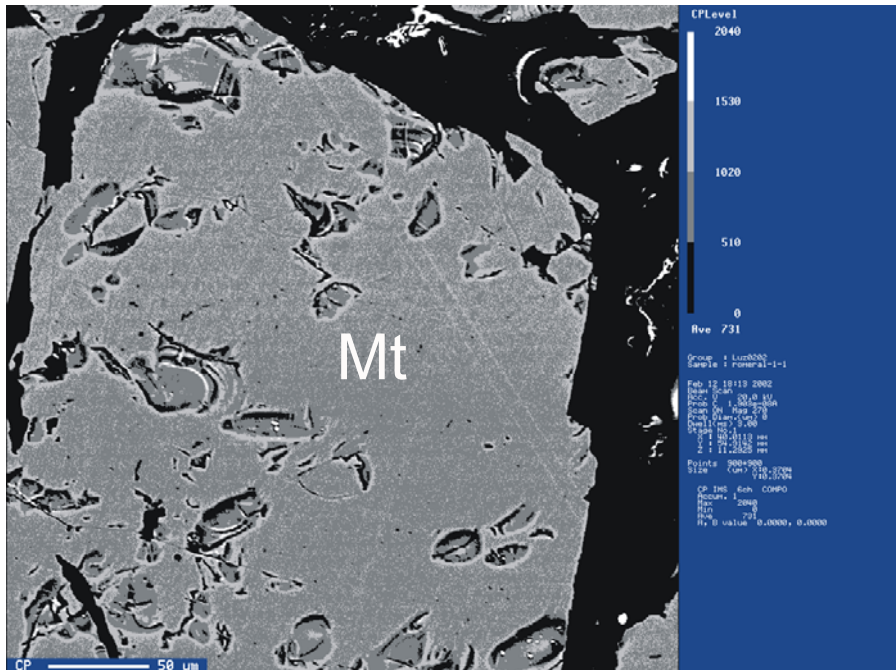


Figura 76. Imagen obtenida por EPMA de la magnetita masiva.

### 5.4.3. Química Mineral

En La tabla No. 22 se reportan la química mineral y formula estructural de las especies minerales principales, identificadas en las muestras RMB, RF, RGE. Así también se muestran en las imágenes siguientes, los puntos analizados por EPMA correspondientes a estas muestras.

**Tabla 22.** Composición química y formula estructural de magnetita, ilmenita, actinolita y esfena, del depósito El Romeral, Chile.

% wt.	RMB (1)	RMB (2)	RMB (3)	RMB (4)	RF (1)	RGE (1)	RF (2)	RF (3)	RMB (5)
SiO <sub>2</sub>	---	---	0.24	---	0.09	0.39	---	0.14	51.55
TiO <sub>2</sub>	0.64	0.33	0.49	0.18	0.56	---	49.77	51.09	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0.82	0.07	---	0.62	---	---	---	3.22
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.57	0.74	1.42	1.16	---	0.25	---	0.24	---
CrO <sub>3</sub>	---	---	0.38	0.08	---	---	---	0.51	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.32	66.43	66.69	66.15	67.63	68.54	---	---	7.89
FeO	30.29	29.85	30.00	29.76	30.44	30.84	49.79	42.25	3.55
MnO	---	---	0.70	---	---	---	---	4.38	---
CoO	---	1.04	---	1.90	---	---	---	0.42	---
MgO	---	---	---	---	0.57	---	---	---	15.42
NiO	---	0.01	---	0.54	---	---	---	0-028	---
CaO	---	0.36	---	---	0.12	---	0.42	0.94	17.41
Na <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	---	---	---	0.53
K <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	---	---	---	0.03
<b>TOTAL</b>	<b>99.82</b>	<b>99.49</b>	<b>99.99</b>	<b>99.80</b>	<b>100.03</b>	<b>100.02</b>	<b>99.98</b>	<b>99.99</b>	<b>99.6</b>
Si	---	---	0.075	---	0.091	0.110	---	0.006	7.602
Ti	0.149	0.074	0.112	0.037	0.128	---	1.921	1.946	---
Al	---	0.297	0.026	---	0.049	---	---	---	0.560
V	0.582	0.185	0.002	0.296	---	0.074	---	0.012	---
Cr	---	---	0.112	0.185	---	---	---	0-018	---
Fe <sup>3+</sup>	15.561	15.378	15.607	15.307	15.460	15.833	---	---	0.868
Fe <sup>2+</sup>	7.782	7.689	7.822	7.653	7.749	7.917	2.137	1.790	0.434
Mn	---	---	1.187	---	---	---	---	0.189	---
Co	---	0.259	---	0.462	---	---	---	0.018	---
Mg	---	---	---	---	0.256	---	---	---	3.384
Ni	---	0.002	---	0.129	---	---	---	0.001	---
Ca	---	0.111	---	---	0.036	---	0.022	0.052	2.746
Na									0.158
K									0.006

*Leyenda: RMB (1-4), corresponden a campos seleccionados de magnetita masiva del Cerro Principal. RF (1), es la magnetita diseminada en el esquisto actinolítico al norte del cuerpo principal RGE (1), es magnetita relleno de espacios abiertos en la roca. RF (2,3), es ilmenita en el esquisto actinolítico en contacto con la diorita Romeral. RMB (5), es actinolita en el Cerro Principal.*

#### 5.4.4. Propiedades Magnéticas

##### 5.4.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD}$ )

En este estudio se utilizó el parámetro de baja a alta frecuencia, para detectar cualitativamente la presencia de granos de tamaño ultrafino (0 a  $\approx 0.03 \mu\text{m}$  (30 nm)), con un comportamiento superparamagnético, siguiendo el modelo propuesto por Dearing et al., 1996. La predicción de este modelo está soportada, en base al valor del porcentaje de  $\chi_{FD\%}$  y la masa específica. La masa específica puede usarse para estimar la concentración de granos superparamagnéticos en una muestra. Así también señala que tamaños de grano con multidominios (MD) tienen un valor de  $\chi_{FD\%}$  cercano a 0.

La tabla 23. Muestra los valores en porcentaje de los parámetros de frecuencia ( $\chi_{FD\%}$ ) sobresalen por su porcentaje de  $\chi_{FD\%}$  cercano a 0 %. Este valor de acuerdo con Dearing et al., 1996, es atribuido a la presencia de granos de dominio múltiple (MD).

**Tabla No. 23.** Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia

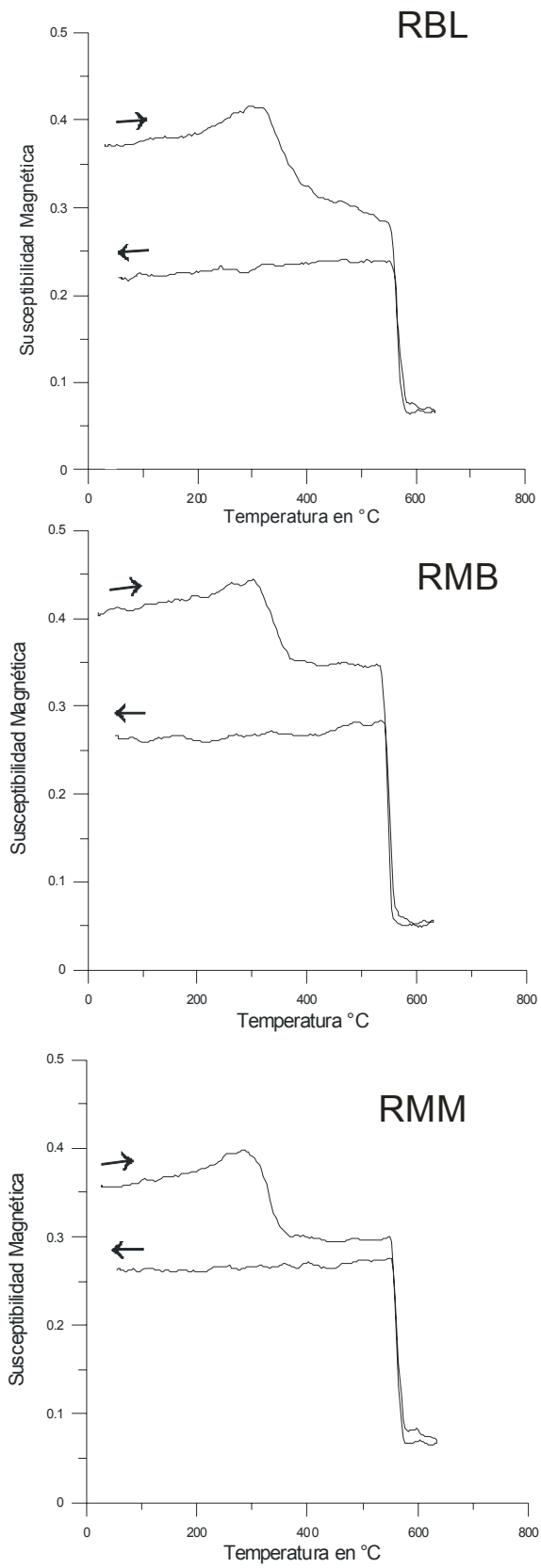
Muestra	Tamaño de grano en $\mu\text{m}$	$\chi_{LF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{HF}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD}$ $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$\chi_{FD\%}$
RMM	30 - 88	133.06	133.01	0.05	0.04
RMB1	> 1300	87.34	87.17	0.17	0.19
RBL	20 - 800	45.78	45.78	0.00	0

#### 5.4.4.b. Susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura

El estudio de susceptibilidad magnética se realizó en muestras de magnetita de los principales cuerpos mineralizados.

Las muestras RBL-5, RMB-1 y RMM-4Z corresponden a muestras del mineral masivo de alta ley, constituido principalmente por magnetita. Generalmente la magnetita tiene espacios abiertos ocupados por actinolita, en la muestra RBL-5 este mineral es muy abundante.

La Figura 77 ilustra las gráficas de susceptibilidad magnética a alta temperatura de las muestras del mineral masivo. Todas las gráficas muestran un levantamiento de la curva entre 265 a 350 °C, este efecto es producido por la transformación de magnetita a maghemita. A 575° C se produce la caída de la curva, indicando el punto de Curie de la magnetita ( $T_c = 575^\circ \text{C}$ ). Después de los 650 °C empieza la oxidación de la maghemita a hematita, este proceso no se completa totalmente quedando núcleos de maghemita. La presencia de maghemita en la muestra afecta su magnetismo, el cual provoca una curva de enfriamiento cercana a la curva de calentamiento, sin que esta sea reversible.



**Figura 77.** Gráficas de susceptibilidad magnética de muestras de mena del depósito El Romeral



#### 5.4.4.c. Magnetización y Ciclo de histéresis

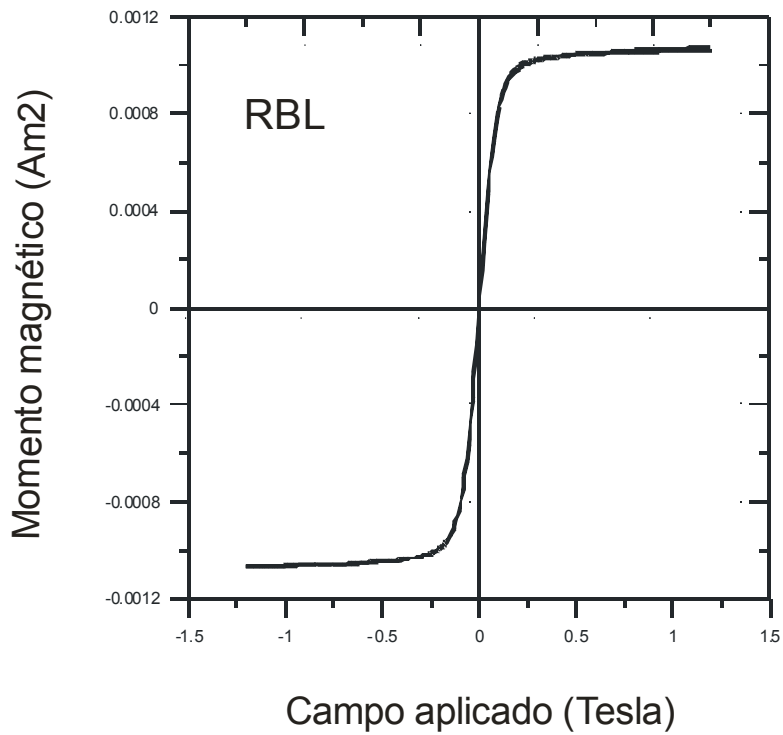
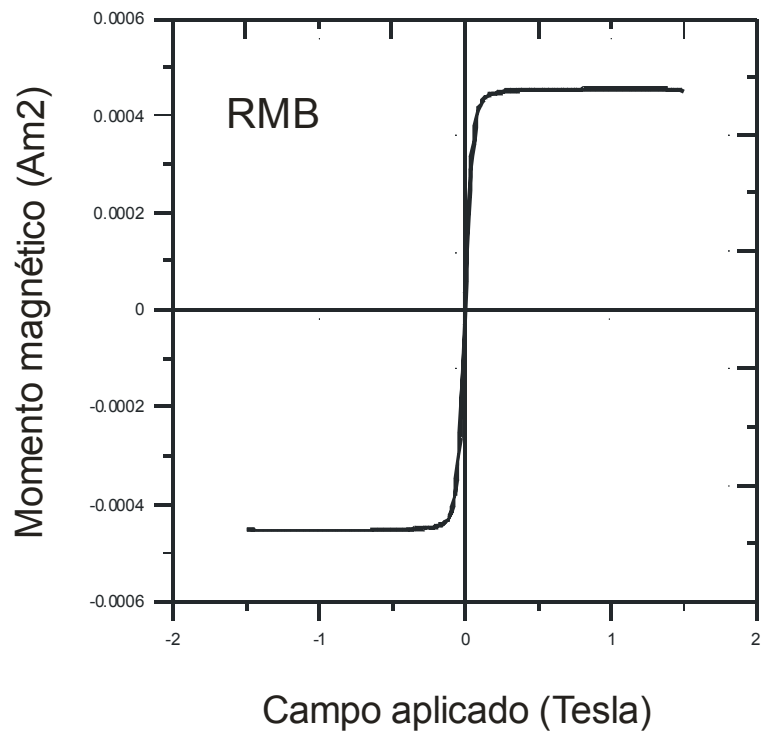
La figura 78 despliega el ciclo de histéresis obtenida a temperatura ambiente, aplicando un campo máximo de 1.2 T, para dos muestras de mena.

Ambas curvas de histéresis corresponden a magnetita fuertemente magnética, destacan por su curva en forma de rampa, cercana al origen. La curva de la muestra RBL4-Y se satura alrededor de los 260 mT y la muestra RBL5-7 alrededor de lo 160 mT. Los valores de saturación de ambas muestras, están por abajo de la máxima coercitividad de la magnetita de 300 mT (Lowrie, 1990). En la tabla 24 se muestran los parámetros de coercitividad de la magnetita del depósito de El Romeral.

**Tabla 24.** Parámetros de Coercitividad de magnetita del depósito El Romeral

Muestra	Mr ( $\mu\text{Am}^2$ )	Ms ( $\mu\text{Am}^2$ )	Mr/Ms	Hc (mt)	Hcr (mt)	Hcr/Hc	W (mg)	Ms/W ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ )
RMB	3.07	183.0	0.017	1.52	8.15	5.36	3.4	53.82
RBL	12.0	1040.0	0.012	1.06	8.00	7.54	17.5	59.43

W = peso

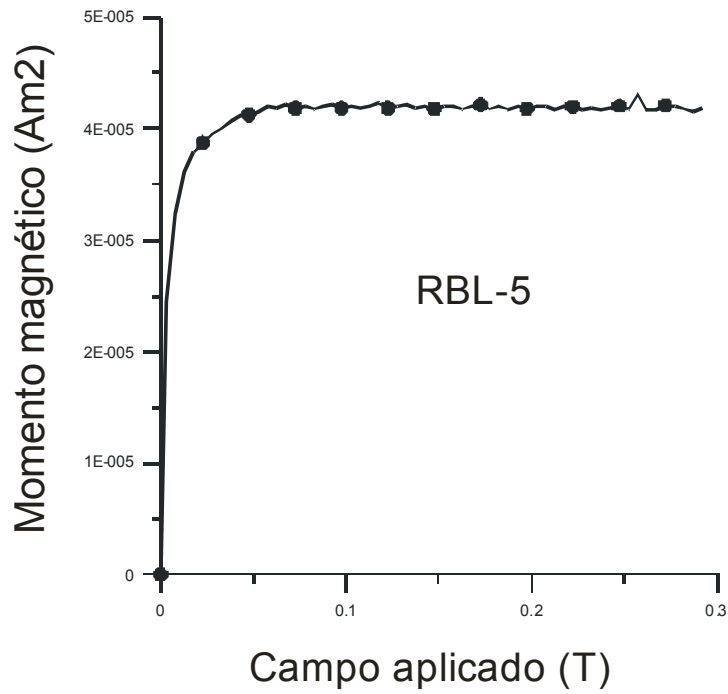
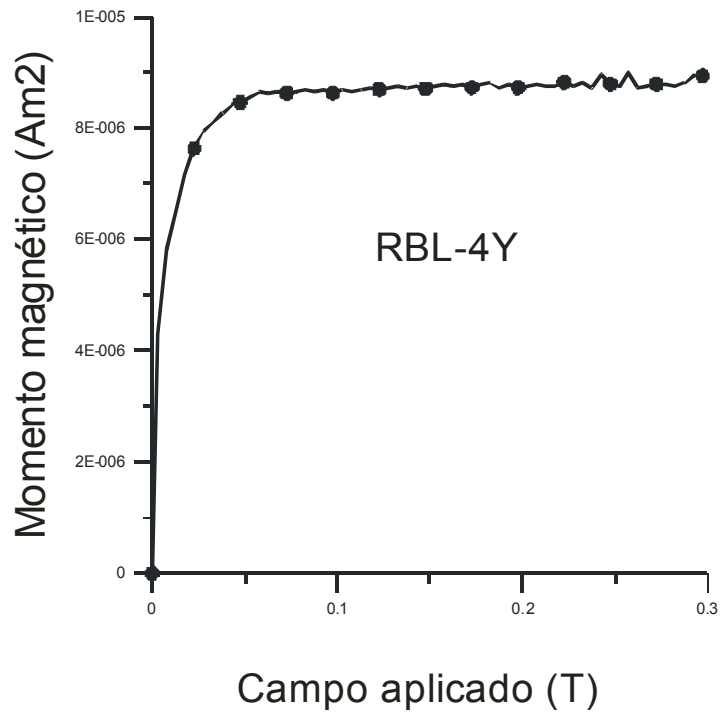


**Figura 78.** Ciclos de histéresis de muestras de magnetita, correspondientes al mineral masivo.

La muestra RMB presenta una coercitividad de 1.52 mT y la muestra RBL de 1.06 mT. La relación entre la coercitividad remanente/fuerza coercitiva ( $H_{cr}/H_c$ ) contra la magnetización remanente/magnetización de saturación ( $M_r/M_s$ ), corresponden a 5.36 y 0.017 respectivamente para la muestra RBL, la muestra RBL tiene los parámetros 7.54 y 0.012 respectivamente. Los valores obtenidos de ambas muestras quedan dentro de un estado de dominio múltiple (MD), en función de los intervalos marcados por los diagramas de Day et.al. (1977).

El ciclo de histéresis muestra que la coercitividad aumenta en la muestra RMB este comportamiento se atribuye a una disminución del tamaño de grano.

Las curvas de adquisición del magnetismo remanente isotermal (IRM) en las muestras analizadas se ilustran en la Figura 79. La IRM de muestras de magnetita de El Romeral, exhiben un rápido incremento de la magnetización a campos bajos a 72 mT. Los datos obtenidos anteriormente en el depósito de Peña Colorada, en muestras de magnetita granulométricamente controladas, demostraron que partículas de magnetita con tamaños muy finos ( $< 7 \mu\text{m}$ ) requieren de una mayor intensidad de campo magnético para lograr su saturación magnética (~ hasta 152 mT), no así las muestras con partículas de tamaño fino ( $> 20 \mu\text{m}$ ) que logran su saturación magnética con una menor intensidad de campo magnético (~78 mT).



**Figura 79.** Progresiva adquisición de IRM en partículas de magnetita, correspondientes al mineral masivo a escala micrométrica.

#### 5.4.5. Petrogénesis y metalogénesis

En la tabla No. 23 se muestra la secuencia paragenética propuesta para el yacimiento de hierro El Romeral. El emplazamiento de la mineralización de hierro tiene lugar después de ocurrida la intrusión diorítica (Unidad Diorita Romeral), que afectó a las andesitas preexistentes de la unidad Cretácica La Liga (Bookstrom, 1977). Ambas rocas diorita y andesita están constituidas principalmente por plagioclasa de las variedades oligoclasa  $An_{16-22}$  y andesina  $An_{32-38}$  alteradas a minerales arcillosos y sericita. En forma granular se observa hornblenda, diópsida, esfena y cristales de apatito y zircón incluidos en plagioclasas, así como granos irregulares de ilmenita y titanomagnetita diseminados homogéneamente y parcialmente reemplazados en forma lamelar por hematita. En algunos casos la ilmenita esta parcialmente alterada a rutilo. La intrusión del protolito ígneo calco-alcalino dio lugar a la formación de corneana feldespática con abundante hornblenda en un ambiente térmico de la facie metamórfica corneana-anfibolita, ocurre a una temperatura de 450 a 700 °C y presiones de moderadas a altas (3000 – 8000 bars). Melgarejo (1997) menciona que una secuencia ideal de grado medio, tiene una secuencia paragenética: hornblenda-plagioclasa ± cuarzo ± titanita y corresponde a la facie corneana anfibolítica, formadas en un rango de temperatura de 300 °C a 750 °C. La corneana feldespática se caracteriza por un mosaico granoblástico formado principalmente por plagioclasas fuertemente recrystalizadas y hornblenda. Ambos minerales están reemplazados por actinolita a través de intersticios y fracturas (muestras RD, RCE).

La acción de fallas activas del sistema Romeral, ocasionaron un fuerte fracturamiento en la corneana, favoreciendo la circulación de fluidos hidrotermales y la consecuente alteración de la roca, como: silicificación, argilitización y actinolización con depositación posterior de magnetita masiva. Esta asociación se observa claramente en las muestras RD, RMB, RCE y RGE, en esta última muestra destaca la magnetita en pequeñas masas irregulares cortando a cristales de hornblenda parcialmente actinolizados, lo que evidencia la depositación posterior de la magnetita. En este punto es importante mencionar que la magnetita

en todos los casos se observó asociada a la actinolita y se presenta en dos modalidades texturales; 1) principalmente masiva, formada por magnetita granular de grano grueso a fino con bordes subredondeados a subangulosos, donde los granos tienden a unirse o agregarse formando una textura masiva o en su variante granoblástica; 2) La segunda forma textural de la magnetita es diseminada, se caracteriza por granos individuales y diseminados en actinolita, ambos minerales ocupan espacios abiertos en la roca huésped.

El fracturamiento es atribuible a un fenómeno dinámico que involucró la formación de fallas con rumbo norte-sur y noroeste, relacionadas al sistema de Fallas Romeral (Espinoza, 1996). En las zonas donde los esfuerzos cortantes fueron más intensos por la cercanía a fallas activas, se formaron esquistos de actinolita con magnetita intensamente foliados, como sucede al noreste del cuerpo mineralizado Cerro Principal, muestra RBL y RF. Romo (1981), hace una observación sobre las rocas foliadas, indicando que existe un reordenamiento de los minerales constituyentes de la roca, paralelo al sistema de fallamiento de la región, involucrando la formación de fallas con rumbo norte – sur y noroeste. Este evento provocó que la roca huésped (corneana feldespática) sufriera una intensa foliación, favoreciendo la circulación y reacción química de soluciones hidrotermales con la roca huésped (actinolización).

Al disminuir las condiciones de presión y temperatura el metamorfismo se hace retrogrado provocando el metasomatismo de la roca huésped (corneana feldespática), favoreciendo la hidratación y carbonatación de sus minerales máficos y óxidos, dando lugar a la sucesión paragenética; actinolita-clorita-epidota-albita, en un ambiente térmico de la facie esquistos verdes. Turner y Verhoogen (1960) mencionan que la facies de esquistos verdes está comprendida en un rango de temperatura de baja a moderada (300 a 500 °C) y presiones hidrostáticas entre 3000 a 8000 bars. La albita, actinolita y magnetita tienen un arreglo textural granular poligonal y heterogranular. Los granos minerales individuales se reúnen en grupos de tres formando puntos triples con ángulos de 120°, consolidándose finalmente en una roca en completo equilibrio, bajo las nuevas condiciones de presión y temperatura, aunado a los cambios

mineralógicos y texturales que tuvieron lugar y que ayudaron a incrementar la porosidad de la roca. Bard (1985) indica que una textura poligonal es rica en puntos triples y es análoga a rocas que han cristalizado previamente por esfuerzos, alcanzando la roca finalmente su equilibrio.

