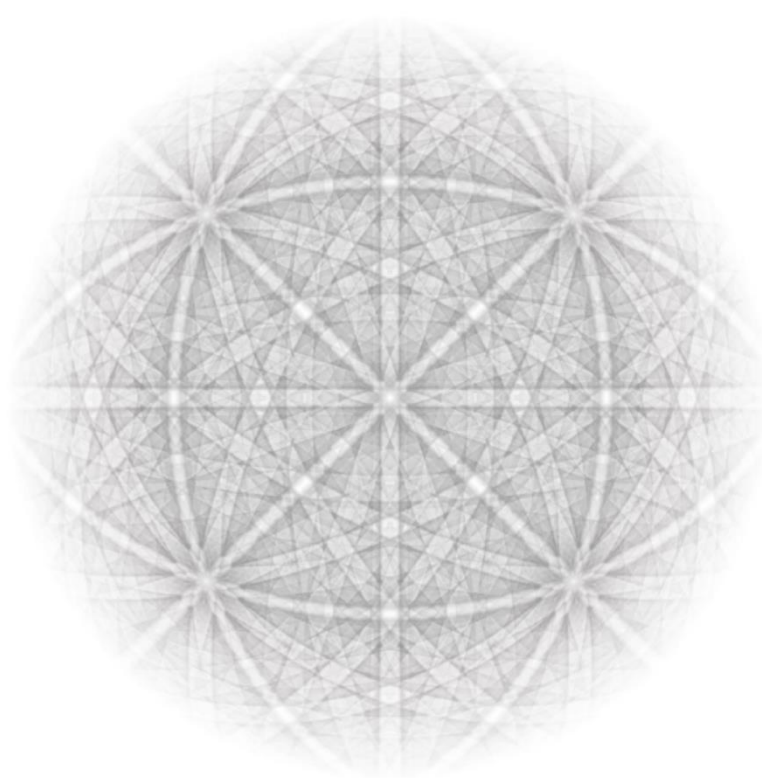


Departamento de Ciencias de La Tierra
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

**Caracterización cristalográfica mediante EBSD de
minerales presentes en skarns magnésicos de la Cordillera
Bética Occidental (Málaga) y de yacimientos tipo IOA de la
Cordillera Andina (Chile)**

Samuel