La última fase de depositación y alteración hidrotermal esta indicada por la presencia de sulfuros rellenoando espacios abiertos en la magnetita, con la siguiente secuencia de depositación: pirita, calcopirita y pirrotita. Continúo la presencia de actinolita y cuarzo, más argentita y oro nativo rellenoando espacios abiertos en el cuarzo, La ateración hidrotermal continuo con la depositación de clorita, epidota, calcita y adularia rellenoando pequeñas vetillas en la roca huésped. La adularia es un mineral abundante en las rocas huésped alteradas y relacionadas a yacimientos hidrotermales de baja temperatura, por esta razón se atribuye su formación a la última fase hidrotermal en condiciones de baja temperatura. Tornos (1997) menciona que el equilibrio progresivo del fluido hidrotermal con la roca de caja ocurre mediante un complejo sistema de reacciones de hidratación e intercambio iónico, dando lugar a variaciones en la composición del fluido; en su pH y en el estado redox. La roca a su vez va cambiando su mineralogía progresivamente hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Las rocas hidrotermales originadas por eventos metamórficos, presentan texturas similares a las rocas metamórficas, por lo tanto las técnicas de estudio aplicadas son muy similares. La textura aplítica mencionada por Bookstrom, (1977) y probablemente reconocida en campo, podría atribuirse a plagioclasas de grano grueso (300 a 760  $\mu\text{m}$ ) de la diorita Romeral, y según la ubicación (muestra RF), tratarse de las mismas plagioclasas ya recristalizadas que tienden a crecer y formar texturas granoblásticas, cambiando la roca a una corneana feldespática, por efecto del metamorfismo de contacto que afectó a la región.

En la región existen diques de composición diorítica, como es el caso de la muestra RD, la cual se encuentra metamorfoseada, sugiriendo que se emplazó antes al evento metamórfico, ya que existen evidencias mineralógicas y texturales semejantes a la muestra RCE, también metamorfoseada y clasificada como un



hornfels feldespático. Estas muestras son producto del metamorfismo de contacto que afectó a la región. La muestra RD se caracteriza por una textura granoblástica formada por plagioclasas fuertemente recristalizadas, en menor proporción se observan granos de hornblenda y escasos xenobláastos de titanomagnetita y hematita homogéneamente distribuidos en la roca. La roca esta fuertemente brechada por fracturas cubiertas principalmente por actinolita, magnetita, pirita y calcopirita, así como clorita, epidota, calcita y cuarzo. La actinolita reemplaza a la hornblenda y está intensamente asociada a magnetita granular con huecos rellenos por pirita y calcopirita. Las características mineralógicas y texturales presentes en la muestra RD del dique señalan un comportamiento semejante a las muestras de las Unidades La Liga y Diorita Romeral, las cuales han sufrido cambios por efecto de un metamorfismo progresivo hidrotermal. Por lo tanto la muestra RD (dique) también fue afectada por metamorfismo de contacto e hidrotermal.

Bookstrom (1977), observó que los diques están constituidos principalmente por rocas de composición diorítica porfírica o rocas de textura aplítica y dioritas porfídicas, e indica que estos diques son posteriores a la mineralización, sin embargo; en algunas áreas son cortados por vetas de magnetita – actinolita y posteriormente por vetas que contienen: clorita, calcita, cuarzo, magnetita, calcopirita y calcocita. Bookstrom (1977) señala dos posibles explicaciones para su formación; la primera explica que la magnetita asociada a actinolita se depositaron a causa de una removilización de la mineralización, redepósito de los minerales en el dique. La segunda causa puede ser debida a depositación mineral y alteración – reemplazamiento hidrotermal postdique. también destaca en las muestras de dique dioríticos, la presencia de granos de titanomagnetitas impuras, asociadas en una proporción muy pequeña a hematita, pseudobroquita y o maghemita, homogéneamente diseminadas y reemplazadas por magnetita de depositación posterior, a estos minerales les atribuyó un origen magmático en contraste con la magnetita de origen hidrotermal que se deposita en vetas ó que está muy asociada a actinolita.


Las asociaciones minerales y texturales observadas en las unidades La Liga y Diorita Romeral, muestran un metamorfismo de contacto seguido de un metamorfismo progresivo hidrotermal. Este último evento está comprendido dentro de las facies anfibolita-esquitos verdes causado por metasomatismo progresivo al disminuir las condiciones de presión y temperatura, que concluye finalmente con la alteración hidrotermal intensa de la roca huésped (nuevamente actinolización, sericitización, cloritización, epidotización y feldespatización (formación de adularia). Esta serie de eventos afectaron tanto a las andesitas de la unidad La Liga, como al intrusivo conocido como Diorita Romeral y a los diques dioríticos que cortan estas unidades. En las muestras de las unidades La Liga, Diorita Romeral y los diques dioríticos se identificaron ilmenita y/o titanomagnetita en forma de granos individuales homogéneamente diseminados en las rocas. En los esquitos de actinolita solo se conservó ilmenita de forma irregular y bordes fuertemente corroídos, la cual se observa en reliquias diseminadas aisladamente en la actinolita o plagioclasas recristalizadas, la ilmenita es de origen magmático y se forma por oxidación de titanomagnetita. La titanomagnetita se identificó en las rocas intrusivas y extrusivas fuertemente metamorfoseadas, se le atribuye un origen magmático. Este mineral se altera parcialmente a ilmenita y esta, a su vez, a rutilo. La magnetita solo se identificó asociada a la mineralización hidrotermal.

Los parámetros de coercitividad de la magnetita perteneciente a la zona mineralizada del depósito El Romeral, demuestran un predominio de partículas de dominio múltiple, con diferencias menores en el tamaño de grano. Las gráficas de IRM exhiben un rápido incremento de la magnetización en campos débiles, con un rango de saturación de 72 mT. Los valores de  $\chi_{FD}\%$  son cercanos a cero lo que corrobora la presencia de partículas de MD. Las curvas de susceptibilidad magnética a altas temperaturas ilustran la transformación de la magnetita MD a maghemita a partir de los 280 °C. Su paso de maghemita a hematita es en la periferia del grano, debido a su grueso tamaño, provocando durante el enfriamiento un alto grado de susceptibilidad magnética en la muestra, por la presencia de núcleos de magnetita-maghemita. Esta condición forma una curva de enfriamiento cercana a la curva de calentamiento.

**Tabla 25.** Secuencia paragenética propuesta para el yacimiento El Romeral

MINERAL	ETAPAS DE MINERALIZACIÓN					
	I	II	III	IV	V	VI
Magnetita		—				
Plagioclasas	—					
Hornblenda	—					
Granate	—					
Actinolita		—				
Pirita				—		
Calcopirita					—	
Pirrotita				—		
Albita			—			
Cuarzo		—				
Oro nativo					—	
Argentita					—	
Arcillas		—				
Sericita		—				
Clorita			—			
Calcita			—			
Epidota				—		
Adularia						—
Titanomagnetita	—					
Ilmenita	—					
Hematita						—
Rutilo	—					
<b>Alteración Hidrotermal</b>					Actinolización	Argilización Feldespatización Silicificación Cloritización Epidotización
					Sericitización	
				←————→		
				←————→		

--	--	--	--	--	--	--

<b>Oxidación</b>	De:				A:	
	Magnetita				a Hematita	

Etapa I.- Metamorfismo de Contacto, Facies Corneana

## ***Etapa II.- Hidrotermal de mediana temperatura***

Etapa III.- Metamorfismo Dinámico, Facies Esquistos Verdes

Etapa IV.- Hidrotermal de mediana temperatura

Etapa V.- Alteración Hidrotermal de baja temperatura

Etapa VI.- Oxidación supergénica

El evento de metamorfismo de contacto – dinámico y regional prepararon las rocas huésped para la depositación de la mineralización hidrotermal. La roca huésped que encajona a los cuerpos mineralizados corresponde principalmente a una corneana feldespática. Esta roca resulta del metamorfismo de contacto que tuvo lugar en la región, dentro de la facies anfibolita, a partir de la intrusión de un batolito diorítico, que afectó a andesitas de edad Cretácica de la formación La Liga.

Un intenso fracturamiento provocó la circulación y depósito de soluciones hidrotermales, actinolizando, silicificando y argilitizando en forma incipiente a la roca huésped. Este evento proporcionó una mayor porosidad a la roca, favoreciendo la depositación de magnetita masiva. En las zonas donde los esfuerzos cortantes fueron más intensos a causa de un evento dinámico, por fallas activas, provocó que la corneana feldespática fuertemente mineralizada, derivara a un esquisto con actinolita/magnetita.

El esquisto de actinolita/magnetita destaca por su intensa foliación inicial, la cual facilita la circulación y reacción de nuevos fluidos hidrotermales con la roca preexistente (corneana feldespática) causando metasomatismo. Este evento está evidenciado por la textura granoblástica, formada por cristaloblastos de hornblenda/actinolita, albita, granate y magnetita. Los cristales se reúnen en

grupos de tres formando puntos triples con ángulos de  $120^\circ$ , llegando la roca a su equilibrio químico.

El esquisto actinolítico se desarrolló en un ambiente térmico inicial de facies anfibolita que derivó a facies de esquistos verdes, relacionado a metamorfismo progresivo. El final del hidrotermalismo queda indicado por la depositación de sulfuros rellenando espacios abiertos en la magnetita, seguidos de la depositación de cuarzo asociado a argentita y oro nativo, así como con calcita en vetas, actinolita, epidota, clorita. Las vetas de cuarzo en la diorita Romeral se caracterizan por presentar abundantes inclusiones euedrales de adularia y magnetita granular. En algunas zonas del yacimiento ocurre una oxidación incipiente, donde la magnetita se altera lamelaramente a hematita.

#### **5.4.5. Conclusiones.**

- a) La mineralización metálica principal en el depósito de El Romeral es magnetita, se alojada en las rocas huésped: corneanas feldespáticas y esquistos de actinolita. Los parámetros de coercitividad de la magnetita, demuestran un predominio de partículas de dominio múltiple ( $< 20 \mu\text{m}$ ), se descarta la presencia de partículas de magnetita a escala nanométrica. La IRM exhibe un rápido incremento de la magnetización a campos débiles, logrando la saturación de la magnetita a 72 mT. La susceptibilidad magnética a altas temperaturas ilustra la transformación de la magnetita MD a maghemita a partir de los  $280^\circ\text{C}$  y su transformación parcial a hematita a partir de los  $600^\circ\text{C}$ .
- b) El emplazamiento de la magnetita ocurre durante el metamorfismo de contacto, causado por la intrusión Diorítica (Unidad Diorita Romeral), que afecto a las andesitas de la unidad La Liga de edad Cretácica. Este evento originó la formación de una corneana feldespática de grado medio, comprendida dentro de las facies corneana – anfibolita, afectada por hidrotermalismo, que involucró nuevamente la depositación de magnetita.

- c) La corneana feldespática localizada al Norte del cuerpo mineralizado principal, sufrió un fuerte fracturamiento a causa de un metamorfismo dinámico/regional, que involucro la formación de fallas con rumbo predominante Norte-Sur y Noroeste, relacionadas al sistema de Fallas Romeral. En las zonas donde los esfuerzos cortantes fueron más intensos por la cercanía a fallas activas, se formaron esquistos de actinolita con magnetita intensamente foliados, en un ambiente térmico de las facies esquistos verdes. Estas condiciones texturales favorecieron la circulación y reacción química en la roca huésped de nuevas soluciones hidrotermales (magnetita y actinolita).
- d) La última fase de depositación hidrotermal esta indicada por la presencia de sulfuros (pirita, pirrotita y calcopirita), actinolita, cuarzo, argentita, oro nativo, clorita, epidota, calcita y adularia. Estos minerales rellenan espacios abiertos en la roca y en la magnetita.
- e) El oro nativo y la argentita se encuentran intercrecidos, ambos minerales ocupan espacios abiertos en el cuarzo, se encuentran en muy baja proporción.
- f) Las asociaciones mineralógicas y texturales presentes en las unidades La Liga y diorita Romeral muestran el efecto de un metamorfismo de contacto, que gradúa a un metamorfismo progresivo hidrotermal de bajo grado (facies esquistos verdes) al disminuir las condiciones de presión y temperatura.
- g) Los estudios de propiedades magnéticas coinciden con los resultados obtenidos de la mineralogía del depósito, mostrando altos valores de susceptibilidad magnética en las muestras con mayor contenido de magnetita masiva y roca huésped (corneana feldespática) asociadas a la mineralización de magnetita.

## 5.5. Pleito Melón y Cristales, Chile

### 5.5.1. Tipo de muestras

#### 5.5.1.a. Pleito Melón

Del Distrito ferrífero Pleito Melón se estudiaron muestras de 10 sitios. En la tabla 26 se describen los sitios, áreas y número de muestras.

**Tabla 26.** Sitios y áreas del Distrito ferrífero de Pleito Melón

SITIOS	ÁREAS	No. DE MUESTRAS
PM – 01	Mineral de Fe	02P001 a 02P008
PM – 02	Andesita	02P009 a 02P016
PM – 03	Mineral de Fe	02P017 a 02P024
PM – 04	Mineral de Fe	02P025 a 02P032
PM – 05	Intrusivo (granodiorita)	02P033 a 02P040
PM – 06	Flujos masivos rojos (hematizados)	02P041 a 02P048
PM – 07	Dike Andesita + Actinolita	02P049 a 02P056
PM – 08	Andesita s/flujo de Fe	02P057 a 02P062
PM – 09	Andesita lado inferior	02P063 a 02P068
PM – 10	Berengela Apófisis intrusivo parte inf.	02P069 a 02P074

#### 5.5.1.b. Cristales

Del Distrito ferrífero Cristales se analizaron muestras de 5 sitios. En la tabla 27 se describen los sitios y áreas correspondientes.

**Tabla 27.** Sitios y áreas del Distrito ferrífero Cristales



<b>SITIOS</b>	<b>ÁREAS</b>	<b>No. DE MUESTRAS</b>
CR – 1	Mineral de Fe masivo	02C001 a 02C006
CR – 2	Andesita en contacto con CR - 1	02C007 a 02C012
CR – 3	Sitio al N de CR-1 y CR-2 Intrusivo fresco, mineral y andesita S 29° 8.373' W 71° 01.708'	02C013 a 02C018
PM – 4	Fe masivo	02C019 a 02C024
PM – 5	Andesita	02C025 a 02C031

### 5.5.2. Caracterización mineralógica y petrogénesis

Pleito Melón y Cristales están formados por varios cuerpos de mena ubicados en una franja mineralizada formada por magnetita masiva, algunos de los cuerpos de magnetita están fuertemente alterados a hematina. La franja mineralizada sigue una dirección principal Norte-Noreste con una dimensión aproximada de 3.0 Km de largo por 0.5 Km de ancho y está representada por cuerpos estratiformes de alta ley de hierro, como El Melón, Berenguela, Falda, Bronse, Pleito Sur y Pleito Norte. La mineralización ocupa espacios abiertos en la roca huésped, dando a esta un aspecto brechado.

#### 5.5.2.a. Pleito Melón

##### Rocas ígneas

**Intrusivo de composición granodiorítica.-** Esta formada por una textura granular de plagioclasas sódicas (andesina y oligoclasa), ortoclasa, hornblenda, diópsida y actinolita, Figura 80a.

**Plagioclasas sódicas.-** Corresponden a oligoclasa y andesina contenidas en un 46 % en la roca, con tamaños que varían de 60 a 800 micrómetros e intercrecidas con cuarzo granular (10 a 130 micrómetros),

**Feldespatos potásicos.-** Es principalmente ortoclasa (5%), se observa en cristales anedrales de hasta 270 micrómetros intercrecidos con las plagioclasas

*cuarzo.*- Se encuentra en un 12 % y generalmente está intercrecido en forma granular y irregular con la plagioclasa y ortoclasa. Los granos individuales miden de 10 a 130 micrómetros.

*Ferromagnesianos.*- Corresponden principalmente a diópsida y hornblenda en una proporción aproximada del 10 %, tienen una forma anedral y subedral y miden de 30 a 460 y 50 a 150 micrómetros, respectivamente.

*Minerales opacos.*- Se ubican en un 10 % y corresponden a cristales octahédricos de hasta 25 micrómetros de titanomagnetita parcialmente alterada a titanohematita, ambas rellenan espacios abiertos en los granos de plagioclasas, cuarzo y hornblenda.

*Minerales accesorios.*- Son principalmente apatito y circón. Se encuentran en un 5%, tienen una forma granular a excepción del apatito que es euedral. El apatito y el circón se encuentran incluidos en las plagioclasas, miden menos de 5 micrómetros.

*Minerales de alteración hidrotermal.*- Son actinolita, clorita, sericita, epidota, minerales arcillosos y sílice microcristalina, corresponden aproximadamente a un 8 %. Los minerales de alteración rellenan fracturas en forma incipiente en las plagioclasas y hornblenda. Algunas muestras del intrusivo granítico presentan mineralización de magnetita, en forma de vetas que cortan a la roca en varias direcciones.

Origen.- Ígneo intrusivo

**Andesita porfídica Grupo Bandurrias.-** Esta formada por fenocristales de plagioclasas sódicas, diópsida, granate y minerales de alteración como: actinolita, calcita y sílice criptocristalina. Estos minerales están contenidos en una matriz de vidrio volcánico. La roca andesítica esta afectada por metamorfismo de contacto, por lo que sufre una transición a hornfels feldespático.

*Plagioclasas sódicas.-* Están parcialmente recrystalizadas y han perdido su maclado, tienen un tamaño que varía de 1 a 40 micrómetros.

*Ferromagnesianos.-* Solo se identificó diópsida granular y granate, miden de 2 a 20 micrómetros, ambos se encuentran homogéneamente distribuidos en la roca en una proporción del 20 %.

*Minerales opacos.-* Corresponden a titanomagnetita y titanohematita, están homogéneamente diseminados en la roca en una proporción del 3%. La titanomagnetita en forma de cristales anedrales mide de 2 a 20 micrómetros y se encuentran alterándose a través de sus líneas de cruceo a titanohematita.

*Minerales de alteración.-* Corresponden a actinolita, calcita y sílice criptocristalina en una proporción del 31%, se encuentran rellenando espacios abiertos entre las plagioclasas.

*Origen.-* Ígneo extrusivo

### **Roca encajonante**

**Corneana feldespática (hornfels feldespático).-** El hornfels feldespático esta formado por un mosaico granoblástico de plagioclasas sódicas fuertemente recrystalizadas, en menor proporción apatito y circón. Un componente importante en la roca es la mineralización de magnetita-hematita y los minerales de alteración hidrotermal como: actinolita, clorita, sericita, minerales arcillosos y calcita, estos minerales ocupan espacios abiertos en la roca en forma de vetas y huecos (Figura 80b, c, d, e, f).

*Plagioclasas sódicas.-* Representan aproximadamente un 80 % en la mayoría de las muestras de roca, tienen un tamaño que varía de 70 a 600 micrómetros, están fuertemente recrystalizadas, lo que ha provocado un crecimiento de los cristales, solo algunas han conservado su maclado, pero presentan datos anómalos de

extinción. Esta roca sufrió un metamorfismo de contacto y se formó a partir de un protolito andesítico (Figura 80b, c, d, e).

*Minerales accesorios.*- El apatito y circón son los únicos minerales accesorios identificados, se encuentran en una proporción del 1%. Tienen una forma anedral y euedral y miden menos de 5 micrómetros, generalmente están incluidos en las plagioclasas.

*Minerales de alteración.*- Corresponden a actinolita, clorita, calcita, sericita, minerales arcillosos, cuarzo, sílice criptocristalina, epidota y clorita, se encuentran en una proporción hasta del 60 % en las rocas más alteradas. La actinolita es el mineral de alteración más abundante (Figura 80f) se identificó en la roca en una proporción hasta del 53% y generalmente ocupa espacios abiertos (vetas) en el hornfels. Sericita y minerales arcillosos alteran a plagioclasas sódicas. Huecos e intersticios en la roca son ocupados por clorita, epidota, calcita, cuarzo y sílice criptocristalina.

*Minerales opacos.*- Corresponden principalmente a la mineralización de Fe, como magnetita y hematita, se describen más adelante.

*Orígen.*- Metamórfico de contacto afectado por hidrotermalismo, clase química básica, facies corneana de epidota-hornblenda de temperatura moderada y presión baja. El hornfels feldespático derivó de un protolito andesítico.

### ***Mineralogía de la mena de Fe.***

*Magnetita masiva.*- La magnetita esta en forma masiva rellenando fracturas y ocupando espacios abiertos (huecos) en la roca huésped, en este último caso la magnetita crece en forma de cristales octahédricos. Su contenido varía de 76 a 85% en las diferentes muestras de mena, la magnetita masiva llega a medir hasta 35 mm y los cristales octahedricos de 35 a 200 micrómetros. La magnetita se deposita en fracturas que cortan a la roca huésped en varias direcciones, quedando fragmentos de roca como islas dentro de la masa de magnetita, dando a está un aspecto brechoide (Figura 80c, d, e, g, h). En algunas áreas de la mineralización, la magnetita está en contacto con abundante actinolita y sílice criptocristalina, proporcionando a la mena una fuerte dureza (Figura 80g).

La magnetita se altera a través de sus bordes a hematita, que crece de los bordes hacia el centro de la magnetita. La magnetita y hematita forman una textura lamelar tipo trellis (Figura 80h).

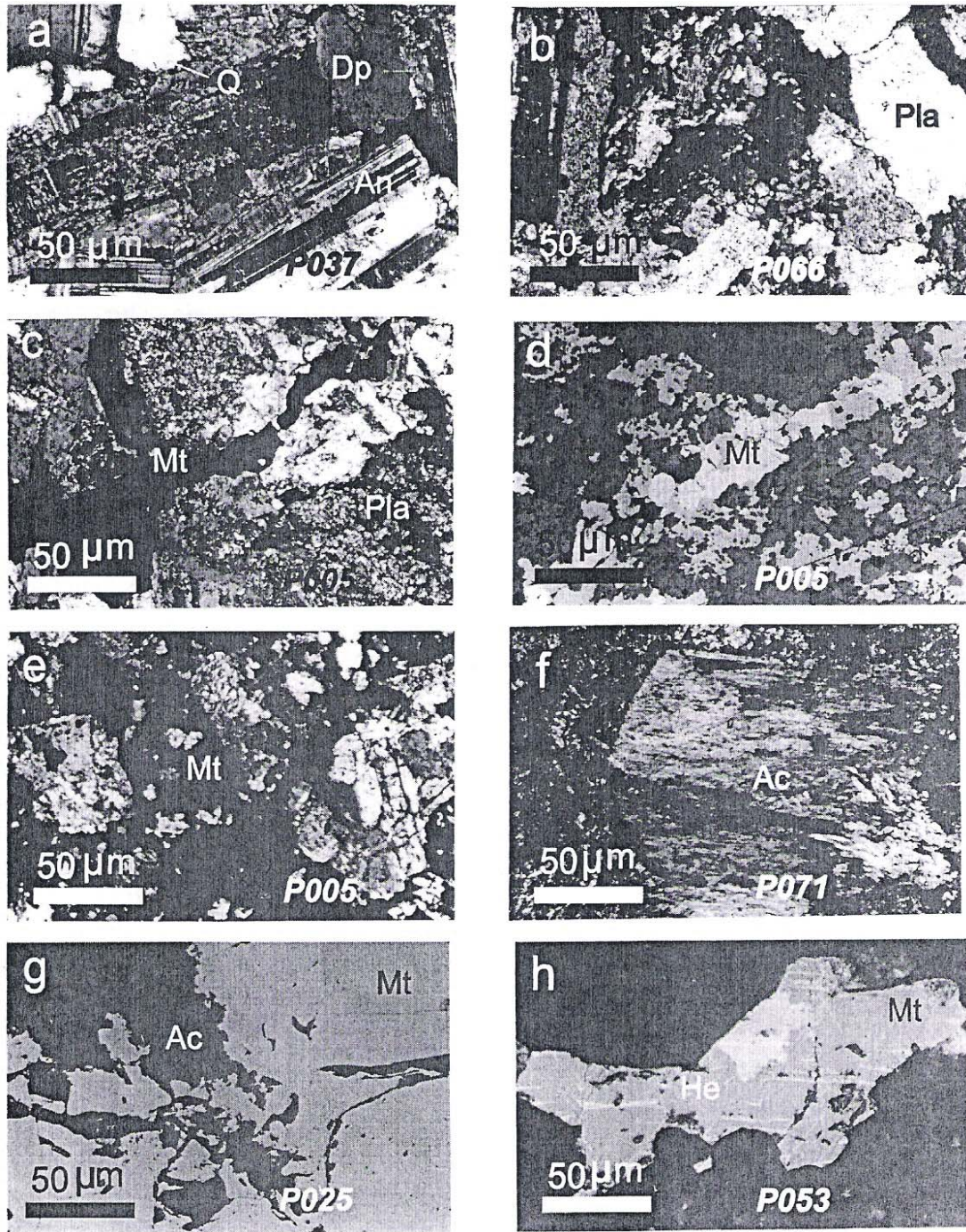
*Origen.*- hidrotermal. Las relaciones texturales y asociaciones mineralógicas de la magnetita, no mostraron evidencia de un origen pirometasomático. Sin embargo; es posible que parte de la magnetita también este asociada al evento de metamorfismo de contacto.

*Hematita masiva.*- La hematita masiva y en forma de octahedros, se encuentra como pseudomorfos formados a partir de la oxidación de la magnetita. La hematita a su vez se altera a goethita a través de sus bordes.

*Origen.*- Oxidación por efecto hidrotermal.

*Observaciones.*- Se analizaron en detalle las muestras de mena del Distrito Pleito Melón por la técnica de EPMA, con el fin de localizar partículas de magnetita y hematita de tamaño nanométrico [tamaños menores de 0.10 micrómetros (100 nm), sin resultados favorables.





**Figura 80.** Distrito Minero Pleito Melón. Imágenes por MO de muestras de roca y mena de hierro. **a)** Granodiorita formada por andesina (An), cuarzo (Q) y diópsida (Dp). **b)** Hornfels feldespático constituido por plagioclasa sódica (Pla), parcial o completamente recristalizada, MO luz transmitida. **c)** Hornfels con plagioclasas (Pla) cortadas por vetas de magnetita (Mt), MO luz transmitida. **d)** Hornfels con vetas de magnetita, MO luz reflejada, **e)** Hornfels feldespático afectado por un fuerte brechamiento a través de vetas de magnetita, MO luz transmitida. **f)** Hornfels reemplazado por actinolita (Ac). MO luz transmitida. **g)** Magnetita (Mt) con islas de actinolita (Ac) como un producto de alteración de la roca huésped, MO luz reflejada. **h)** Magnetita reemplazada por hematita (He), formando ambas una textura trellis, MO luz reflejada.

#### 5.5.2. b. Cristales

##### **Rocas ígneas**

**Andesita porfídica, Grupo Bandurrias.-** Se encuentra afectada por metamorfismo de contacto. Este efecto ha ocasionado una textura granular formada por porfidoblastos de plagioclasas sódicas, diópsida, hiperstena, y minerales de alteración como: sericita, actinolita, clorita, minerales arcillosos, cuarzo y sílice criptocristalina. (Figura 81a). El efecto metamórfico produce en la andesita una transición a hornfels feldespático.

**Plagioclasas sódicas.-** Están recristalizadas, han perdido su maclado y aumentado de tamaño, tienen un espesor que varía de 50 a 750 micrómetros y en casos de crecimiento más extremo llegan a medir hasta 1400 micrómetros. Se encuentran en una proporción del 48 al 58%. Las plagioclasas están alteradas a sericita y minerales arcillosos. Algunas fracturas y huecos están ocupados por cuarzo, actinolita y clorita.

**Ferromagnesianos.-** Solo se identificaron piroxenos correspondientes a hiperstena y diópsida, tienen una forma granular y miden hasta 900 micrómetros. En sus bordes se observa titanomagnetita granular. Ambos piroxenos se encuentran homogéneamente distribuidos en la roca en una proporción del 5%.

**Minerales opacos.-** Corresponden a titanomagnetita y titanohematita, están en forma aislada en la roca en una proporción del 5%. La titanomagnetita tiene forma anedral y octaédrica (Figura 81a). Se encuentran homogéneamente diseminados en la roca, así también la titanomagnetita se está alterando a través de sus líneas de cruce a titanohematita.

**Minerales accesorios.-** Apatito y circón, tienen una forma euedral y granular respectivamente y miden menos de 5 micrómetros, se encuentran en un contenido estimado menor al 1%.

**Minerales de alteración.-** Corresponden principalmente a sericita y minerales arcillosos en una proporción hasta del 21%, se forman a expensas de la alteración de las plagioclasas sódicas, en menor proporción se identificaron clorita, cuarzo, sílice criptocristalina y actinolita, en una proporción aproximada del 18 %. Estos últimos minerales están rellenando espacios abiertos entre las plagioclasas.

*Origen.*- Ígneo extrusivo.

### **Roca encajonante**

***Corneana feldespática (hornfels feldespático).***- Está representado por un mosaico granoblástico de grano fino de plagioclasas sódicas fuertemente recrystalizadas y deformadas, que se orienta formando una pseudofoliación con abundantes fracturas. El hornfels presenta mineralización masiva de magnetita y hematita, así como minerales de alteración hidrotermal como: actinolita, clorita, sericita, minerales arcillosos y calcita, estos minerales ocupan espacios abiertos en la roca en forma de vetas y huecos (Figura 81b, c).

***Plagioclasas sódicas.***- Representan aproximadamente un 45% en la mayoría de las muestras de roca, tienen un tamaño que varía de 50 a 80 micrómetros, están fuertemente recrystalizadas, lo que provoca un crecimiento de sus cristales y solo algunas han conservado su maclado, pero presentan datos anómalos de extinción (Figura 81b, c).

***Minerales accesorios.***- Apatito y circón son los minerales accesorios identificados, están en contenido menor al 1 %. Su forma es euedral y anedral respectivamente, miden menos de 5  $\mu\text{m}$ , generalmente están incluidos en las plagioclasas.

***Minerales de alteración.***- Son: calcita, cuarzo, clorita, sericita, minerales arcillosos, sílice criptocristalina y escasa actinolita, se encuentran en una proporción hasta del 42% en las rocas más alteradas. La calcita es el mineral de alteración más abundante, se identificó en la roca en una proporción que varía del 15 al 19% y generalmente ocupa espacios abiertos (vetas) en el hornfels. Sericita y minerales arcillosos alteran a las plagioclasas sódicas. Huecos e intersticios en la roca son ocupados por clorita, cuarzo, sílice criptocristalina y escasa actinolita.

***Minerales opacos.***- Corresponden principalmente a la mineralización de Fe, como magnetita y hematita, se describen más adelante.

*Origen.*- Metamórfico de contacto afectado por hidrotermalismo, clase química básica, facies piroxeno corneana de alta temperatura y presión moderada. El hornfels feldespático derivó de un protolito andesítico.

### ***Mineralogía de la mena de Fe.***

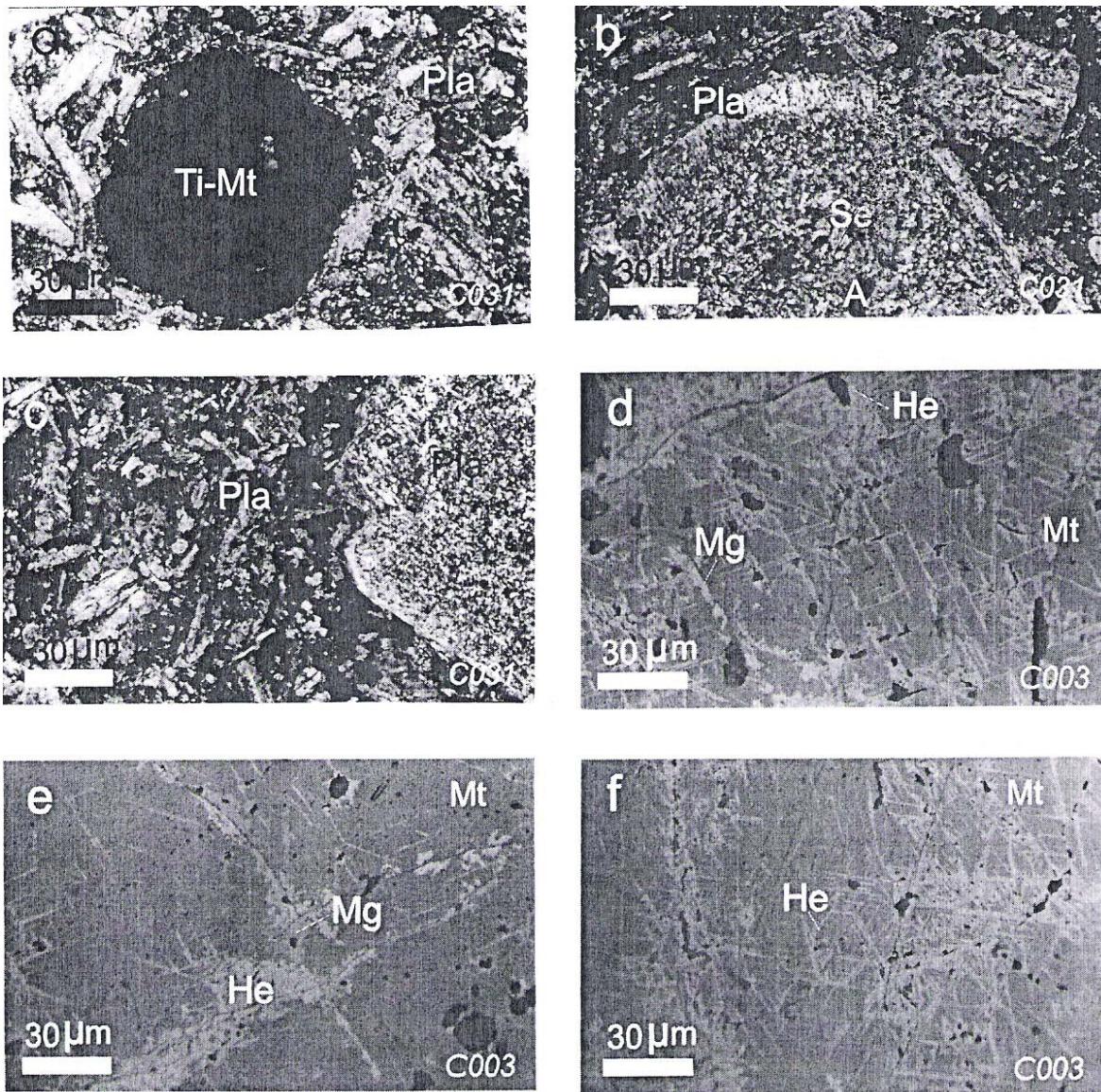


*Magnetita masiva.*- Tiene una forma masiva y rellena fracturas y espacios abiertos (huecos) en la roca huésped. Su contenido en las muestras de mena llega a ser hasta del 83%, la magnetita masiva mide en promedio 28 mm. La magnetita se altera a través de sus bordes a maghemita y hematita, que crece de los bordes del cristal de magnetita hacia el centro del mismo, Figura 81e, f. Magnetita y hematita forman una textura lamelar tipo trellis (Figura 81d, f).

La mineralización de magnetita está en contacto con vetillas de cuarzo y sílice criptocristalina, proporcionándole a la mena una dureza intensa.

*Origen.*- Hidrotermal afectado por un proceso de oxidación. En las muestras de mena estudiadas, no se encontraron evidencias de un origen pirometasomático para la magnetita, sin embargo; por sus asociaciones texturales y mineralógicas, es posible que parte de la magnetita también este asociada al evento de metamorfismo de contacto.

*Observaciones.*- Se analizó en detalle las muestras de mena por la técnica de EPMA, con el fin de localizar partículas de magnetita y hematita a tamaño nanométrico, aproximadamente tamaños menores de 0.10 micrómetros (100 nm), sin resultados favorables.



**Figura 81.** Depósito Cristales. Imágenes obtenidas por MO de la roca huésped y de la mena de hierro. **a)** Andesita porfídica constituida por plagioclasas sódicas (Pla) rodeando un cristal octahédrico de titanomagnetita (Ti-mt). MO, luz transmitida. **b)** Hornfels feldespático (roca huésped) formado por plagioclasas sódicas recrystalizadas total o parcialmente alteradas a sericita (Se) y minerales arcillosos (A). La matriz de la roca es de composición feldespática y está actinolizada (Ac), MO luz transmitida. **c)** Hornfels actinolizado, la imagen muestra un cristal de plagioclase sódica alterado a sericita y arcilla, MO luz transmitida. **d)** Magnetita masiva (Mt) reemplazada por maghemita (Mg) y hematita (He) a través de fracturas y siguiendo sus líneas de cruce, formando texturas trellis, MO luz reflejada. **e)** Magnetita masiva (Mt) alterada a maghemita (Mg) y hematita (He) a lo largo de sus líneas de cruce. La alteración avanza hacia el centro y por los bordes de la magnetita, MO luz reflejada. **f)** Magnetita alterándose a maghemita seguida por hematita, la alteración ocurre a lo largo de sus líneas de cruce, MO luz reflejada.

### **5.5.3. Química mineral.**

La química mineral de los óxidos de fierro de ambos depósitos fue realizada por microsonda electrónica de barrido con análisis multielemental (EPMA). Para tal fin se seleccionaron campos microscópicos de magnetita y hematita por microscopía de polarización con luz reflejada, los cuales fueron posteriormente analizados por WDS.

Con el fin de complementar este estudio, también de la misma forma se analizaron campos seleccionados de titanomagnetita y titanohematita de la roca andesítica del Distrito Minero de Cristales.

Con los análisis de óxidos reportados en las muestras de mena y roca de ambos depósitos se calculó la fórmula estructural de la magnetita-hematita y titanomagnetita-titanohematita respectivamente (Tabla 28).

**Tabla 28.** Análisis químico y formula estructural de los óxidos minerales de hierro de los Distritos Mineros de Pleito Melón (P) y Cristales (C). El número de iones de la magnetita, hematita, titanomagnetita y rutilo se calculó en base a 32, 3, 32 y 2 oxígenos, respectivamente.

Óxidos	Análisis químicos y formula estructural de óxidos minerales de Fe					
	02P025	02P047	02C003	02C003	02C031	02C031
	Magnetita	Hematita	Magnetita	Magnetita	Titano-magnetita	Rutilo
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.688	71.022	67.306	66.401	49.712	1.227
FeO	29.962	0.000	30.239	29.832	22.335	0.549
TiO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.352	24.092	96.179
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35	1.705	0.137	0.629	1.577	0.000
MnO	0.000	0.000	1.676	0.087	1.093	0.392
NiO	0.000	1.810	0.580	0.000	0.000	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	1.129	0.803	0.000
CoO	0.000	0.000	0.000	1.568	0.387	0.000
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO <sub>2</sub>	0.000	1.467	0.062	0.000	0.000	0.625
MgO	0.000	0.634	0.000	0.000	0.000	1.033
CaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	100.000	100,000	100.000	99.990	99.990	100.000

Fe <sup>+3</sup>	15.388	1.831	15.671	15.408	10.535	0.012
Fe <sup>+2</sup>	7.685	0.000	7.826	7.693	5.259	0.006
Ti	0.000	0.000	0.029	0.082	5.102	0.969
V	0.822	0.047	0.033	0.156	0.079	0.000
Mn	0.000	0.000	0.014	0.022	0.260	0.001
Ni	0.000	0.049	0.145	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.274	0.179	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.387	0.088	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.000	0.050	0.029	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.032	0.000	0.000	0.000	0.021
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	23.895	2.009	23.747	24.022	21.502	1.009

#### 5.5.4. Propiedades magnéticas

Los estudios de propiedades magnéticas en la magnetita consistieron en obtener la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia y la susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura.

##### 5.5.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia

En este estudio se utilizó baja y alta frecuencia, para detectar cualitativamente la presencia de granos de tamaño ultrafino, con un comportamiento superparamagnético, comprendidos en un rango de tamaño entre 0 a  $\approx 0.03$  micrómetros (30 nm), siguiendo el modelo propuesto por Dearing et al., 1996.

La Tabla 29 muestra los valores de porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{FD}$ ) de la magnetita.

**Tabla No. 29.** Datos de parámetros de baja y alta frecuencia en granos de magnetita a escala micrométrica.

Distrito Minero	Muestra	Peso	$\chi_{LF}$	$\chi_{HF}$	$\chi_{FD}$	$X_{FD} \%$
			$10^{-6} \frac{m^3}{Kg}$	$10^{-6} \frac{m^3}{Kg}$	$10^{-6} \frac{m^3}{Kg}^{-1}$	
Pleito Melón	02P002A	1.0545	54.67	54.40	0.27	0.49
	02P019A	0.1053	12.25	12.25	0.00	0.00
	02P025A	2.0707	145.89	145.89	0.00	0.00
	02P030	2.4834	84.97	84.97	0.00	0.00
Cristales	02C002	3.0997	57.80	57.76	0.04	0.07
	02C003A	1.544	84.97	84.97	0.00	0.00
	02C019A	1.8441	32.76	32.76	0.00	0.00

Los valores de  $X_{FD\%}$  cercanos a 0 ó 0 indican un predominio de partículas de magnetita de dominio múltiple.

#### 5.5.4.b. Susceptibilidad magnética a altas temperaturas.

Con el fin de conocer las diferentes fases de transformación de la magnetita por efecto de la temperatura, se realizaron estudios de monitoreo de susceptibilidad magnética en altas temperaturas, en muestras conteniendo partículas de magnetita de tamaño micrométrico (50 a 250 micrómetros).

En la Figuras 82 y 83 se muestran los espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura ( $K-T$ ) de la magnetita del Distrito Pleito Melón y el Distrito Cristales respectivamente.

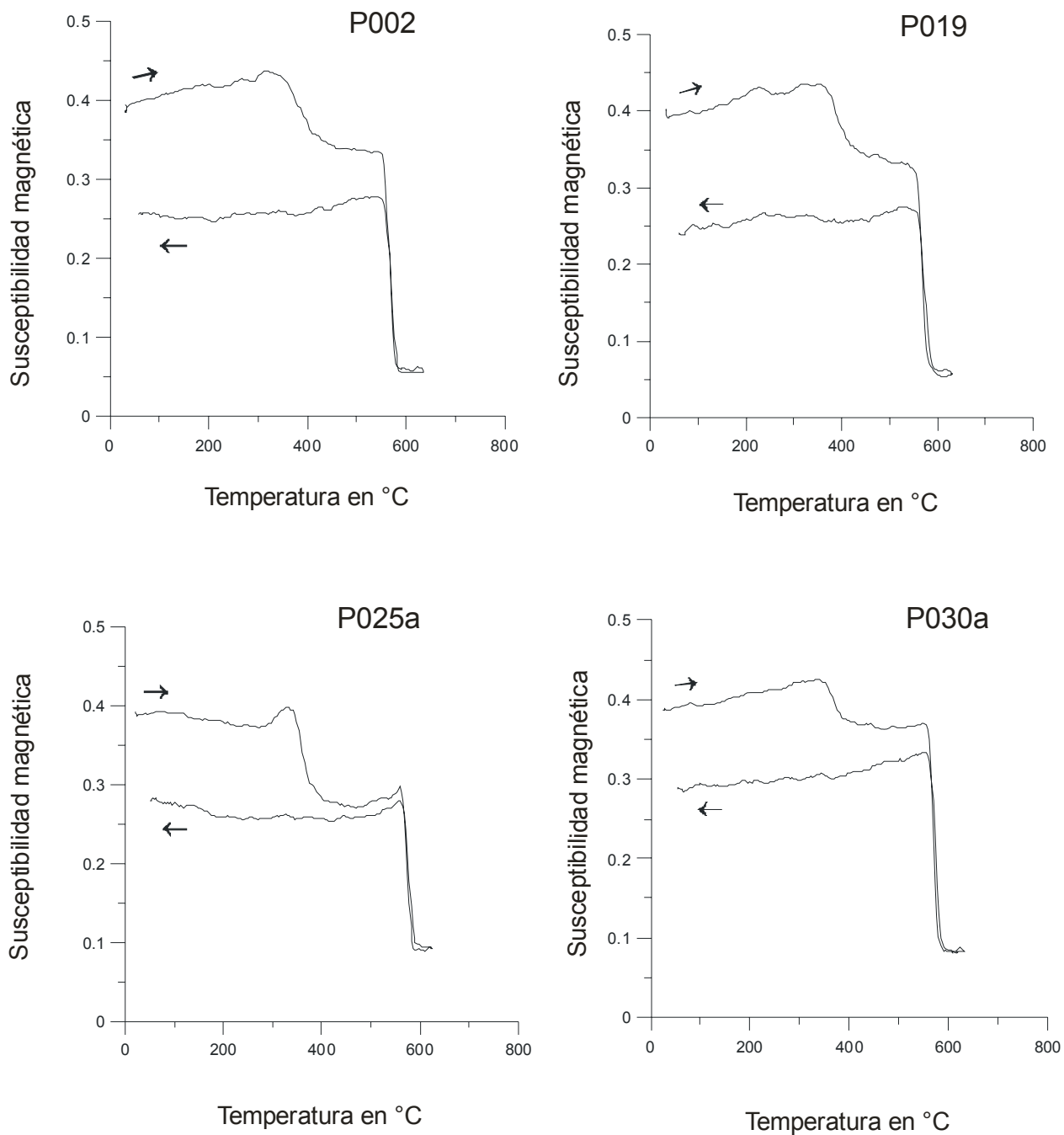
La curva de susceptibilidad durante el calentamiento en todos los espectros, inicia con una trayectoria recta que va aumentando gradualmente en un rango de temperatura entre 275 a 380 °C. Esta reacción se debe a la transformación por oxidación de la magnetita a maghemita con la fórmula de transformación  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ .

En todos los espectros  $K-T$  se observa en la curva de calentamiento un descenso gradual hasta los 570 °C, en este punto se produce un descenso abrupto de la curva, con la formación del pico Hopkinson, que generalmente aparece antes de llegar a la temperatura de Curie de la magnetita ( $T_c = 585^\circ C$ ). Dunlop y Özdemir, 1997, mencionan que los granos de dominio múltiple (MD) tienen un pico Hopkinson imperceptible, en comparación a los granos de dominio sencillo (SD). Es decir; los granos de MD y SD tienen tamaños  $>$  a 2.0  $\mu m$  y 0.03 a 0.1  $\mu m$  respectivamente, podríamos decir que las muestras analizadas por  $K-T$  responden como granos de dominio múltiple.

El desplome de la curva de calentamiento ocurre a los 575 °C en todos los espectros de  $K-T$ . A partir de esta temperatura inicia la transformación de maghemita a hematita ( $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ ) y el proceso es irreversible.

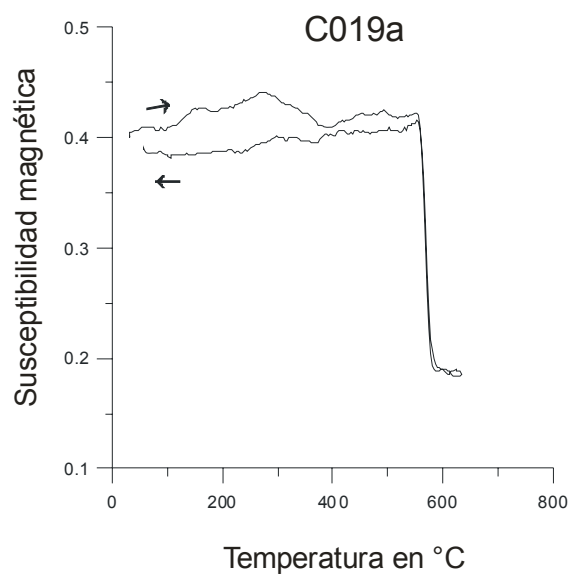
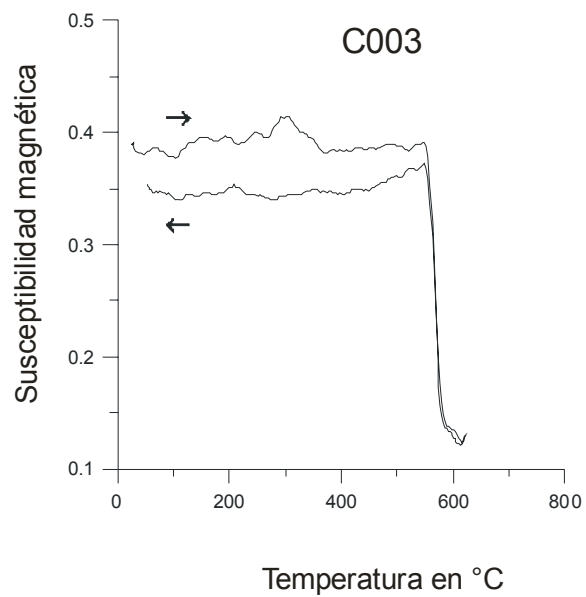
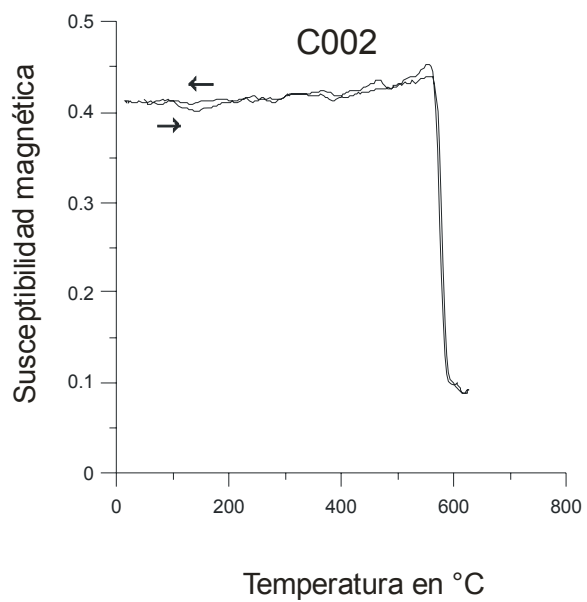
La curva de enfriamiento inicia a los 650 °C, mostrando una disminución de la susceptibilidad por oxidación de maghemita a hematita. La curva de enfriamiento se mantiene recta, paralela y a cierta altura de la línea base, desde el inicio hasta el final, debido a que todavía persisten en las partículas más gruesas,

núcleos de magnetita o maghemita que no alcanzan a eliminarse durante el calentamiento.



**Figura 82.** Gráficas de susceptibilidad magnética de muestras de la mena de hierro del depósito de Pleito Melón.





**Figura 83.** Gráficas de susceptibilidad magnética de muestras de mena del depósito minero Cristales.



### 5.5.5. Petrogénesis y metalogénesis.

El Distrito de Pleito Melón corresponde a las localidades llamadas: Falda, Bronce de Pleito Melón, Berengela y Trimble, mientras que el Distrito Cristales es un sola localidad y así se le conoce. El mineral de mena en ambos distritos es principalmente magnetita parcialmente alterada a hematita.

Las rocas huésped en ambos distritos Mineros es una corneana feldespática (hornfels feldespático) formada por metamorfismo de contacto. Este ocurre por la intrusión de un batolito de composición granodiorítica que gradúa a diorita, afectando a las andesitas del grupo Bandurrias. El hornfels feldespático sufrió un intenso fracturamiento, facilitando la circulación de soluciones hidrotermales y la alteración de la roca huésped.

En Pleito Melón predomina la actinolización sobre la silicificación, argilitización, sericitización, cloritización y epidotización, evidenciando un metamorfismo de contacto de las facies corneana de epidota-hornblenda, ocurrido a temperatura moderada y presión baja.

En Cristales el metamorfismo de contacto ocurrió a mayor temperatura y presión, dentro de las facies piroxeno corneana, indicando que este distrito se encuentra más cercano a la fuente mineralizada.

La magnetita de ambos distritos se encuentra parcialmente oxidada a hematita. La oxidación es más intensa en Pleito Melón, con la presencia de hematita masiva. La química mineral de la magnetita y hematita de ambos distritos destaca por su ausencia de Ti, Cr, Co y en Pleito Melón también Mn. Sin embargo; estos minerales contienen trazas de tierras raras como: La, Tb, Tm, Yb, Pr, Eu, Er, Ce, Gd, Dy, Nd, Ho.

El tamaño de grano de la magnetita es micrométrico, este rebasa las 50  $\mu\text{m}$ . Por esta razón los resultados con valores cercanos a cero y cero, obtenidos en  $\chi_{FD}\%$  indican un predominio de partículas de magnetita de dominio múltiple. Los resultados de K-T también apoyan este resultado, considerando que la susceptibilidad magnética está en función del tamaño de grano y de los estados de dominio magnético de la misma. Los resultados obtenidos de  $\chi_{FD}\%$  y K-T no

reportaron la presencia de partículas superparamagnéticas, las cuales son el principal indicador de la presencia de nanopartículas.

Se analizó en detalle las muestras de mena de ambos distritos por la técnica de EPMA, con el fin de localizar partículas de magnetita y hematita de tamaño nanométrico [tamaños menores de 0.10 micrómetros (100 nm), sin resultados favorables.

#### **5.5.6. Conclusiones**

La mena de Fe de los Distritos Mineros de Pleito Melón y Cristales, está formada por magnetita parcialmente alterada a hematita, la roca huésped en ambos distritos es una corneana feldespática (hornfels feldespático). Los estudios realizados permitieron llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Los estudios de caracterización mineralógica-textural realizados a la mena de Fe, no localizaron la presencia de partículas de magnetita a escala nanométrica. Corroborando los estudios realizados de propiedades magnéticas, los cuales tampoco detectaron la presencia de partículas superparamagnéticas.
- b) La mineralización de Fe del distrito minero Cristales se encuentra alojada en un hornfels feldespático formado por metamorfismo de contacto, de temperatura elevada y presión moderada, indicando que se encuentra más cercano a la fuente mineralizada que el distrito Pleito Melón.
- c) La magnetita y hematita de ambos distritos destaca por la ausencia de Ti, Cr y Co, sin embargo contienen trazas de tierras raras como: La, Tb, Tm, Yb, Pr, Eu, Er, Ce, Gd, Dy, Nd, Ho.
- d) La magnetita de Pleito Melón presenta un mayor grado de oxidación, con respecto a Cristales.
- e) Los valores de  $\chi_{FD\%}$  cercanos a 0 y 0 indican un predominio de partículas de magnetita de dominio múltiple.

## 5.6. EL LACO

### 5.6.1. Tipo de muestras

Se estudiaron muestras de mena y roca huésped de 15 sitios diferentes, los cuales corresponden a las áreas: Laco Sur y Laco Norte (Tabla 30).

**Tabla 30.** Descripción por áreas de las muestras colectadas en el depósito de El Laco.

SITIOS	ÁREAS	No. DE MUESTRA
1 – 7	Laco Sur	L -1 a L - 43
8	Lavas	L - 44 a L - 57
9 – 12	Laco Norte	L - 58 a L - 99
13	Laco Norte (andesitas)	L - 100 a L - 110

### 5.6.2. Caracterización Mineralógica y petrológica

Los cuerpos mineralizados son mantos de forma irregular y abarcan una amplia extensión. El depósito se compone por dos grandes zonas conocidas como Laco Sur y Laco Norte con diferencias marcadas en su mineralogía, relaciones texturales, asociaciones mineralógicas y grado de alteración. A continuación se describe en detalle la mena de fierro y la roca huésped asociada.

#### 5.6.2.a. Roca huésped - Laco Sur

**Pórfido andesítico de diópsida e hiperstena.-** Las muestra de Lava corresponde al sitio 8, son rocas ígneas extrusivas de composición porfídica andesítica de diópsido e hiperstena. La roca tiene una matriz hialina formada por vidrio volcánico pardo de composición intermedia, parcialmente desvitrificado a minerales arcillosos y con abundantes inclusiones granulares de grano muy fino (menos de 3  $\mu\text{m}$ ) de titanomagnetita e ilmenita.

Los minerales esenciales en este tipo de lavas son plagioclasas sódicas y en menor proporción cálcicas. Las plagioclasas sódicas corresponden a las

variedades oligoclasa y andesina, las plagioclasas cálcicas son principalmente labradoritas. Los minerales accesorios principales son los piroxenos, en sus variedades diópsido (el mas abundante), seguido de hiperstena y en escasa proporción augita diopsídica. Los minerales que se encuentran en menor proporción son: titanomagnetita, ilmenita, hornblenda, apatito y circón.

Los minerales de alteración son: minerales arcillosos, sericita, titanohematita, pseudobroquita y limonita. A continuación se describen los minerales identificados:

*Plagioclasas sódicas.*- Corresponden a andesita  $Ab_{70-90}$  y oligoclasa  $Ab_{90-70}$  en un contenido del 38 al 40 %. Son fenocristales subedrales de sección rectangular, con tamaños de 20 a 600  $\mu m$ , homogéneamente distribuidos en la roca. Están intercrecidos ente sí o en crecimientos irregulares con fenocristales de diópsida e hiperstena. Los fenocristales de plagioclasas presentan un maclado bien definido, tipo polisintético y de contacto, así también contienen inclusiones euedrales y anedrales de titanomagnetita, apatito y circón y en menor proporción ilmenita (25  $\mu m$ ). Es frecuente observar inclusiones redondeadas de vidrio pardo de 5 a 63  $\mu m$ , las cuales siguen un acomodo y distribución paralela a las líneas de macla de las plagioclasas. En general las plagioclasas se observan sanas, solo algunas de ellas presentan trazas de sericita y están teñidas de color ocre a través de finísimas fracturas cubiertas por limonita.

*Plagioclasas cálcicas.*- Corresponden a labradorita, se presentan en un contenido promedio del 10 %, se observan en cristales tabulares intercrecidos con andesina y oligoclasa, miden menos de 100  $\mu m$ .

*Piroxenos.*- Corresponden a diópsido, hiperstena y augita diopsídica. Se encuentran en una proporción del 6 % al 20 %. Están como fenocristales subedrales y euedrales, miden de 50 a 500  $\mu m$ . Los piroxenos se distribuyen en la roca homogéneamente, se observan como cristales individuales e intercrecidos entre sí o en crecimientos mixtos con las plagioclasas. Frecuentemente los piroxenos presentan inclusiones euedrales y anedrales de titanomagnetita e ilmenita-seudobroquita con tamaños de 2 a 35  $\mu m$ , así como

intercrecimientos gráficos de piroxenos con titanomagnetita. La diópsida se encuentra parcialmente alterada a hornblenda a través de fracturas.

*Hornblenda.*- Es un mineral escaso (< 1 %) está alterando a la diópsida a través de fracturas y asociada a andesina.

***Apatito y circón.***- *Son minerales escasos están en un contenido menor al 1%. El apatito tiene una forma eudral y está incluido en las plagioclasas, titanomagnetita y en los piroxenos, tiene tamaños que varían de 3 a 30 μm. El circón tiene una forma granular con bordes semiredondos, sus granos miden de 10 a 50 μm, está incluido en las plagioclasas y piroxenos.*

*Minerales opacos.*- Corresponden principalmente a titanomagnetita, ilmenita, pseudobroquita y titanohematita, están en un contenido menor al 10 %. La titanomagnetita se identificó en cristales subedrales y octahédricos de 5 a 25 μm incluidos principalmente en diópsida y plagioclasas. Con diópsida forma texturas de intercrecimiento gráfico (Figura 84). La ilmenita en cristales anedrales de 20 a 35 μm se encuentran incluidos en la diópsida. La ilmenita se está alterando a pseudobroquita. Es común que la titanomagnetita presente lamelas de ilmenita e ilmenita alterándose a pseudobroquita. Es importante destacar que tanto la titanomagnetita como la ilmenita se observan en forma granular (granos < 3 μm) incluidas en la matriz de la roca. La titanohematita reemplaza a la titanomagnetita e ilmenita a través de sus bordes y forma texturas lamelares en ambos minerales.

***Minerales de alteración.***- *Los principales minerales de alteración son minerales arcillosos, sericita y limonita. Se encuentran en una proporción del 1 a 10 %, según el grado de alteración de la roca.*

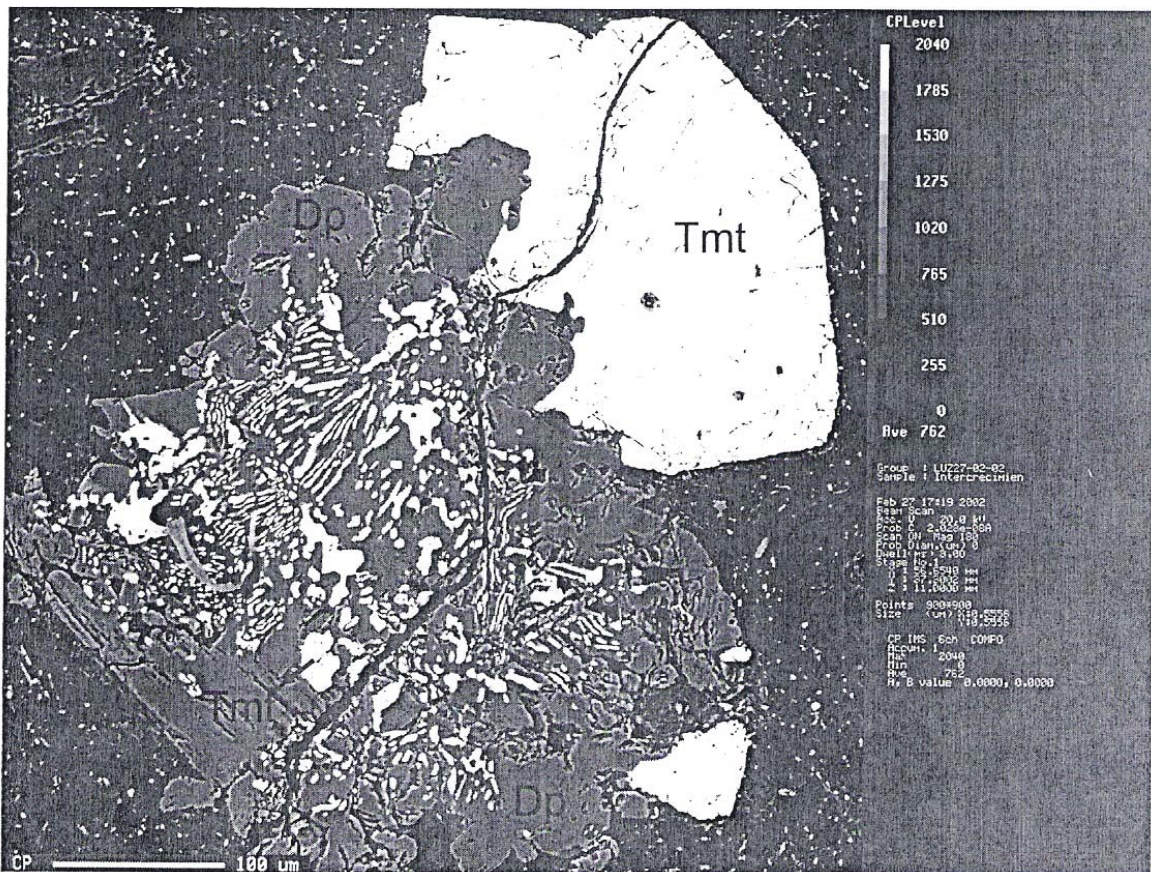
*Observaciones.*- El rasgo mas sobresaliente en las muestras de lava porfídicas andesíticas son las inclusiones de apatito predominantemente en titanomagnetita, piroxenos y plagioclasas sódicas, no así en la ilmenita, la cual no presenta inclusiones de apatito. Este rasgo indica la formación de apatito eudral en la fase inicial de cristalización y solidificación del magma, seguido por la cristalización de titanomagnetita y posteriormente ilmenita.

El fracturamiento que presenta la titanomagnetita, no continúa en la ilmenita, cuando se trata de partículas mixtas magnetita - ilmenita, este fracturamiento fue anterior a la formación de la ilmenita.

La titanomagnetita frecuentemente está intercrecida en forma gráfica con diópsida (Figura 84), en otros casos se observa incluida en cristales anedrales en los piroxenos y plagioclasas.

*Secuencia paragenética.*- Se describe en función de los minerales formados de mayor a menor temperatura: Vidrio volcánico – Apatito – Circón – Diópsido – Titanomagnetita – ulvoespinela – Hyperstena – Augita diopsídica – Labradorita – Ilmenita - Hornblenda – Andesina – Oligoclasa – pseudobroquita – Titanohematita – Minerales arcillosos – Sericita – Limonita.

*Origen.*- Ígneo Extrusivo.



**Figura 84.** Imagen obtenida por EPMA de la muestra L-53. Lava de composición andesítica constituida por diópsida (Dp) intercrecida gráficamente con titanomagnetita (Tmt). Ambos minerales se encuentran incluidos en una matriz de vidrio volcánico.

#### 5.6.2.b. Roca huésped - Laco Norte

**Pórfido andesítico de diópsida e hiperstena.**- El sitio 13 se localiza en el área del Laco Norte y corresponde a rocas identificadas como pórfidos andesíticos de diópsida e hiperstena afectados por una fuerte oxidación.

Los pórfidos andesíticos del Laco Norte (sitio13) presentan una mineralogía y relaciones texturales semejantes a los pórfidos andesíticos del Laco Sur (sitio 8). La diferencia más sobresaliente entre ambos, es el intenso grado de oxidación que presenta la titanomagnetita e ilmenita del Laco Norte. En este caso ambos minerales se han transformado en su totalidad a titanohematita. La titanohematita presenta la forma original de la titanomagnetita e ilmenita, comportándose como un pseudomorfo de estos minerales.

Los pseudomorfos de titanohematita con algunas reliquias de titanomagnetita e ilmenita se observan en cristales subedrales, anedrales y octahédricos incluidos en las plagioclasas, piroxenos y en la matriz de la roca. Esta asociación textural y mineralógica demuestra que la roca andesítica del Laco Norte, han sido afectada por fuerte oxidación, donde la ilmenita y titanomagnetita, han sido parcial o completamente reemplazadas por titanohematita.

La secuencia paragenética para la muestra clasificada como pórfido andesítico, se describe a continuación, mostrando los minerales formados de mayor a menor temperatura: Vidrio volcánico – Apatito – Circón – Diópsido - Titanomagnetita – Hyperstena – Augita diopsídica – Labradorita – Ilmenita - Hornblenda – Andesina – Oligoclasa – Titanohematita – Minerales arcillosos – Sericita – Limonita.

*Origen.*- Ígneo Extrusivo.

#### 5.6.2.c. Mena de fierro - Laco Sur

El área Laco Sur corresponde a los sitios del 1 al 7, presenta una mineralización básicamente formada por magnetita masiva con abundantes

espacios abiertos, tiene una oxidación mínima dando lugar a la formación de hematita que reemplaza a la magnetita en forma lamelar y gráfica (Figura 85). La hematita está parcialmente alterada a goethita (Figura 85).

Los huecos en la magnetita están principalmente rellenos por cuarzo y apatito, los cuales revisten parcial o completamente la cavidad. El apatito en cavidades huecas, crece en cristales bien desarrollados, desde la periferia del hueco hasta el centro de la cavidad, formando drusas en la mineralización.

La mineralización presenta escasos sulfuros en forma de pirita y pirrotita, diseminados en forma aislada en la magnetita, tienen tamaño  $< 15 \mu\text{m}$ . Algunos huecos están parcialmente rellenos de minerales arcillosos.

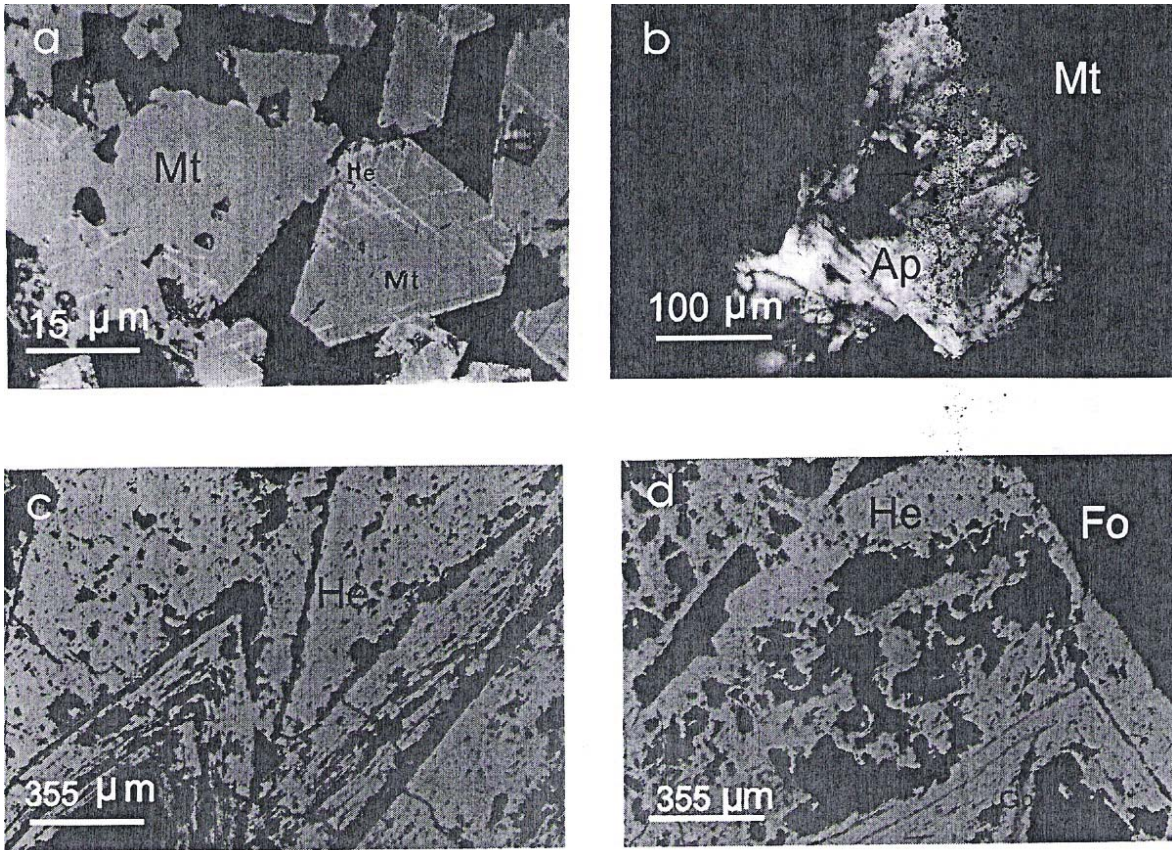
En la muestra L - 27 y L - 40 aumenta drásticamente la oxidación de la magnetita. Es importante destacar que a oxidación media de la magnetita aumenta el contenido de apatito, cuarzo y pirita.

En la muestra L - 40, no se observó magnetita, sin embargo; esta muestra destaca por presentar rombos de hematita, los cuales siguen un acomodo seriado, dando el aspecto de una espiga de trigo, textura poco común de la hematita y que ha sido formada por reemplazamiento total de la magnetita, algunas de estas estructuras presentan hacia el centro un aspecto esquelético, debido a procesos de lixiviación a causa de la oxidación y disolución de la hematita.

*Secuencia paragenética.*- Magnetita – Apatito – Cuarzo – Pirita – Hematita

*Origen.*- Hidrotermal





**Figura 85.** Imágenes obtenidas por MO del **Laco Sur.** **a)** Cristales octahédricos y anedrales de magnetita (Mt) parcialmente reemplazados por hematita (He) a través de sus líneas de crucero, muestra L-27. **b)** Magnetita con un hueco al centro que le permitió tener espacio para crecer, en cristales octahédricos. Posteriormente la cavidad fue rellena por apatito (Ap). **c)** Seudomorfos de hematita masiva (He) en cristales de forma octahédrica que tienen un crecimiento consecutivo, mostrando una textura espigada. **d)** Hematita esquelética con huecos ocupados por fosfosiderita (Fo).

#### 5.6.2.d. Mena de fierro – Laco Norte

El área del Laco Norte corresponde a los sitios 9 al 12 y se distinguen por su intenso grado de oxidación. En la mayoría de las muestras se observan contenidos de hematita mayores al 50 % y la magnetita solo se observa como reliquias dentro de la hematita, este aspecto la diferencia del área del Laco Sur (Figura 86).

La hematita tiene una textura esquelética con abundantes espacios abiertos, la hematita generalmente se encuentra alterada a goethita y ambas presentan una estructura esquelética con abundantes huecos rellenos principalmente por fosfosiderita, constituida por un fosfato hidratado de hierro ( $\text{Fe PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cuarzo, minerales arcillosos, pirita, escaso apatito y oro nativo.

La goethita además de alterar a la hematita a través de sus líneas de crucero, también se observa en forma de botroides acordonados que rellenan espacios abiertos en la hematita esquelética.

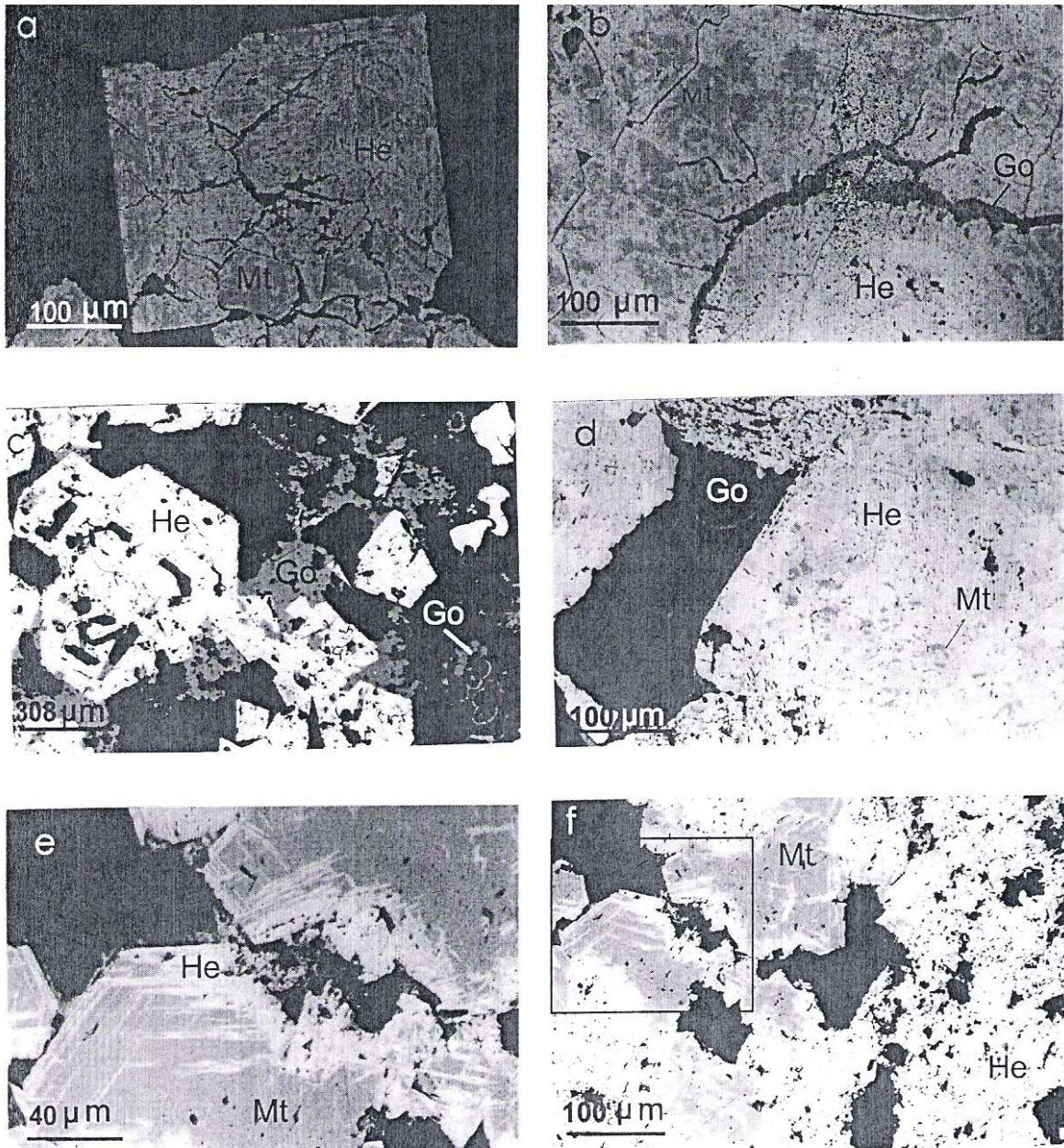
La fosfosiderita está asociada a barita y cuarzo criptocristalino a microcristalino. En algunas muestras se observa fosfosiderita con reliquias de apatito, este último mineral es escaso. Son comunes los pseudomorfos de hematita de sección cúbica, formados a partir de la magnetita, como se exhibe claramente en la muestra L – 59 (Figura 86), así como pseudomorfos de hematita de sección octaédrica que se destaca en las muestras L - 74, L - 88 y L - 90.

La intensa oxidación en El laco Norte sugiere haber sido afectado por soluciones calientes (vapor y agua) de origen hidrotermal que circularon a través de intersticios y delgadas fracturas en la magnetita, provocando su alteración a maghemita-hematita y en casos extremos a goethita. El apatito se altero a fosfosiderita. La intensa actividad hidrotermal provocó también una fuerte silicificación de la hematita, así como la depositación de oro nativo, este se encuentra incluido en el cuarzo criptocristalino, tiene una forma irregular y mide de 2 a 4 micrómetros, es un mineral muy escaso.

*Secuencia paragenética.*- Magnetita – Apatito – Cuarzo criptocristalino y microcristalino – Oro nativo - Maghemita – Fosfosiderita – Barita – Pirita – Hematita – Goethita .

*Origen.*- Hidrotermal.





**Figura 86.** Imágenes por MO de la mena **El Laco Norte**. **a)** Seudomorfo de hematita (He) en sección cúbica con reliquias de magnetita (Mt), corresponde a la muestra L-59. **b)** Hematita coloforme reemplazando a magnetita, a su vez la hematita es reemplazada por goethita (Go), en la muestra L-59. **c)** Cristales de forma octahédrica de hematita parcialmente reemplazada a través de sus bordes por goethita, en algunos casos forma botroides, en la muestra L-74. **e)** Cristal octahédrico de magnetita reemplazado por hematita a lo largo de sus líneas de cruce, formando ambos una textura trellis, en la muestra L-88. **f)** Campo igual al anterior (inciso e) pero a menor amplificación. Todas las imágenes fueron adquiridas por MO con luz reflejada.

### **5.6.3. Química Mineral**

La química mineral de los óxidos de hierro que constituyen la mena fue realizada por EPMA, utilizando el análisis multielemental por WDS.

. Para tal fin se seleccionaron campos microscópicos por microscopia de polarización con luz reflejada en magnetita, hematita y goethita en las muestras de mena y titanomagnetita, titanohematita, ulvoespinela en las muestras de la roca huésped.

Con los análisis de óxidos reportados en las muestras de mena y roca se calculó la fórmula estructural de la magnetita-hematita y titanomagnetita-titanohematita respectivamente. Tabla 31.

Tabla 31. Análisis químico y número de iones en la fórmula estructural de óxidos de hierro. El número de iones se calculó en base a 32, 3 y 2 oxígenos, para la magnetita (titanomagnetita), hematita (titanohematita) y goethita respectivamente.

Óxidos	Microanálisis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Magnetita	Magnetita	Hematita	Hematita	Hematita	Titano-magnetita	Titano-magnetita	Ulvo-espínela
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.044	67.296	96.967	85.957	95.531	53.641	50.958	---
FeO	30.628	30.357	---	---	---	26.420	25.958	47.398
TiO <sub>2</sub>	0.185	0.000	0.501	0.066	0.114	13.515	9.880	45.665
MnO	0.246	0.000	0.000	0.000	0.475	0.675	0.000	1.111
MgO	1.06	0.792	0.460	7.514	1.149	2.988	3.154	3.496
CaO	0.364	0.000	0.476	0.000	0.805	0.076	0.178	0.057
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.089	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.167	0.199
NiO	0.381	0.000	0.767	0.262	0.102	0.472	0.000	0.365
SiO <sub>2</sub>	1.400	0.000	0.220	5.221	0.377	0.181	5.645	0.003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.000	0.000	0.295	2.659	2.640	0.199
Na <sub>2</sub> O	---	0.000	---	0.000	1.609	0.089	0.178	0.000
K <sub>2</sub> O	0.180	0.000	0.076	0.000	0.390	0.000	0.388	0.076
Σ	99.577	99.44	99.47	99.020	100.847	100.758	99.146	99.99

Fe <sup>+3</sup>	14.661	15.586	1.933	1.625	1.870	11.396	10.651	---
Fe <sup>+2</sup>	7.694	7.813	---	---	---	6.237	5.831	1.645
Ti	0.041	0.000	0.009	0.131	0.002	2.708	2.064	0.603
Mn	0.063	0.000	0.000	0.000	0.010	0.161	0.000	0.017
Mg	0.473	0.362	0.018	0.282	0.045	1.257	1.305	0.092
Ca	0.117	0.000	0.014	0.000	0.023	0.022	0.053	0.0001
Cr	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.036	0.000
Ni	0.091	0.000	0.016	0.005	0.002	0.106	0.000	0.0001
Si	0.420	0.000	0.006	0.262	0.009	0.049	1.568	0.0001
Al	---	---	0.000	0.000	0.009	0.885	0.866	0.023
Na	---	---	---	0.000	0.082	0.048	0.096	0.000
K	0.068	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.046	0.001
Σ	23.649	23.761	1.996	2.305	2.056	22.874	22.516	2.381

Iónes	9	10	11	12	13	14	15	16
	Titano-hematita	Hematita	Hematita	Goethita	Goethita	Goethita	Goethita	Goethita
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.568	94.745	96.382	---	---	---	---	---
FeO	---	---	---	94.940	95.199	93.633	95.146	95.816
TiO <sub>2</sub>	12.308	0.000	0.000	0.000	0.175	0.006	0.000	0.000
MnO	1.102	0.315	0.000	0.000	0.363	0.000	0.000	0.212
MgO	1.812	0.279	0.000	0.000	1.007	0.000	0.478	0.315
CaO	0.676	0.654	0.641	0.000	0.071	0.000	0.000	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0.000	0.000	0.000	0.269	0.000	0.494	0.135
NiO	1.324	0.839	0.229	0.480	0.000	0.798	1.358	0.000
CoO	---	1.839	1.702	1.169	0.389	1.659	2.325	0.914
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.437	---	0.000	0.238	0.319	1.192	0.000	1.229
SiO <sub>2</sub>	0.452	0.901	0.837	1.956	0.987	2.418	1.799	0.987
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.192	0.799	0.295	0.000	0.771	0.000	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.363	0.397	0.000	0.000	0.581	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	1.127	0.238	0.000	0.000	0.302	0.000	0.293	0.000
Σ	100.998	100.972	100.483	98.783	99.852	100.287	101.893	99.608

Fe <sup>+3</sup>	1.409	1.864	1.691	---	---	---	---	---
Fe <sup>+2</sup>	---	---	---	1.870	1.775	1.787	1.817	1.899
Ti	0.229	0.000	0.000	0.000	0.003	0.006	0.000	0.000
Mn	0.023	0.008	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.017
Mg	0.067	0.012	0.000	0.000	0.033	0.000	0.016	0.019
Ca	0.018	0.020	0.016	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
Cr	---	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.009	0.029
Ni	0.026	0.019	0.004	0.480	0.000	0.798	0.025	0.025
Co	---	0.039	0.032	0.022	0.007	1.659	0.001	0.125
V	0.029	0.000	0.000	0.005	0.003	0.022	0.000	0.018
Si	0.012	0.026	0.195	0.046	0.022	0.055	0.041	0.019
Al	0.152	0.214	0.004	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.009	0.018	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000
K	0.004	0.004	0.000	0.000	0.019	0.000	0.009	0.000
Σ	1.969	2.215	1.960	2.423	1.896	4.353	1.918	2.151

1, 2. Laco Sur, mineral de mena. Magnetita masiva.

- 3, 4, 5. Laco Sur, mineral de mena. Hematita incipiente formando lamelas tipo trellis en magnetita.  
 6, 7. Laco Sur, roca huésped de composición andesítica. Titanomagnetita en cristales octahédricos incluidos en diópsida.  
 8. Laco Sur, roca huésped de composición andesítica. Ulvoespinela en cristales octahédricos incluidos en diópsida.  
 9. Laco Sur, roca huésped (andesita). Titanohematita formando lamelas tipo sandwich en ulvoespinela.  
 10, 11. Laco Norte, mineral de mena. Hematita masiva alterándose en forma zonada a goethita.  
 12-14. Laco Norte, mineral de mena. Goethita en forma de bandas paralelas y zonadas en hematita.  
 15-16. Laco Norte, mineral de mena. Goethita formando botroides, producto de la alteración de hematita.

#### 5.6.4. Propiedades magnéticas

##### 5.6.4.a. Susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia

La susceptibilidad magnética depende de la frecuencia ( $\chi_{fd}$ ) (Hunt et al., 1995, Dearing et al., 1996). La susceptibilidad magnética en las muestras del depósito de El Laco está en función del tipo de mineralogía magnética, sus alteraciones, tamaño de grano y de los estados de dominio magnético de los minerales magnéticos que constituye una muestra.

El valor de baja frecuencia utilizado fue de 140 Hz y el valor de alta frecuencia empleado fue de 14000 Hz. Los datos obtenidos de baja frecuencia ( $\chi_{LF}$ ), alta frecuencia ( $\chi_{HF}$ ), parámetro de frecuencia ( $\chi_{FD}$ ) y parámetro de frecuencia en porcentaje ( $\chi_{FD} \%$ ), se anotan en la tabla 32.

**Tabla No. 32.** Resultados de medición de susceptibilidad magnética dependientes de la frecuencia de magnetita a escala micrométrica

Laco	Muestra	Peso	$\chi_{lf}$	$\chi_{hf}$	$\chi_{fd}$	$\chi_{fd} \%$
Sur	L 8	3.2186	2098	2089	0.0040	0.40
	L 15	3.0989	1959	1958	0.0005	0.05
	L 18	2.8052	1793	1793	0.0000	0.00
	L 22	2.4286	1688	1688	0.0000	0.00
	L 51	1.4119	232	230	0.0090	0.90
Norte	L 64	4.3703	8	8	0.0000	0.00
	L 71	1.9894	48	48	0.0000	0.00
	L 97	3.5096	14	14	0.0000	0.00
	L 98	2.7714	149	149	0.0000	0.00

Los valores de  $X_{FD\%}$  de cero absoluto y cercanos a 0 indican un predominio de partículas de magnetita con estado magnético de dominio múltiple.

#### *5.6.4.b. Susceptibilidad magnética a altas temperaturas.*

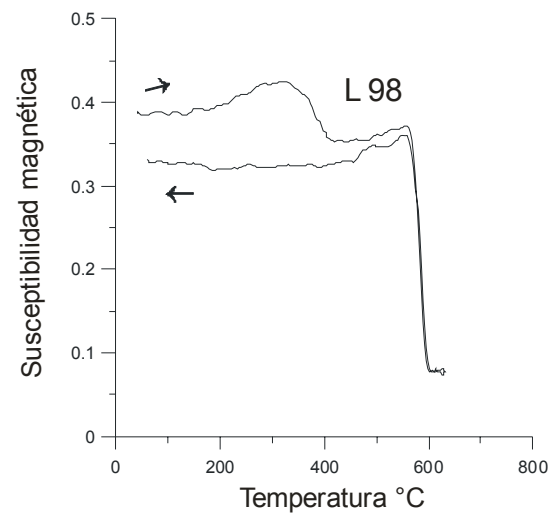
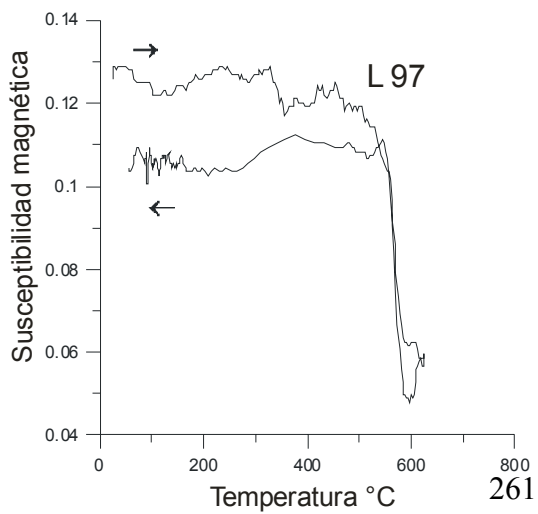
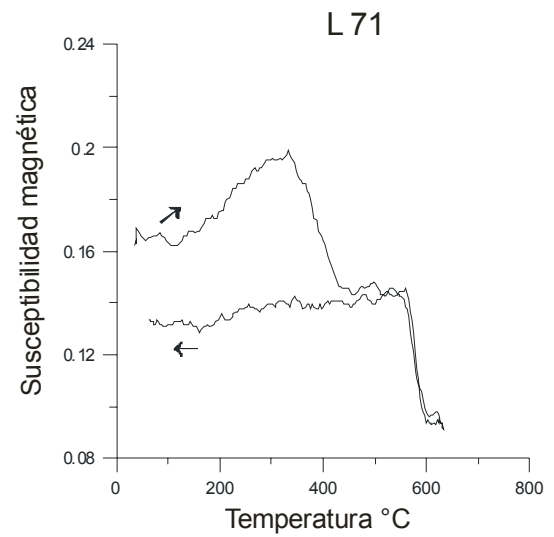
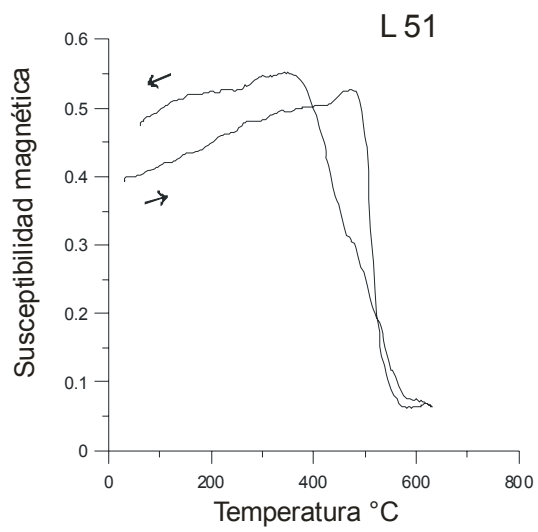
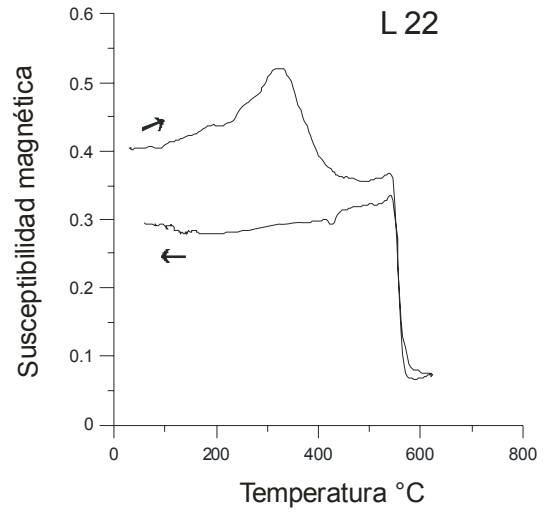
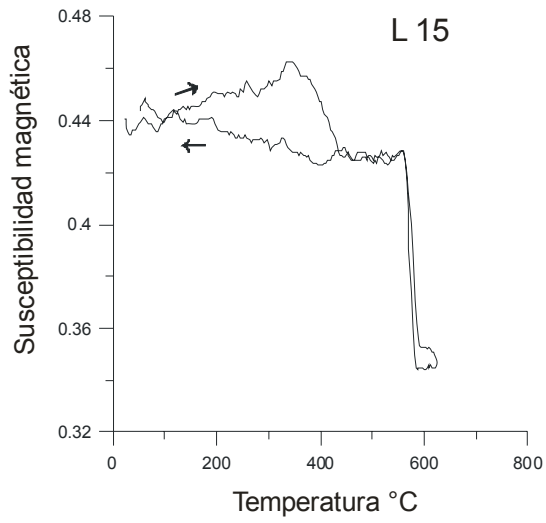
Con el fin de conocer las diferentes fases de transformación de la magnetita en función de la temperatura ( $K-T$ ), se realizaron estudios de susceptibilidad magnética a alta temperatura, en muestras de mena conteniendo partículas de magnetita a tamaño micrométrico (50 a 250  $\mu\text{m}$ ) y en muestras de roca huésped conteniendo titanomagnetita y titanohematita.

En la figura 87 se muestran los espectros de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura ( $K-T$ ) de la mena de fierro y roca huésped.

La curva de calentamiento en todos los espectros, inicia con una trayectoria recta que va elevándose gradualmente en un rango de temperatura entre 275 a 380 °C, por un aumento de la susceptibilidad magnética. Esta reacción se debe a la transformación por oxidación de la magnetita a maghemita con la fórmula de transformación  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

El desplome de la curva de calentamiento ocurre a los 575 °C en todos los espectros de  $K-T$ . A partir de esta temperatura inicia la transformación de maghemita a hematita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y el proceso es irreversible.

La curva de enfriamiento inicia a los 650 °C, mostrando un descenso gradual de la susceptibilidad por oxidación de maghemita a hematita. La curva de enfriamiento se mantiene recta, paralela y a cierta altura de la línea base, desde el inicio hasta el final, debido a que todavía persisten en las partículas más gruesas, núcleos de magnetita o maghemita que no alcanzan a eliminarse durante el calentamiento.





**Figura 87.** Gráficas de susceptibilidad magnética de El Laco

### 5.6.4.c. Magnetización y Ciclo de histéresis

La figura 88 despliega el ciclo de histéresis obtenida a temperatura ambiente, aplicando un campo máximo de 1.1 T, para las muestra L14 (Laco Sur) constituida por 82 % de magnetita, 5 % de hematita y 2 % goethita. En la tabla 33 se muestran los parámetros obtenidos.

**Tabla 33.** Parámetros de Coercitividad de la muestra L14 (Laco Sur)

<b>Mr</b> <b>(<math>\mu\text{Am}^2</math>)</b>	<b>Ms</b> <b>(<math>\mu\text{Am}^2</math>)</b>	<b>Mr/Ms</b>	<b>Hc</b> <b>(mt)</b>	<b>Hcr</b> <b>(mt)</b>	<b>Hcr/Hc</b>	<b>W (mg)</b>	<b>Ms/W</b> <b>(<math>\text{Am}^2/\text{Kg}</math>)</b>
26.3	506	0,052	3.62	4.28	1.18	7.2	70.28

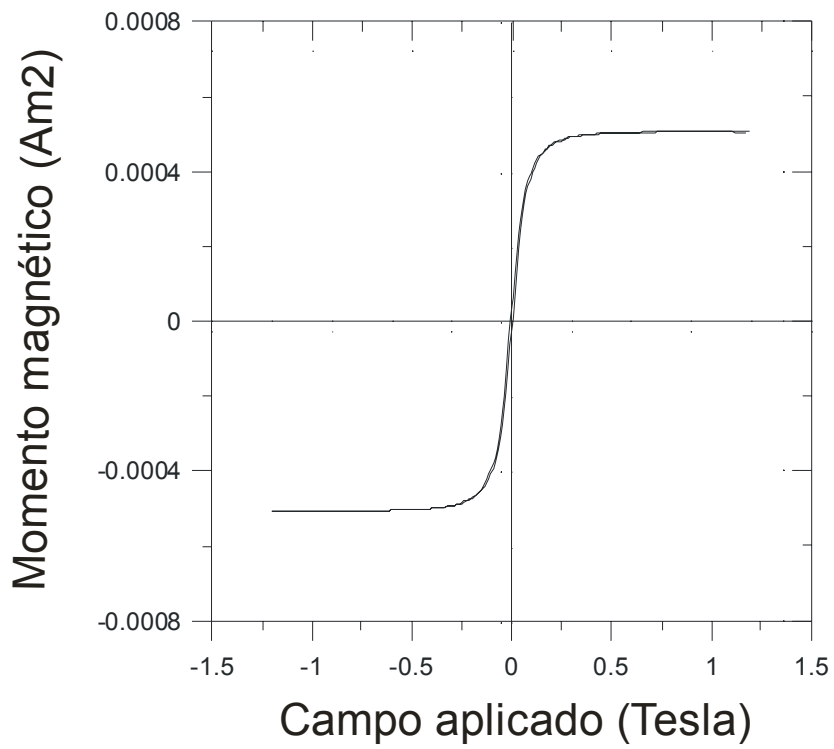
W = peso

La curva de histéresis corresponde a magnetita, destaca por su curva en forma de rampa, cercana al origen. La curva se satura alrededor de los 200 mT atribuido al alto contenido de magnetita que proporciona a la muestra un fuerte magnetismo. El valor de coercitividad de la muestra es de 3.62 mT. La relación entre la coercitividad remanente y fuerza coercitiva  $H_{cr}/H_c$  contra la magnetización de remanencia y magnetización saturación ( $M_r/M_s$ ), muestran un valor de 11.82 y 0.052 respectivamente. En el diagrama de Day et al., (1977) este valor queda comprendido dentro de un estado de dominio múltiple.

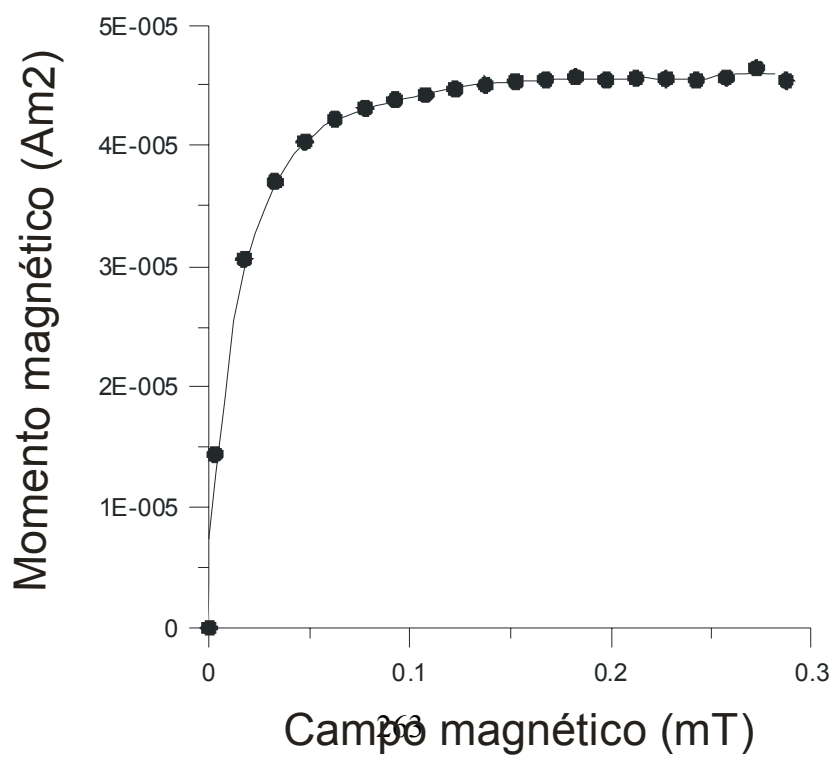
La curva de adquisición del magnetismo remanente isoterma (IRM) en las muestra analizada se exhibe en la Figura 88. La IRM con magnetita comprende un

rango de tamaño de 15 a 356  $\mu\text{m}$ , muestra un rápido incremento de la magnetización en campos bajos, logrando la magnetita su saturación a 75 mT.

**a**



**b**



**Figura 88.** Ciclo de histéresis y parámetro de IRM de la muestra L14 (Laco Sur)

### 5.6.5. Petrogénesis y metalogénesis

En este estudio se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia, para detectar cualitativamente la presencia de granos de tamaño ultrafino, comprendidos en un rango de tamaño entre 2 y 30 nm (nanopartículas), con un comportamiento superparamagnético. Los datos de la medición de susceptibilidad magnética en baja y alta frecuencia ( $\chi_{LF}$ ,  $\chi_{HF}$ ) en muestras de mena y roca huésped permitieron calcular el parámetro dependiente de la frecuencia en porciento ( $\chi_{FD\%}$ ). Los resultados muestran valores absolutos de cero o cercanos a cero, lo que demuestra que los granos tienen un tamaño grueso y están formados por granos con un estado magnético de multidominio. Lo que descarta la presencia de nanopartículas de óxidos de fierro con un comportamiento superparamagnético.

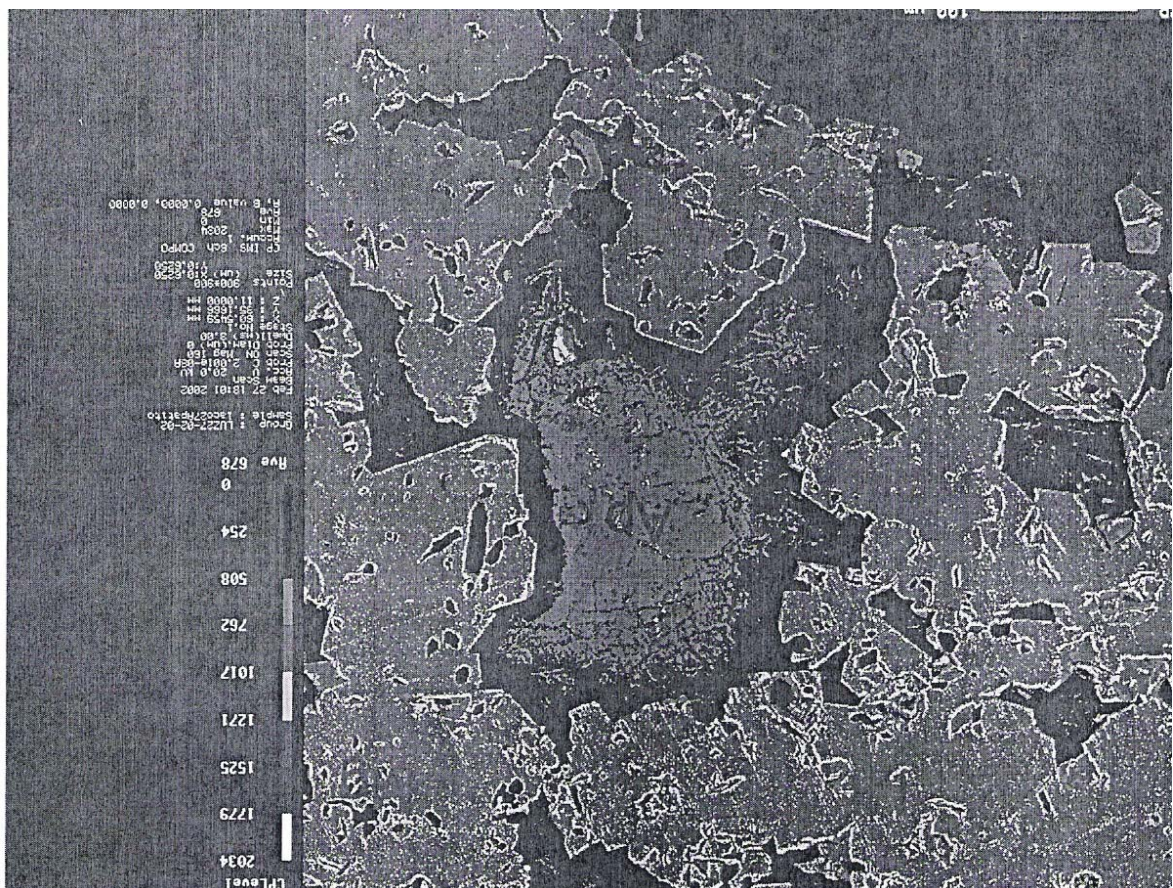
Los valores de  $\chi_{LF}$  y  $\chi_{HF}$  varían en función del tipo de muestra. Las muestras de mena al sur del depósito están sanas y presentan valores de  $\chi_{LF}$  y  $\chi_{HF}$  altos. Estos valores están comprendidos en un rango de 1688 a 2098 y corresponden a muestras constituidas básicamente por magnetita masiva, en un rango de proporción del 79 a 93 %, con menos del 7 % de hematita y o goethita. Los valores de  $\chi_{LF}$  y  $\chi_{HF}$  en las muestras del Laco norte con magnetita fuertemente alterada a hematita y goethita son muy bajos, varían de 8 a 149.

La muestra de roca huésped (andesita) conteniendo óxidos de fierro en forma de titanomagnetita y titanohematita, presenta valores de 232.

En la mineralización se encontraron diferencias metalogenéticas, químicas y de susceptibilidad magnética importantes, esta información me permite proponer un origen hidrotermal para el depósito, bajo las siguientes bases:

- a) Características texturales y asociaciones mineralógicas de los óxidos de Hierro.
- b) Química mineral de los óxidos de fierro.
- c) Valores distintivos de la susceptibilidad magnética dependientes de la frecuencia y la temperatura.

*Características texturales y asociaciones mineralógicas de la mena del Laco Sur.-* Consiste básicamente en magnetita, maghemita y hematita, con abundantes espacios rellenos por apatito, Figura 89. La mineralización ocupa espacios abiertos en la roca huésped. La química mineral de los óxidos de fierro de la mena muestran impurezas a nivel de trazas (< 0.6 %) de Ca, Mn, Mg, Ni, Co, Cr, V y en casos aislados Ti (< 0.1 %).



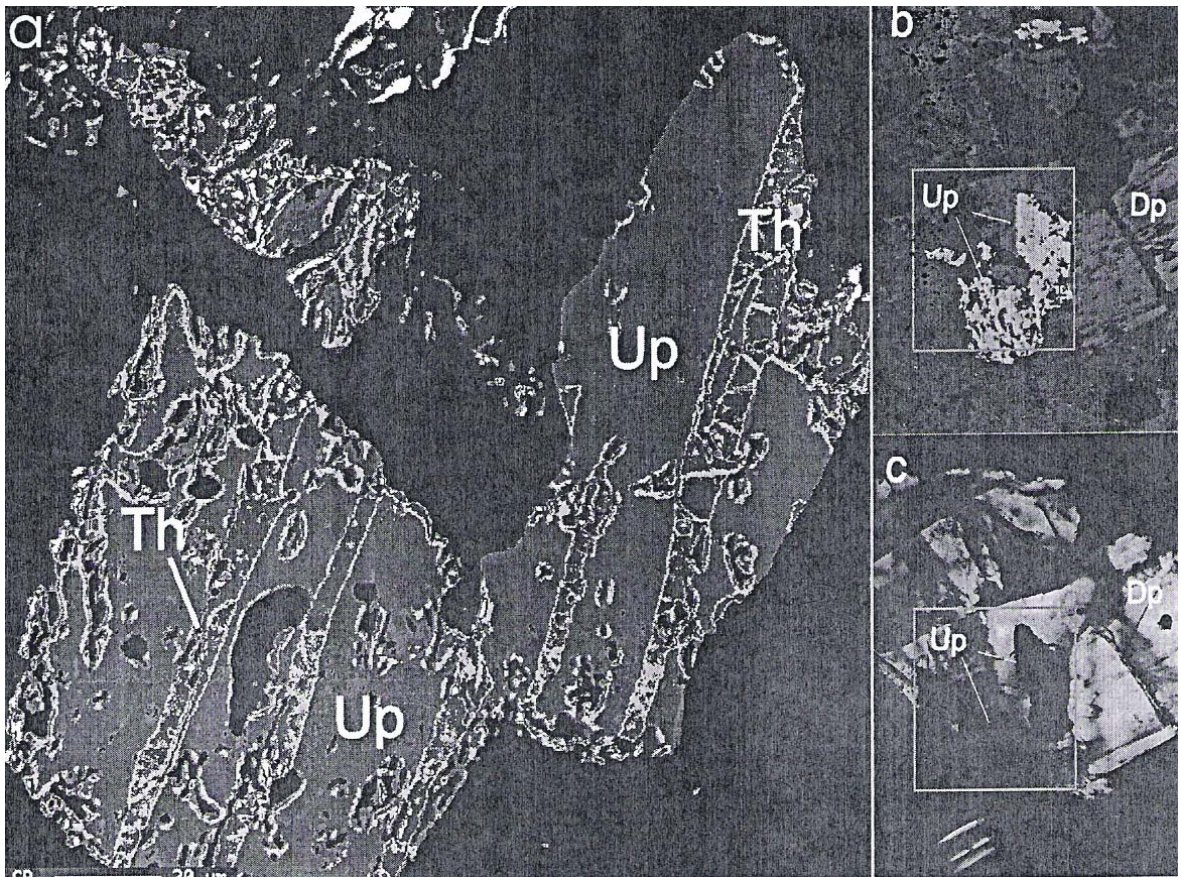
**Figura 89.** Imagen por EPMA del Laco Sur, muestra L-27. Magnetita masiva (Mt) con abundantes espacios abiertos ocupados por apatito (Ap). La magnetita muestra bordes parcialmente reemplazados por maghemita (Mg). El apatito al centro de la imagen muestra un intenso fracturamiento que favoreció la circulación de soluciones calientes, provocando su alteración.

Deer et al., 1992 consideran que pequeñas cantidades de Ca, Mn, Mg, Ni y Co sustituyen al  $Fe^{+2}$  y el Cr y V sustituyen al  $Fe^{+3}$ . Las características texturales, mineralógicas, química mineral y de susceptibilidad magnética de los óxidos de fierro de la mena, difieren notablemente de los óxidos de fierro que constituyen la roca huésped. La asociación paragenética y química mineral de la mena con respecto a la roca huésped, indican la depositación posterior de la mineralización, proveniente de una fuente hidrotermal a una temperatura menor a los  $550^{\circ}C$ .

*Características de los óxidos de Fe de la roca huésped del Laco Sur.*- Las rocas huésped asociadas a la mineralización son coladas de lava de composición andesítica. Las andesitas contienen hasta un 12 % de óxidos de fierro y titanio, clasificados mineralógicamente como: titanomagnetita, ulvoespinela, ilmenita, titanohematita y seudobroquita, estos minerales están asociados a piroxenos, circón y apatito. El piroxeno más abundante es el diópsido y en menor proporción hyperstena y augita - diopsídica. Los piroxenos presentan abundantes inclusiones octaédricas y anedrales, con un tamaño de 22 a 30  $\mu m$  de titanomagnetita alterándose a titanohematita con lamelas de ilmenita y seudobroquita (Figura 90).

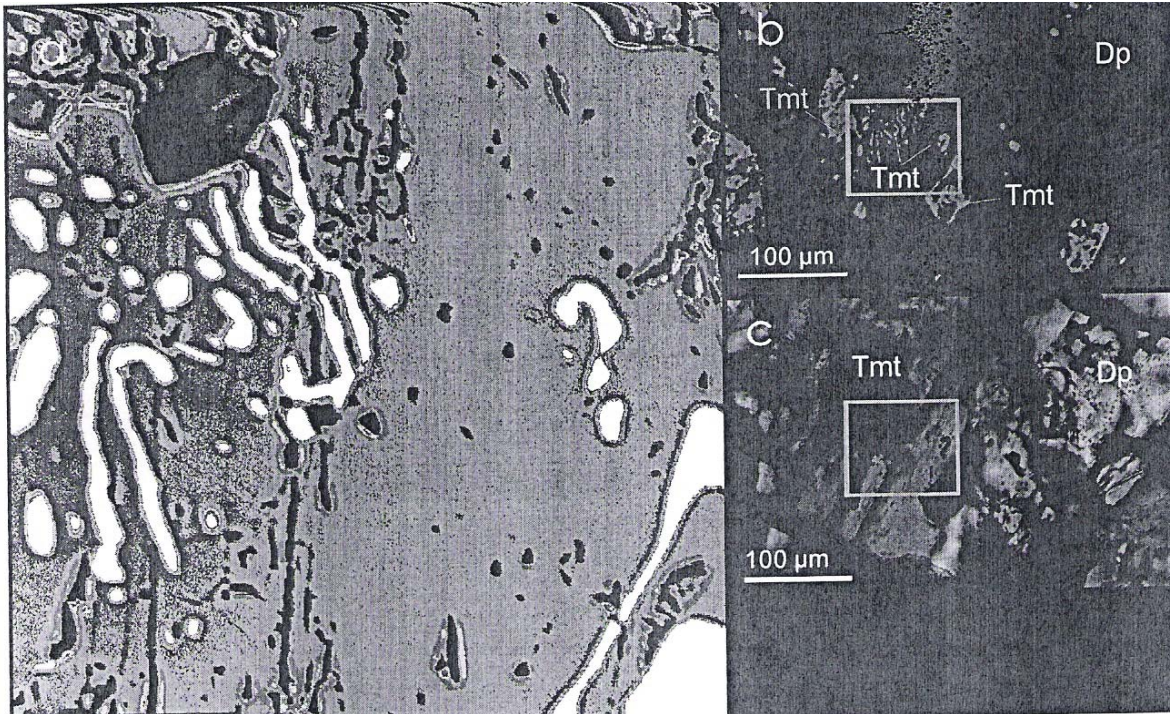
La titanomagnetita también se encuentra intercrecida con diópsido formando texturas gráficas (Figura 91).





**Figura 90.** Imágenes por EPMA y MO de la muestra L-53. Lava andesítica constituida por diópsida (Dp) con inclusiones de cristales subedrales de ulvoespínela (Up) con lamelas de titanohematita (Th). **a)** Imagen de electrones electrodispersados obtenidos por EPMA. Se observa con claridad en ambos cristales de ulvoespínela, lamelas de titanohematita dispuestas paralelamente. **b)** Imagen por MO adquirida con luz reflejada. **c)** Imagen por MO con luz transmitida, se distingue la birrefringencia de tercer grado de la diópsida y las inclusiones opacas de ulvoespínela.





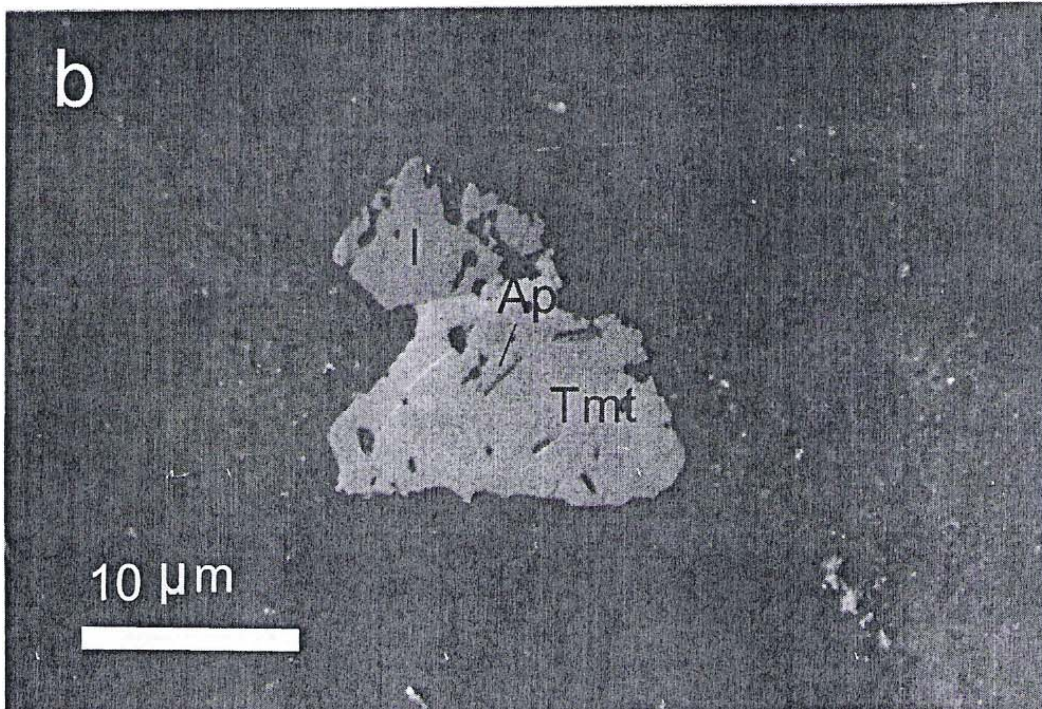
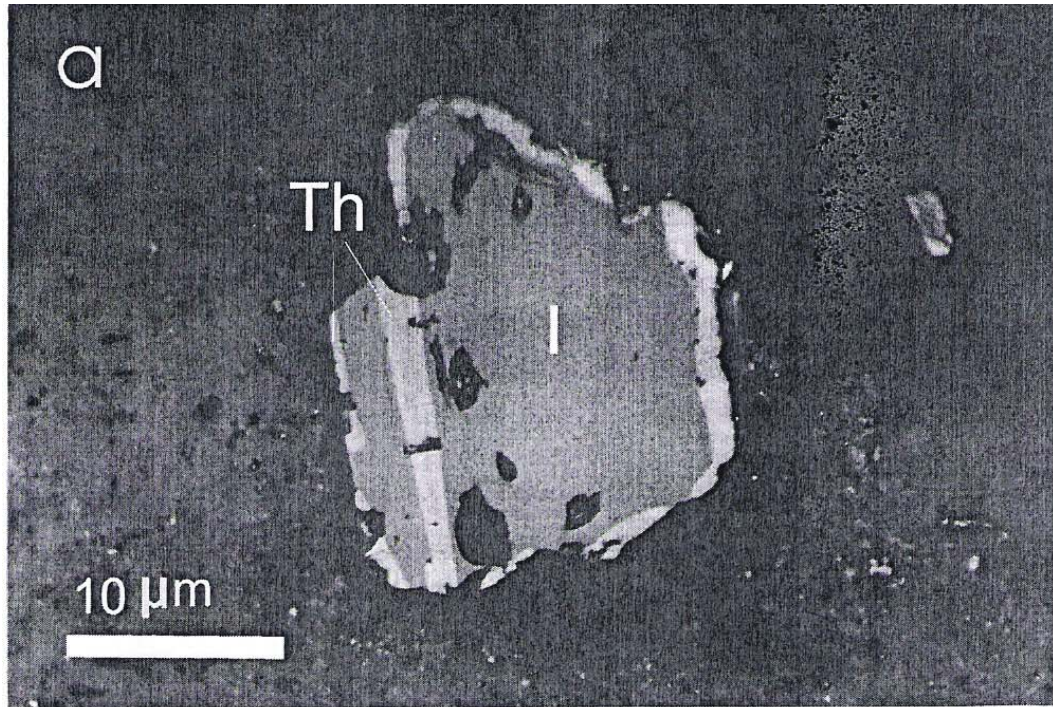
**Figura 91.** Imágenes por EPMA y MO de la muestra L-53. Lava andesítica con exsoluciones de forma gráfica de titanomagnetita (Tmt) en diópsida (Dp). **a)** Imagen obtenida por electrones electrodispersados mostrando exsoluciones de titanomagnetita con un contenido de Ti de 6.5 a 8.2 %, homogéneamente distribuidas en diópsida. **b)**



Imagen por MO con luz reflejada a menor amplificación, mostrando con un cuadro el área analizada por EPMA. Fuera del cuadro se observan cristales anedrales y esqueléticos de titanomagnetita incluidos en diópsida. c) Imagen que muestra un campo microscópico igual a b, obtenido por MO con luz transmitida. Se observan los minerales opacos (titanomagnetita) incluidos en la diópsida.

La química mineral de la titanomagnetita y la titanohematita muestra contenidos de Ti mayores al 6 %, con impurezas (< 1.0 %) de Al, Mg, Ca, Mn, Ni, Co, Cr y V. El Al está presente solo en los óxidos de hierro y titanio de la roca huésped. El apatito en cristales euedrales y el circón están incluidos en diópsida y en la titanomagnetita. La forma euedral del apatito y su inclusión en la diópsida y la titanomagnetita, demuestra su formación en la primera etapa de cristalización del magma (Figura 92). La titanomagnetita e ilmenita se encuentran intercrecidas y formando una textura lamelar, mostrando su origen contemporáneo. Sin embargo; la ilmenita también rodea por su bordes a la titanomagnetita, esta asociación textural sugiere que la ilmenita continuó formándose aún después de la titanomagnetita (Figura 92).





**Figura 92.** Imágenes por MO con luz reflejada. **a)** Cristal anedral de ilmenita (I) con lamelas de titanohematita y rodeando al cristal. **b)** Titanomagnetita (Tmt) en contacto con limenita (I). La titanomagnetita muestra inclusiones euedrales de apatito (Ap). En

ambas imágenes a y b los cristales se encuentran incluidos en una matriz de vidrio volcánico.

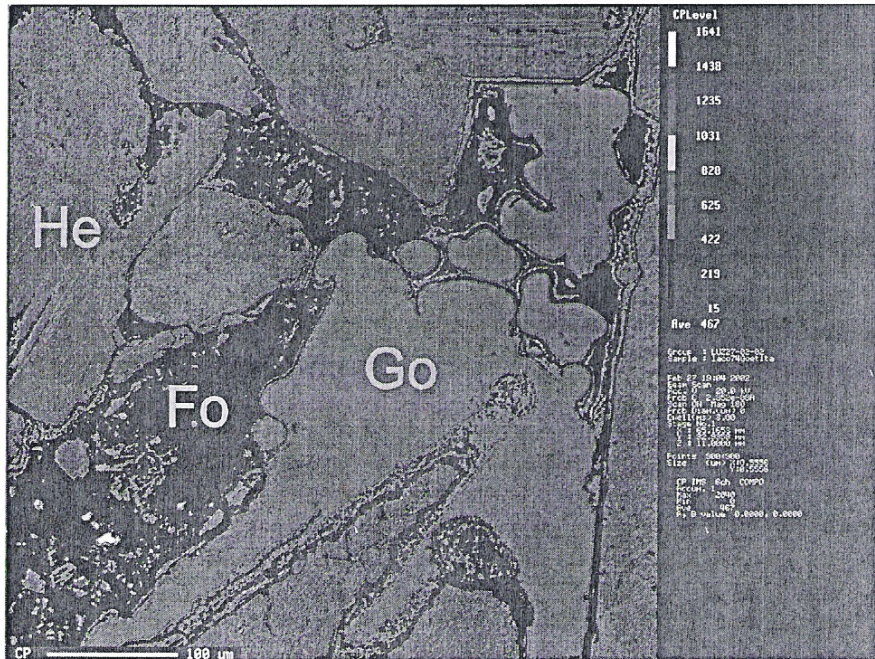
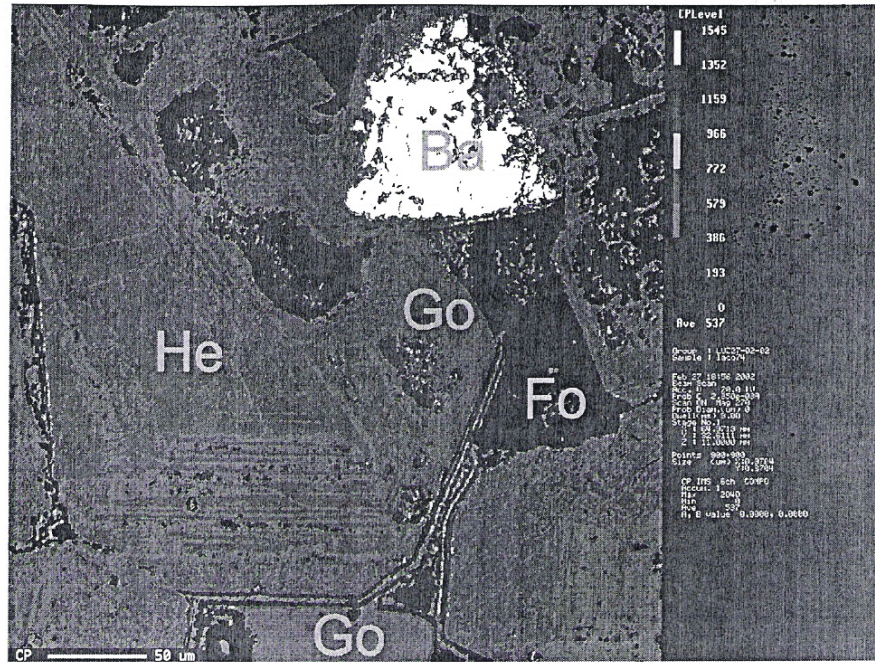
Durante la consolidación del magma, las rocas huésped de composición andesítica, asumieron una asociación paragenética particular al momento de la cristalización. La titanomagnetita y ulvoespinela son contemporáneas a la cristalización de los piroxenos y posteriores a la cristalización del apatito y el circón, formándose a una temperatura de consolidación mayor a los 800 °C. La titanohematita y pseudobroquita se formaron por alteración de la titanomagnetita e ilmenita respectivamente.

En esta base las características texturales y asociaciones mineralógicas existentes entre la roca huésped (andesita) y la mena, no tienen correspondencia. El apatito de la andesita se formó en la primera etapa de diferenciación magmática de la roca, antes que la titanomagnetita y a temperaturas mayores a los 900 °C. En la mena de Fe el apatito se formó posteriormente a la magnetita, el apatito reviste cavidades existentes en la magnetita y crece en cristales bien desarrollados cuando la cavidad tiene suficiente espacio, este evento ocurrió a temperaturas menores a los 350 °C. Posteriormente a temperaturas más bajas se depositan los sulfuros, donde pirrotita y después pirita ocupan espacios abiertos en la magnetita. Cuarzo granular también rellena espacios abiertos en la magnetita. La titanomagnetita, ilmenita y pseudobroquita no se identificaron en la mena de Fe.

La mineralización y la roca huésped al norte del depósito (Laco norte) se encuentran sumamente afectada por soluciones hidrotermales (vapor y agua), provocando en la mena la alteración casi total de la magnetita a maghemita y hematita-goethita, adquiriendo ambas una textura esquelética. El apatito que rellena espacios abiertos en la magnetita se ha transformado a fosfosiderita, este evento debió de ocurrir a temperaturas cercanas a los 150 °C (Figuras 93, 94). La roca huésped en el Laco Norte también está fuertemente oxidada, argilitizada y propilitizada, la titanomagnetita e ilmenita se han transformado a titanohematita y pseudobroquita-rutilo respectivamente. Sulfuros como pirita, cuarzo y barita rellenan espacios abiertos en la hematita. Sílice microcristalina y criptocristalina reemplaza

a la mineralización, proporcionando en la hematita una intensa silicificación, este evento también debió ocurrir a temperaturas menores a los 150 °C. En la sílice microcristalina se identificaron pequeños huecos ocupados por oro nativo, es muy escaso y solo se identificaron tres partículas con un tamaño de 5, 3 y 7 micrómetros.

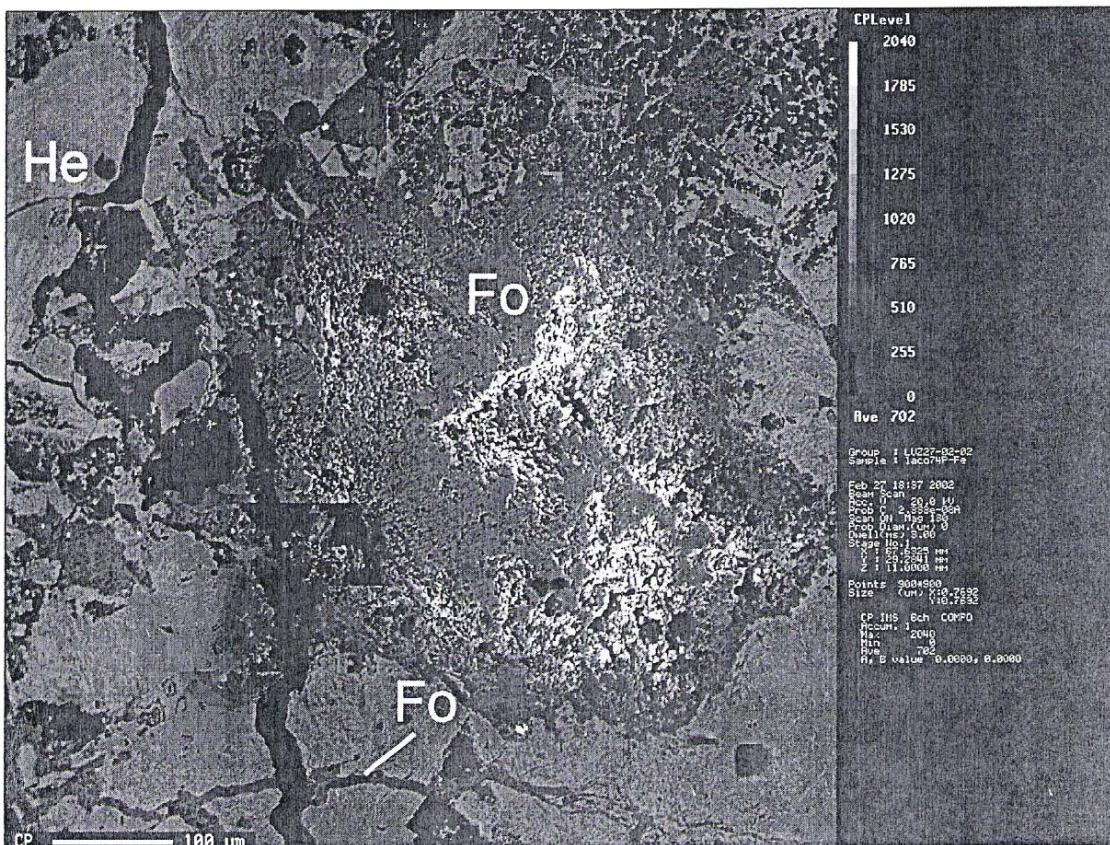




**Figura 93.** Imágenes obtenidas por EPMA. **a)** Seudomorfos de hematita mostrando líneas paralelas y texturas gráficas por efecto de una alteración zonal y transición a goethita (Go). En la imagen se observa también barita (Ba) y fosfosiderita (Fo) rellenando huecos. **b)** Seudomorfo de hematita (He) formado a expensas de la oxidación de magnetita. La hematita está parcialmente alterada a goethita.



Estructuras botroidales de goethita están limitadas por paredes de hematita (Figura 94) Estos minerales se encuentran silicificados y presentan una textura esquelética, con abundantes espacios abiertos ocupados por fosfosiderita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), como un producto de la alteración hidrotermal del apatito. Lo que demuestra que El laco Norte estuvo más expuesto al ataque de soluciones calientes (vapores, agua) provenientes de una fuente hidrotermal. Este evento provoca la intensa oxidación de la magnetita y alteración del apatito, hacia el final de la etapa hidrotermal.



**Figura 94.** Imagen obtenida por electrones electrodispersados de la muestra L – 74 del Laco Norte. Hematita (He) con una cavidad amplia rellena por fosfosiderita (Fo). Este mineral también forma vetillas y ocupa intersticios orientados en diferentes direcciones.



### 5.6.6. Conclusiones

- a) El Laco sur y norte presentan una mineralización bien diferenciada por su grado de alteración. La mena de El Laco Sur está constituida por magnetita masiva parcialmente alterada a maghemita y hematita. En el Laco Norte la alteración hidrotermal es intensa y los minerales primarios se han transformado a hematita y goethita.
- b) La roca huésped corresponde a lavas andesíticas del Terciario. Son rocas sanas al sur del depósito y fuertemente argilizadas y propilitizadas, al norte del depósito. En este último los óxidos de fierro presentes son titanomagnetita e ilmenita, la fuerte alteración hidrotermal los transforma a titanohematita y pseudobroquita.
- c) La susceptibilidad magnética en función de la frecuencia reporta valores cercanos a cero o cero absoluto, demostrando que los minerales de óxidos de fierro tienen un tamaño grueso y están formados por granos con un estado magnético de multidominio. Lo que descarta la presencia de partículas con un comportamiento superparamagnético, producido por un tamaño de grano a escala nanométrica.
- d) Este estudio propone un origen hidrotermal para el depósito, en la base de la relación textural de la magnetita con el apatito, química mineral de los óxidos de fierro y susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura. Así como la relación hematita-oro nativo.
- e) La magnetita que constituye la mena principal del depósito presenta cavidades irregulares cubiertas por apatito, depositado después de la magnetita por soluciones hidrotermales. El apatito presente en la roca huésped está incluido en cristales euedrales en los piroxenos y la titanomagnetita, mostrando su cristalización anterior, durante el proceso de diferenciación magmática.
- f) Los óxidos de fierro que constituyen la mena presentan en forma aislada menos del 0.1 % de Ti, contrario a la titanomagnetita magmática con un contenido de Ti mayor al 6 %.

- g) La susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura muestra gráficas distintivas entre la magnetita y titanomagnetita. El punto de Curie de la magnetita es de 575 °C, mientras que en la titanomagnetita se produce a los 530 °C, demostrando su diferente origen.
- h) Estas evidencias corroboran el origen hidrotermal de la mineralización de fierro, diferentes a la formación de la mineralización metálica de la roca huésped de origen magmático- ortomagmático.

## VI. CONCLUSIONES GENERALES

1. Las nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos se distinguen de las micropartículas por su comportamiento distintivo e inusual en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, su investigación permitió establecer una metodología de análisis dirigida a ubicar la presencia de nanoestructuras de óxidos de hierro y estudiar los efectos del tamaño de grano y las fases nanominerales de transformación.
2. La identificación de nanoestructuras se realizó a través de métodos nanomicroscópicos y por la medición de propiedades magnéticas. La integración de ambos procedimientos permitió dilucidar y predecir la existencia de nanoestructuras de óxidos magnéticos en muestras de mena y roca obtenidas de los depósitos ferríferos estudiados. La comprobación de la existencia de nanoestructuras magnéticas se realizó por su estudio cristalográfico por HRTEM, obteniendo información sobre el tipo de red cristalina, índices de Miller, características de simetría, morfología, geometría cristalina y química cristalográfica, estos datos llevaron a su clasificación.
3. Se identificaron nanoestructuras de magnetita y oro nativo en el depósito Peña Colorada, México, su tamaño varía de 2 a 14 nm y 3 - 6 nm respectivamente. Las nanoestructuras de magnetita están incluidas en bertierina amorfa y las de oro nativo en sílice amorfa.
4. Nanoestructuras de magnesioferrita e ilmenita fueron identificadas en el depósito El Morro, Brasil, ambas tienen un tamaño que varía de 2 a 15 nm y se encuentran incluidas en titanomagnetita, en forma de exsoluciones del tipo emulsión.
5. Las nanoestructuras de magnetita se sometieron a una temperatura ascendente hasta los 750 °C, mostrando cambios significativos en su morfología cristalina y química cristalográfica con un incremento de su volumen (crecimiento).

6. Las nanoestructuras de magnetita son resistentes al calentamiento, mostrando una temperatura de Curie alta,  $T_c = 690 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocurre su oxidación después de los  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se transforman las propiedades de simetría de la nano-red cristalina, morfología y química cristalográfica de la magnetita, con la disminución de las distancias interplanares  $d_1 = 3.00 \text{ \AA}$  y  $d_2 = 2.56 \text{ \AA}$  hacia  $d_1 = 2.95 \text{ \AA}$  y  $d_2 = 2.52 \text{ \AA}$ , correspondientes al patrón de difracción de la maghemita.
7. Las propiedades magnéticas de las nanoestructuras de magnetita y magnesioferrita presentan un estado magnético de superparamagnetismo.
8. El comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de magnetita disminuye cuando se transforman a nanomaghemita, por efecto de la temperatura.
9. Los valores de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia son altos ( $\chi_{FD\%}$ ), cuando el tamaño de grano rebasa la escala nanométrica (tamaños menores de  $10 \text{ nm}$ ), en ese momento se produce el estado magnético de superparamagnetismo. Muestras con un contenido dominante de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas, mostraron valores del 10 al 13 % de  $\chi_{FD\%}$  en el depósito de Peña Colorada. Así también en muestras del depósito de El Morro, Brasil se midieron valores de 9 y 10 %. Contrario a los valores cercanos a cero o cero absoluto, que mostraron las muestras con un tamaño de partícula micrométrico y un comportamiento magnético de dominio múltiple, dominio sencillo y pseudosencillo.
10. Las muestras conteniendo una proporción dominante de nanopartículas de magnetita, mostraron curvas de susceptibilidad magnética por efecto de la temperatura, fuertemente reversibles, contrario a las muestras con tamaño de partícula micrométrico.

11. Los parámetros de coercitividad en las micropartículas de magnetita, muestran un aumento de  $H_c$  y  $H_{cr}$  a menor tamaño de grano, por ejemplo: en la fracción 30 a 22 micrómetros el  $H_c = 2.91 \text{ mT}$  y  $H_{cr} = 7.322 \text{ mT}$ , con un aumento gradual de la coercitividad al disminuir el tamaño de grano en las diferentes fracciones, hasta la fracción 0.1 a 7 micrómetros, con una  $H_c = 11.09 \text{ mT}$  y  $H_{cr} = 26.54 \text{ mT}$ . Este aumento de los parámetros de coercitividad también ocurren en las micropartículas de titanomagnetita-titanomagnesioferrita-ilmenita, reportando los siguientes valores;  $H_c = 14.66 \text{ mT}$  y  $H_{cr} = 26.16$  en la fracción  $26 \pm 2 \text{ micrómetros}$ , aumentando gradualmente a  $H_c = 32.20 \text{ mT}$  y  $H_{cr} = 51.22 \text{ mT}$  en la fracción 0.1 a  $6 \mu\text{m}$ . Es importante destacar que los valores de  $H_c$  y  $H_{cr}$  de las micropartículas de magnetita obtenidos en todas las fracciones granulométricas, siempre son menores, a los valores de  $H_c$  y  $H_{cr}$  de las fracciones de tamaño equivalente de micropartículas de titanomagnetita-titanomagnesioferrita-ilmenita.
12. Las nanopartículas de magnetita tienen un valor de coercitividad de 8.18 mT, el cual disminuye a 7.51 mT por efecto de la temperatura y su transformación a nanopartículas de maghemita.
13. En el depósito de Las Truchas, México y en los depósitos de Chile; El Romeral, Pleito Melón, Cristales y El Laco, se identificaron como óxidos de hierro metálicos y submetálicos; magnetita, maghemita, hematita y goethita (Las Truchas y El Laco). La magnetita y hematita generalmente se encuentran masivos y diseminados, con un tamaño de grano que varía de 10 a 850 micrómetros, los valores obtenidos en sus propiedades magnéticas muestran un predominio de partículas con un estado magnético de dominio múltiple. Estos resultados permitieron inferir la ausencia de nanopartículas de óxidos magnéticos.
14. Las nanopartículas de óxidos de hierro en depósitos minerales están asociadas a un ambiente genético donde prevalecen condiciones extremas de sustitución iónica, como son: procesos de diagénesis, intercambio iónico, reemplazamiento y sustitución mineral, cambios drásticos de presión y temperatura. Estos procesos

favorecen la generación de nanopartículas de magnetita, motivados por cambios químicos y texturales drásticos.

15. Las nanopartículas de magnetita están contenidas en un sustrato mineral llamado berthierina, es considerada una clorita arcillosa. La berthierina se encuentra asociada a chamosita, ambos minerales y las nanopartículas de magnetita, actúan como indicadores genéticos de las condiciones ambientales que contribuyeron en la formación del depósito de Peña Colorada.
16. La identificación de nanoestructuras de magnetita en berthierina en el depósito de Peña Colorada, permitió proponer un origen sedimentario exhalativo hidrotermal (SEDEX) para este depósito, el cual proporcionó las condiciones ambientales adecuadas para la generación de nanopartículas de magnetita y oro nativo.
17. Se reporta por primera vez en México una localidad de berthierina y chamosita, asociadas a depósitos de fierro, esto ocurre en el depósito de Peña Colorada.
18. La presencia de nanoestructuras de titanomagnesioferrita e ilmenita en El Morro, Brasil permitió proponer un origen hidrotermal de alta temperatura, asociado a la última fase de evolución gradual que sufre el complejo intrusivo de carbonatitas y piroxenitas (jacupiranga), durante la diferenciación magmática. En este complejo se encuentra emplazada la mineralización de Fe, donde las condiciones de reemplazamiento y sustitución iónica jugaron un papel importante.
19. La presencia de nanopartículas de magnetita en depósitos ferríferos es un hecho relevante en el estudio de las Ciencias de la Tierra y abre un nuevo concepto de interpretación en el análisis de la nano-mineralogía magnética y sus efectos en sus propiedades físicas, químicas y magnéticas, aunado a un mayor conocimiento de los procesos y condiciones ambientales que contribuyeron en el origen del depósito, con una aplicación importante en geofísica, geología y metalurgia.

20. Este trabajo hace énfasis en mostrar las propiedades fisicoquímicas y magnéticas distintivas e inusuales de las nanoestructuras de óxidos magnéticos (nanominerales), las cuales son semejantes a sus sinónimos sintéticos y que actualmente se aplican en nanotecnología. Por esta razón, este estudio pretende también abrir un nuevo campo de aprovechamiento económico de estos nanominerales, hasta ahora solo reportados por primera vez en esta investigación doctoral.



## 7. REFERENCIAS.

- Alva-Valdivia**, L. M., Rivas-Sánchez, M. L., Goguitchaichvili, A., Urrutia-Fucugauchi, J., González, J. A., Morales, J., Gomez, S., Henríquez, F., Nystrom, J. O. and Naslund, H., 2003, *Rock-magnetic and Oxide Microscopio Studies of the El Laco Iron-Ore Deposit, Chilean Andes, and implication for Magnetic Anomaly Modeling*, International Geology Review, Vol. 45, 533-547.
- Alva-Valdivia**, L. M., Rivas-Sánchez, M. L., Goguitchaichvili, A., Urrutia-Fucugauchi, J., Gonzalez, J. A. and Vivillo, W., 2003, *Integrated Magnetic Studies of the El Romeral iron – ore Deposit, Chile: Implications for Ore Genesis and modeling of Magnetic Anomalies*, Journal Applied Geophysics 53, 137-151.
- Alva – Valdivia**, L. M., Urrutia – Fucugauchi, J., Goguitchaichvili, A., and Dunlop, D., 2000. *Magnetic mineralogy and properties of the Peña Colorada iron ore deposit, Guerrero Terrane: implications for magnetic modeling*. J. South Am. Earth Sci., 13, 415 – 428.
- Alva-Valdivia and J. Urrutia-Fucugauchi**, 1998, *Rock Magnetic properties and ore microscopy of the iron ore deposit of Las truchas, Michoacán, México*, Applied Geophysics 38, 277-299.
- Alva – Valdivia**, L. M. Dunlop, D., and Urrutia – Fucugauchi, J., 1996, *Rock magnetic properties of iron ores and hosts rocks from the Peña Colorada mining district, weaten Mexico*. J. Applied Geophys., 36, 105 – 122.
- Alva-Valdivia**, L., Urrutia-Fucugauchi, F., Bohnel, H., Moran-Zenteno, D. J. 1991, *Aeromagnetic anomalies end paleomagnetism in Jalisco and Michoacán, southern Mexico continental margin, and their implications for iron-ore deposits exploration*. Tectomophysics 192, 169-190.
- Alves, P. R.** y Hagni, 2004, *Bunge’s Cajati Apatite Mine, SE Brazil: Mineralogy and Petrography of the Carbonatite Intrusions and the relationship to Mineral Processing*, Applited Mineralogy, Pecchio et al., (2004) ICAM-BR, Sao Paulo, ISBN 85-98656-02-X, 653-656.
- Alves, P.R.P.C.**, 1999, *Estudos de caracterizacáo tecnológica no minério apatítico do Complexo Alcalino de Jacupiranga, SP*. Monografía de trabalho de formatura, TFI1999/011. Intituto de Geociencias da Universidade de São Paulo, 59.
- Bard, J. P.** 1985, *Microtexturas de rocas magmáticas y metamórficas*, Edt. Masson, S. A., traducción Marceliano Lago S. José.
- Aguirre, L., y Egert, E.**, 1965, *Intrusivo quebrada Marquesa, provincia de Coquimbo*, Inst. Inv. Geol., Carta Geológica, Chile, No.15.
- Aguirre, L., y Egert, E.**, 1970, *Cuadrángulo Lambert “La Serena”, Provincia de Coquimbo*. Inst. Inv. Geol., Carta Geológica, Chile, No.23.

- Amaral, G.**, 1978, *Potassium-argon age studies on the Jacupiranga alkaline district, State of São Paulo, Brazil*. Proceedings of the First International Symposium on Carbonatites, 297-302.
- Arabas, W.**, 1971, *Geological and geophysical studies of the Atacama fault zone in northern Chile*, Ph. D. Thesis, Calif. Inst. Technol., Pasadena.
- Bailey Sw.**, 1991, *Structures and composition of other trioctahedral 1:1 phyllosilicates*, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas), Reviews in mineralogy Vol. 19, Mineralogical Society of America, 179 – 181.
- Bailey, S. W.**, 1988, *X-Ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine; and chlorite*, Clays and clay, Vol. 36, No. 3, 193-213.
- Bailey, S. W.**, and Brown, B. E., 1962, *Chorite polytypism: I. Regular and semi-random one-layer structures*, American Mineral 47, 819-850.
- Beck, M. E.**, Burmester, R. F., Engebretson, D. F., Schoonover, R., 1981, *Northward translation of Mesozoic batholiths, western North America: Paleomagnetic evidence and tectonic significance*. Geofísica International 20, 143-162
- Banerjee, Subir K.**, 2006, *Environmental magnetism of nanophase iron minerals: Testing the biomineralization pathway*, Physics of the earth and planetary interiors, 1-12.
- Battaglia, S.**, 1999, *Applying- X-Ray Geothermometer diffraction to a chlorite*, Clays and clay Minerals, Vol. 47, 54-63.
- Betzhold, J.**, 1981, *Estudio geológico del Cuerpo Oeste de baja ley, Yacimiento El Romeral*, IV Región, Memoria de título, Universidad de Chile, Depto. Geol., Santiago.
- Bhattacharyya, D. P.**, 1983, *Origin of berthierine in ironstones*, Clays and clay Minerals, Vol. 31, No. 3, 173-182.
- Blazek, A.**, 1982, *Thermal analysis*, Van Nostrand Reinhold Company London, 181-183.
- Bookstrom, A.**, 1995, *Magmatic features of iron ores of the Kiruna type in Chile : ore textures and magnetite geochemistry- a discussion*, Economic geology, Vol. 90 (2), 469 – 473.
- Bookstrom, A.**, 1977, *The magnetite deposits of El Romeral, Chile*, Economic Geology, Vol. 72, 1101 – 1130.
- Brandao, A. G.**, Sant' Agostino L. M., Bonás, T. B., 2004, *Technological Characterization of Carbonatic Raw Material Manufacture from Cajati (SP)*, Applied Mineralogy, Pecchio et al., (eds) 2004 ICAM-BR, Sao Paulo, ISBN 85-98656-02-X, 977-981.
- Brindley, G. W.**, 1982, *Chemical compositions of berthierine-a review*, Clays and clay Minerals, Vol. 30, No. 2, 151-155.

**Brindley, G. W.**, 1961, *Kaolin, serpentine, and Kindred minerals*. The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (G. Brown, editor). Mineralogical Society, London, 51-131.

**Brindley, G. W.**, and Youell, R. F., 1953, *Ferrous chamosite and ferric chamosite*, Mineralog. Mag., Vol. 30, No. 220, 57-70.

**Brindley, G. W.**, 1951, *The crystal structures of some chamosite minerals*; Mineral. Mag., Vol. 29, 502-525.

**Broman, C.**, Nyström, J. O., Henríquez, F., Elfman, M., 1999, *Fluid inclusions in magnetite-apatite ore from a cooling magmatic system at El Iaco, Chile*, GFF 121, 253-267.

**Brown, B. E.**, and Bailey, S. W., 1962, *Chlorite polytypism, Pt. I. Regular and semi-random one-layer structures*: Am. Mineralogist, v. 47, no. 7-8, 819-850.

**Butler, R.**, 1998, *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes*, Edición electrónica, Departamento de Geociencias de la Universidad de Arizona, EEUU.

**Campa, M. F.**, Coney, P. J., 1983. Tectonostratigraphic terranes and mineral resource distribution in Mexico. Canadian Journal of Earth Sciences 20, 1040-1051.

Carrasco, P., 1980, *Geología de El Romeral*, Informe inédito CMP.

**Carroll, D.**, 1970, *Clay Minerals: A Guide to their X-ray identification*, The Geological Society of America, Special paper 126.

**Consejo de Recursos Minerales**, 1995, *Monografía Geológica-Minera del Estado de Michoacán*, Editada por el Consejo de Recursos Minerales, Publicación M-15e, 118-121.

**Consejo de Recursos Minerales**, 1994, *Monografía Geológica-Minera del Estado de Colima*, Editada por el Consejo de Recursos Minerales, Publicación M-11e, 49-57.

**Consortio Minero Benito Juárez**, Peña Colorada, Rivas-Sánchez, M. L., 1988, *Estudio de Caracterización del depósito de Peña Colorada*. Informe No. 90, Comisión de Fomento Minero (CFM), Centro Experimental México (CEM). Informe inédito.

**Consortio Minero Benito Juárez, Peña Colorada**, Rivas-Sánchez, M. L., 1991, *Estudio de Caracterización química y mineralógica del depósito de Peña Colorada*. Informe No. 14, CFM-CEM. Informe inédito.

**Consortio Minero Benito Juárez, Peña Colorada**, Rivas-Sánchez, M. L., 1991, *Estudio de mineralogía aplicada a proceso metalúrgico del depósito de Peña Colorada*. Informe No. 26, CFM-CEM. Informe inédito.

**Consortio Minero Benito Juárez, Peña Colorada**, Rivas-Sánchez, M. L., 1991, *Estudio de Caracterización química y mineralógica del depósito de Peña Colorada*. Informe No. 14, CFM-CEM. Informe inédito.

**Consortio Minero Benito Juárez, Peña Colorada**, Rivas-Sánchez, 1999, *Estudio de Caracterización del depósito de Peña Colorada*. Consejo de Recursos Minerales (CRM), Centro Experimental Tecamachalco. Informe inédito.

**Coombs, D. S.**, Zhao G. and Peacor, D. R., 2000, *Manganoan berthierine, Meyers Pass, new Zealand: occurrence in the prehnite-pumpellyite facies*, Mineralogical Magazine, December 2000, Vol. 64(6), 1037-1046.

**Corona-Esquivel**, Rodolfo, 2004, *Modelo magmático del yacimiento de hierro Peña Colorada, Colima, y su relación con la exploración de otros yacimientos de hierro en México*, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 113.

**Crerar D.**, Wood S., Brantley, 1985, *Chemical controls on of ore-forming minerals in hydrothermal solution*, The Mineralogist, Vol. 23, 333 – 352.

**Curtis, C. D.**, Hughes, C. R., Whiteman, J. A. and Whittle, C. K., 1985, *Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin*, Mineralogical magazine, June 1985, Vol. 49, 375-386.

**Curtis C. D.** and Spears D. A., 1968, *The formation of sedimentary Iron Minerals*, Economic Geology, 1968, 257-270.

**Damyranov, Z. and Vassileva, M.**, 2001, *Authigenic phyllosilicates in the middle Triassic Kremikovtsi sedimentary exhalative siderite iron formation, Western Balkan, Bulgaria*, Clays and Clay Minerals, Vol 49, No. 6, 559-585.

**Day, R., Fuller, M. y Schmidt, V.**, 1977, *Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence*, Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 13, 260-266.

**Dearing, J. A.**, Dann, R. J. L., Hay, K., Lees, J. A., Loveland, P. J., Maher, B. A. and O'Grady, 1996, *Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials*, RAS, GJI 124, 228-240.

**Dediós, P.**, 1967, *Cuadrangulo Vicuña, provincial de Coquimbo*, Inst. Invest. Geol., Carta Geológica Chile. No. 16.

**Deer, W. A.**, Howie, R. A. y Zussman, J., 1992, *An introduction to the rock-forming minerals*, Edit. LONGMAN SCIENTIFIC & TECHNICAL, 532-558.

**Del Mar Abad-Ortega**, M. y Nieto, F., 1995, *Extensión and closure of the compositional gap between Mn and Mg rich chlorites toward Fe-rich compositions*, European Journal of Mineralogy 7, no. 2, 363-367.

**Dingle, R. V., and Simpson, E. S. W.**, 1976, *The Walvis Ridge: a review*, in Drake, C. L., ed., *Geodynamics: Progress and Prospects: Washington*, American Geophys. Union, 160-176.

**Dobbs, M.**, 1978, *Distribución de vanadio y titanio en el Cuerpo Principal de la Mina el Romeral*, Universidad de Chile, Depto. Geol., Santiago. 86 p.

**Dobbs, M., y Henríquez, F.,** 1988. *Geología, petrografía y alteración del yacimiento de hierro Ojos de Agua, III Región.* Congreso Geológico Chileno, 5th. Santiago, V. 3, p. G71-G81.

**Dunlop, David J.,** 2002, *Theory and application of the Day plot ( $M_{rs}/M_s$  versus  $H_{cr}/H_c$ ) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils,* Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. B3, EPM 5-1 a EPM 5-15.

**Dunlop, D. J., and Ö. Özdemir,** 1990, *Alternating field stability of high-temperature viscous remanent magnetization,* Phys. Earth Planet Inter., 65, 188-196.

**Espinoza Herrera L,** 1996, *Geología del Cuerpo Cerro Principal distrito Ferrífero El Romeral,* Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Geología, 95 p.

**Espinoza, S.,** 1984, *Dos perfiles por la Franja Mileonítica de Atacama-Coquimbo y su alcance sobre la metalogénesis del hierro,* Universidad de Chile, Departamento de Geología Comunicaciones, No. 39, 75-80.

**Espinoza, S.,** 1979, *Una hipótesis sobre la metalogénesis de la franja Ferrífera Chilena,* Congreso Geológico Chileno No. 2, Actas Vol. 2, C1-C21.

**Frietsch Rudyard,** 1978, *On the magmatic origin of iron ores of the Kiruna type,* Economic Geology, Vol. 73, p.p. 478-485.

**Frutos, J.,** 1990, *The Andes Cordillera: A synthesis of the geologic evolution: in Fontboté, L., Amstrutz, G. C., Cardozo, M., Cedillo, E., Frutos, J., (eds.), Stratabound ore deposits in the Andes,* Springer-Verlag. Berlín, 3-35.

**Frutos, J., Oyarzún, J.,** 1974, *Tectonic and geochemical evidence concerning the genesis of El Laco magnetite lava flow deposits, Chile,* Economic Geology 70, 988-990.

**Gaspar, J. C. And Wyllie, P. J.,** 1983, *Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil.* American Mineralogist, 68, 195-213.

**Gaspar, J. C. And Wyllie, P. J.,** 1983, *Ilmenite (high Mg, Mn, Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil.* American Mineralogist, Vol. 68, 960-971.

**Gee, S. H. Hong, Y. K., Erickson, D. W., Park, M. H., and Sur, J. C.,** 2003, *Synthesis and aging effect of spherical magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles for biosensor applications,* Journal of Applied Physics, volume 93, no. 10.

**German, C. R., and Von Damm, K. L.** 2004, *Hydrothermal Processes,* treatise on Geochemistry, Volume 6, The Oceans and Marine Geochemistry.

**González, A. J. L. y Vélez L. J.,** 1981, *Exploración por mineral de fierro en el proyecto Peña Colorada, Colima.* Informe Final. Tomo I. CRM.

**González Reyna, G.,** 1952, *Los recursos minerales de la zona de influencia del río Tepalcatepec.* Informe inédito.

- Goya, G. F.**, Berquó, T. S., and Fonseca, F. C., 2003, *Static and dynamic properties of spherical magnetite nanoparticles*, Journal of Applied Physics, Vo. 94, No. 5, 3520-3528.
- Hayes, J. B.**, 1970, *Polytypism of chorite in sedimentary rocks*, Clays and clay Minerals, 18, 285-306.
- Heinrich, E. W.**, 1965, *Microscopic identification of minerals*, McGraw-Hill book company.
- Henríquez, F., and Nyström, J. O.**, 1998, *Magnetite bombs at El Laco volcano, Chile*, GFF 120, 269-271.
- Henríquez, F.**, Dobbs, F., Espinoza, S., Nyström, J., Travisany, V., Vivillo, W., 1994, *Origin of Chilean magnetite-apatite ore deposits*, VII Congreso Geológico Chileno, Actas I, 822-824.
- Henríquez, F., and Martin, R. F.**, 1978, *Crystal-Growth textures in magnetite flows and feeder dykes, El Laco, Chile*, Canadian Mineralogist, Vol. 16, 581-589.
- Hirt, A. M. y Gehring, A. U.**, 1991, *Thermal alteration of the magnetic mineralogy in ferruginous rocks*, Journal of Geophysical Research 96, no. B6, 9947-9953.
- Hochella M. F. Jr.**, 2002, *Nanoscience and technology: the next revolution in the earth sciences*, Earth and Planetary Science Letters 203, pp. 593-605.
- Holister, P., Weener, J. W., Román-Vas, C., Harper, T.**, 2003, *Nanoparticles*, Científica, Technology White Papers, no.3, 1-11.
- Hornibrook, E., and Longstaffe, F. J.**, 1996, *Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater formation, Alberta, Canada.*, Clays and clay Minerals, Vol. 44, No. 1, 1-21.
- Hower, J. and Mowatt, T. C.**, 1966, *The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites*. American Mineralogist, 51, 825-854.
- Hunt, C. P.**, Moskowitz, B. M., Banerjee S. K., 1995, *Magnetic Properties of rocks and minerals*, Rocks Physics and Phase Relations A. Handbook of Physical Constants, AGU Reference Shelf 3.
- Iijima, A. y Matsumoto, R.**, 1982, *Berthierine and chamosite in coal measures of Japan*, Clay and clay Minerals 30, no. 4, 264-274.
- Jorge-Rivas, O.**, 2006, *Análisis de magnetismo de rocas en paleosuelos pleistocénicos de origen volcánico y eólico, como una herramienta alterna en la interpretación paleoambiental*, Tesis del Posgrado en Ciencias de la Tierra del Instituto de Geofísica, para obtener el grado de maestro en Ciencias. Trabajo inédito.
- Karing, D. E.**, Cardwell, R. K., Moore, G. F., 1978, *Late Cenozoic subduction and continental- margin truncation along the northern Middle America Trench*. Geological Society of America Bulletin, 89, 265-276.
- Kirnarskii, I. M.**, 1997, *Carbonatitas*, Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada, Edicions de la Universitat de Barcelona, 65-77.

- Kimberley M. M.**, 1989, *Exhalative origins of iron formations*, Ore Geology Reviews, 5, 13-145.
- Kodama H., Foscolos A. E.**, 1981, *Ocurrente of berthierine in Canadian Artic desert soils*, Canadian Mineralogist, Vol. 19, 279-283.
- Kogarko, L. N.**, 1975, *Physico-chemical formation conditions of agpaitic nepheline syenites and associated deposits*, Tesis doctoral, GEOKHL, 56
- Lancelot, J. R., Allégre, C. J.**, 1974, *Origin of carbonatitic magma in the light of the Pb-U-Th isotope system*, Earth Plan. Sci. Letters 22,3; 233-238
- Lanuza, C. J. y Colín, T. O.**, 1987, *Avance en la exploración de fierro en Peña Colorada*. Memorias, XVII AIMMGE Convención Nacional, Trabajos Técnicos I: Geología, 168-195.
- Lindgreen, H., Drits, V. A., Sakharov, B. A., Jakobsen, H. J., Salyn, A. L., Dainyak, L. G and H. Krøyer**, 2002, *The structure and diagenetic transformation of illite-smectite and chlorite-smectite from North Sea Cretaceous-Tertiary chalk*, Clay Minerals, No. 37, 429-450.
- Llaumet, C.**, 1977. *Evaluación geológica des depósito ferrífero El Romeral*, LV región, Chile, Inédito CMP.
- Lorca, G.**, 1990, *Caracterización geoquímica y cristalográfica de las piritas de los yacimientos de hierro El Algarrobo y el Romeral*, Universidad de Chile, Depto. Geol., Santiago.
- Lowrie, W.**, 1990, *Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties*, Geophysical Research Letters, Vol. 17, NO. 2, 159-162.
- Mackenzie, F. T., Holland, H. D. and Turekian, K. K.**, 2004, *Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*, Treatise on geochemistry Vol.7, Elsevier Pergamon.
- Makoto, A., Fleet, M. E. and Barnett, R. L.**, 1985, *Titanian berthierine: A Ti-rich serpentine-group mineral from the Picton Ultramafic Dyke, Ontario*, Canadian Mineralogist, Vol. 23, 213-220.
- Mapes Vazquez, E.**, 1956, *Generalidades sobre los yacimientos ferríferos de Aquila, Michoacán*, Consejo de Recursos Minerales, Informe inédito.
- McDowell, S. D. and Elders, W. A.**, 1980, *Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore I, Salton Sea geothermal field, California, USA.*, Contributions to Mineralogy and Petrology, 74, 293-310.
- McEnroe Suzanne**, Harrison R. J., Jackson M. J., Hirt A. M., Robinson P., Langenhorst F., Heidelberg F., Kasama T., Putnis A., Brown I., Schindler-Golla, 2005, *Lamellar magnetism: Effects of interface versus exchange interactions of nanoscale exsolutions in the ilmenite-hematite system*, Journal of Physics: Conference series 17, 154-167.



**McEnroe, S. A.**, Harrison R. J., Robinson P. and Langenhorst, 2002, *Nanoescale haematite-ilmenite lamellae in massive ilmenite rock: an example of "lamellar magnetism" with implications for planetary magnetic anomalies*, Geophys. J. Int. 151, 890-912.

**Melcher, G. C.**, 1954, *Nota sobre los distrito Alcalino de Jacupiranga, Sao Paulo*, Div. Geol. Min., 84.

**Melgarejo, J. C.**, 1997, *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada*, Biblioteca de la Universitat de barcelona, Ediciones Universitat de Barcelona, 348-349.

**Montesinos, P.**, 1983, *Petrologie des roches intrusives associees au gisement de fer El Algarrobo (Chili)*: No publicado, Tesis Doctoral, Universite de Paris.Sud.

**Morris R. V.**, Klingelhöfer G., Bernhardt B., Schröder C., Rodionov D.S., Souza jr. P. A., Yen A., Gellert R., Evlanov E. N., Foh J., Kankeleit E., Gütlich P., Ming D. W., Renz F., Wdowiak T., Squyres S. W., Arvidson R. E., 2004, *Mineralogy at Gusev Crater from the Mössbauer spectrometer on the Spirit Rover*, Science Vol. 305, 833-836.

**Moscoso, R.**, Nasi, C. Salinas, P., 1982, *Hoja Vallenar y parte norte de la serena, regiones de Atacama y Coquimbo*, Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, No. 55.

**Moyano, V.**, 1992, *Geología y geoquímica de las rocas andesíticas y brechas asociadas del Cordón de la Liga, Distrito Minero El Romeral, IV Región*, Informe de avance del Taller de titulo 1, Universidad de Chile, Depto. Geol., Santiago.

**Muxworthy, A. R.**, 1999, *Low-temperature susceptibility and hysteresis of magnetite*, Earth and Planetary Science Letters 169, 51-58.

**Nyström, J. O. and Henríquez, F.**, 1994, *Magmatic features of iron ores of the Kiruna type in Chile and Sweden: Ore textures and magnetite geochemistry*, Economic Geology, Vol. 89, 820-839.

**Naslund, H. Richard, Henríquez Fernando, Nystrom Jan Olov, Vivallo Waldo, and Dobbs F. Michael**, 2002, *Magmatic iron ores and associated relationships : examples from the Chilean high Andes and Cordillera, in porter, T. M. (ed) hidrotermal iron oxide copper-gold & related deposit: A global perspective, Vo. 2*; PGC Publishing, Adelaide, 207-226.

**Naslund, H. R.**, Dobbs, F. M., Henríquez, F. J., Nyström, J. O., 1997. *Irrefutable evidence for the eruption of iron-oxide magmas at El laco volcano, Chile*, EOS. Transactions of the American Geophysical Union, 78, S333.

**Oreskes, N.**, 1999, *Evidence for formation of magnetite by hydrothermal processes at El Laco, Chile, Part I: Field relations and alteration assemblages*, Annual Meeting, New Orleans, Andes to the Amazon, Part. II, session 165.

**Oreskes, N.**, Rhodes, A. L., Sheets, S. A., Espinoza, S., 1995, *Evidence for formation of magnetite by hydrothermal processes at El Laco, Chile, Part I: Field relations and alteration assemblages*, Geological Society of America, Abstracts with Program 27, A467.

**Oreskes, N.**, Rhodes, A. L., Rainville, K., Sheets, S. A., Espinoza, S., Zentilli, M., 1994, *Origins of magnetite deposits at El Laco, Chile: new evidence from field studies, fluid inclusions, stable isotopes, and fission track analysis*, Geological Society of America, Abstracts with Program 26, A379.

**Oyarzúm, J.**, and Frutos, J., 1984, *Tectonic and petrological frame of the Cretaceous iron deposits of north Chile*, Mining Geology, V. 34, 21-31.

**Park, C. F. Jr.**, 1961, *A magnetite "flow" in northern Chile*, Economic Geology 56, 431-441.

**Pichon, R.**, 1981, *Contribution a l'étude de la ceinture du fer du Chili. Les gisements de Bandurrias (Prov, D' Atacama) et Los Colorados Norte*. No publicado tesis doctoral. Université de Paris-Sud, p. 326.

**Pineda, R. A.**, López, M. H., Peña y B. A., 1969, *Estudio Geológico-Magnetométrico de los Yacimientos Ferríferos de Peña Colorada, Municipio de Minatitlán, Colima*, Consejo de Recursos Naturales No Renovables, Boletín 77.

**Pirajno, F.**, 1981, *Hydrothermal mineral deposit, Principles and fundamental concepts for the exploration geologist*, Springer Verlag Berlin Heidelberg.

**Ramos-Molina, M. A.**, 2007, *Reconocimiento de la empresa Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada a Ma. de la Luz Rivas Sánchez*, Anexo tesis doctoral: "Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de fierro en América Latina): efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas", Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica, UNAM.

**Ramos-Molina, M. A.**, 2000, *Proyecto construcción y operación de depósitos para residuos mineros (Presas de Jales) en México, Aspectos Químicos y Metalúrgicos*, Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A. C., CMBJ Peña Colorada, S. A. de C. V. Manzanillo, Col.

**Rivas-Sánchez, M. L.**, Alva-Valdivia, L. M., Arenas-Alatorre, J., Urrutia-Fucugauchi, J., Ruíz-Sandoval, M. and Ramos-Molina, M. A., 2006, *Berthierine and chamosite hidrotermal: genetic guides in the Peña Colorada magnetite-bearing ore deposit, México*, Earth Planets Space, Special Publication 58, 1389-1400.

**Rivas-Sánchez, M. L.**, 2002, *Propiedades Magnéticas, Mineralógica y fisicoquímica del mineral "normal" y el mineral "amorfo" en el depósito de fierro de Peña Colorada*, Estudio de tesis para defender el grado de Maestría en Ciencias (Geología), en la Universidad Nacional Autónoma de México, dentro del programa de posgrado de Ciencias de la Tierra del Instituto de Geofísica. Trabajo inédito.

**Retallack, G.**, 1986, *Reappraisal of a 2200 Ma-old paleosol near Waterval Onder, South Africa*. Precambrian Research 32, no. 2-3, 195-232.

**Rhodes, A. L.**, Oreskes, N., 1999, *Oxygen isotope composition of magnetite deposits at El Laco, Chile, Evidence of formation from isotopically heavy fluids: in Skinner, B. J. (ed.), Geology and ore deposits of the Central Andes*, Society of Economic Geologists Special Publication 7, Littleton, Co., 333-351.

**Rhodes, A. L.**, Oreskes, N., Sheets, S. A., 1999, *Geology and rare earth element geochemistry of magnetite deposits at El Laco, Chile; in Skinner, B. J., (ed.), Geology and ore deposits of the Central Andes*, Society of Economic Geologists Special Publication 7, Littleton, Co., 299-332.

**Rhodes, A. L.**, Oreskes, N., Sheets, S. A., 1997, *Recognition of a peleo-hydrothermal system responsible for magnetite formation at El Laco, Chile*, EOS Transactions of the American Geophysical Union 78, F748.

**Rhodes, A. L.**, 1996, *Geology and geochemistry of the El Laco magnetite deposits, Chile*, Ph. D. thesis, Dartmouth College, Hanover, 198 p.

**Rhodes, A. L. and Oreskes, N.**, 1996, *Magnetite deposits at El Laco, Chile: a transition between magmatic and ephithermal processes of all hydrothermal?*, Geological Society of America, Abstracts with Program 28, A335.

**Rhodes, A. L. and Oreskes, N.**, 1995, *Magnetite deposition at El Laco, Chile: Implications for Fe-oxide formation in magnetic-hydrothermal systems: in Clark, A. H., (ed.), Giant ore deposits II: Controls on the scale of orogenic magmatic-hydrothermal mineralization*, Proceedings of the Second Giant Ore Deposits Workshop, Kingston, Ontario, 582-622.

**Rhodes, A. L., Oreskes, N.**, 1995, *Evidence for formation of magnetite by metasomatic alteration of host rock andesite, El Laco, Chile, Part. II; Rare earth (REE) trace element, and oxygen isotope data*, Geological Society of America, Abstracts with Program 27, A467.

**Roden, M. F.**, Frey, F. A., and Clague, D. A., 1984, *Geochemistry of tholeiitic and alkalic lavas from the Koolau Range, Oahu, Hawaii: implication for Hawaiian volcanism: Earth Planet, Sci. Letters*, v. 69, 141-158.

**Roden, M. F.**, Rama Murthy, V., and Gaspar J. C., 1985, *Sr and Nd isotopic composition of the Jacupiranga carbonatite*, Journal of Geology, Vol. 93, 212-220.

**Rodriguez, A. F. R.**, Oliveira, A. C., Morais, P. C., Rabelo, D. and Lima, E. C. D., 2003, *Study of magmatic susceptibility of magnetite nanoparticles*, Journal of Applied Physics, volume 93, no. 10.

**Romo, C.**, 1981. *Geología y evaluación geológica de reservas del cuerpo de hierro Cerro Norte, Minas El Romeral*. IV región. Universidad de Chile, Depto. Geol., Santiago, 122.

**Ruiz, C.**, Aguirre, L. Corvalán, J. Klohn, C., Klohn, E. y Levi, B. 1965, *Geología y Yacimientos Metalíferos de Chile*, I. I. G., Santiago de Chile.

**Sbovoda, J.**, 1987, *Magnetic methods for the treatment of minerals*, Developments in Mineral Processing, 8, Edit. ELSEVIER.

**Schaaf, P.**, Moran-Zenteno, D., Hernandez-Bernal, M., Solis\_pichardo, G., Tolson, G., and Köhler, H., 1995, *Paleogene continental margin truncation in southwestern Mexico: Geochronological evidence: Tectonics*, V. 14, 1339-1350.

**Segerstrom, K.**, 1960. *Cuadrángulo Quebrada Paipote, provincia de Atacama. Inst. Invest. Geol. Carta Geológica, Chile, No. 3 p. 35.*

**Segerstrom, K.**, 1960. *Cuadrángulo Lampos, provincia de Atacama. Inst. Invest. Geol. Carta Geol., Chile, No. 4 p. 41.*

**Sheets, S. A.**, Oreskes, N., Rhodes, A. L., Bodnar, R. J. Szabo, C., 1997, *Fluid inclusion evidence for hydrothermal origin for magnetite-apatite mineralization at El Laco, Chile*, Geological Society of America, Abstracts with Program 29, A50.

**Shukowsky, W.**, Mantovani M. S. M., Bonás, T. B., 2003, *Gravity prospecting for carbonatite at the Jacupiranga Alkaline Complex, Brazil*, 8<sup>th</sup> International Congress of the Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro. Brazil, 14-18 September 2003.

**Sillitoe, R. H. and Burrows, D. R.**, 2002, *New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit northern Chile*, Economic Geology Vol. 97, 1101-1109.

**Slack, J. F.**, Wel-The, J., Peacor, D. R. and Okita, P. M., 1992, *Hydrothermal and metamorphic berthierine from the Kidd Creek volcanogenic massive sulfide deposit, Timmins, Ontario*, Canadian Mineralogist, Vol. 30, 1127-1142.

**Takeshi Kasama**, McEnroe Suzanne A., Noriaki Ozaki, Toshihiro Kogure and Anfrew Putnis, 2004, *Effects of nanoscale exsolution in hematite-ilmenite on the acquisition of stable natural remanent magnetization*, Earth and Planetary Science Letters 224, p. 461 – 475.

**Takeshi K.**, Gollaa-Schindler U. and Putnis A., 2003, *High-resolution and energy filtered TEM of the interface between hematite and ilmenite exsolution lamellae: Relevance to the origin of lamellar magnetism*, American Mineralogist, Vol. 88, 1190-1196.

**Thomas, H.**, 1967. *Geología de la hoja Ovalie, provincia de Coquimbo. Inst. Inv. Geológicas Chile, Boletín No. 23.*

**Tornos**, 1997, *Procesos de alteración y relleno hidrotermal sobre rocas silicoalumínicas*, Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada, Universidad de Barcelona, 249-271.

**Toth, T. A. and Fritz, S. J.**, 1997, *An Fe-berthierine from a Cretaceous laterite: Part I. Characterization*, Clays and clay Minerals, Vol. 45, No. 4, 564-579.

**Travisany V.**, Henríquez F. and Nyström J. O., 1995, *Magnetite lava flows in the Pleito-Melón District of the Chilean iron belt*, Economic Geology, Vol. 90, 438-444.

**Tritlla, J.**, Camprubi, A., Centeno-García, E., Corona-Esquivel, R., Iriondo A., Sánchez-Martínez, S., Gasca-Durán, A., Cienfuegos-Alvarado, E., y Morales-Puente, P., *Estructura y edad del depósito de hierro de Peña Colorada (Colima), un posible equivalente*

fenozoico de los depósitos tipo IOCG: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 20, no. 3, 182-201.

**Turges and Bailey**, 1988, *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, Reviews in Mineralogy, Volume 19, Mineralogical Society of America.

**Turner and Verhoogen**, 1960, *Petrología Ígnea y Metamórfica*, Editorial Omega, S. A.

**Ulloa, G.**, 1979, *Geología del yacimiento ferrífero El Romeral y distribución de azufre y fósforo dentro del cuerpo denominado Cerro Principal*, Memoria para optar al título de Geólogo, Universidad de Chile, Departamento de Geología.

**Urrutia-Fucugauchi, J.**, 1983. *On the tectonic evolution of Mexico: paleomagnetic constraints*, In: Van der Voo, R., Scotese, C. R., Bonhommet, N. (Eds). *Plate Reconstruction from Paleomagnetism*. American Geophysical Union, Geodynamic Series 12, American Geophysical Union, 29-47.

**Velde, Edmond, J. M.**, Grant, B., Measures, C. I., Walden, B., and Weiss, R. F., 1985, *Chemistry of submarine hydrothermal solution at 21° N, East Pacific Rise*, Geochim. Cosmochim. Acta 49, 2197-2220.

**Vivallo, W.**, Henríquez, F., Espinoza, S., 1993, *Hidroterma alteration and related mineralization at El Iaco mining district, northern Chile, Low-temperature metamorphism, processes, products and economic significance*, Symposium, IGCP Project 294, Santiago Chile, 142-146.

**Vivallo, W.**, Henríquez, F., Espinoza, S., 1994, *Oxygen and sulfur isotopes in hydrothermally altered rocks and gypsum deposits at El Iaco mining district, northern Chile*, Revista Geológica de Chile 21, 197-212.

**White, S. H.**, Huggett, J. M. and Shaw, H. F., 1985, *Electron-optical studies of phyllosilicate intergrowths in sedimentary and metamorphic rocks*, Mineralogical Magazine, June 1985, Vol. 49, 413-423.

**Wiewiora, A.**, Wilamowski, A., Bozena, L., Kuzniarski, M. and Grabska, D., 1998, *Chamosite from oolitic ironstones: The necessity of a combined XRD-EDX approach*, The Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, 1547-1557.

**Wybrecht, E.**, Duplay, J., Piqué, A. and Weber, F., 1985, *Mineralogical and chemical evolution of whit micas and chlorites, from diagenesis to low-grade metamorphism; data from various size fractions of greywackes (Middle Cambrian, Morocco)*, Mineralogical Magazine, June 1985, Vol. 49, 401-411.

**Xu, H. and Veblen, D. R.**, 1996, *Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series*, Contrib. Mineral Petrology 124: (3-4) aug., 291-301.

**Yoshida, K.**, 1998, *Formation of placations in the Miocene bivalve Mytilus (Plicatomytilus) Ksakurai as a consequence of architectural constraint*, Paleontological Research 2, no. 4, 224-238.

**Zee C.**, Darry R. R., Rancourt D. G., Slomp C. P., 2003, *Nanogoethite in the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments*, *Geology*, v. 31 no. 11, 993-996.

**Zentilli, M.**, 1974, *Geological evolution and metallogenetic in the andes of northern Chile between 26° AND 29° South*, No publicado, Ontario, Queen's University.

**Zürcher, L.**, 1994, *Paragenesis, elemental distribution and stable isotopes at the Peña Colorada Iron Skarn, Colima, México*, In partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, University of Arizona, inédita.

**Zürcher, L.**, Ruiz, J. y Barton, M., 2001, *Paragenesis, elemental distribution and stable isotopes at the Peña Colorada Iron Skarn, Colima, México*, *Economic Geology*, v. 96, 535-557.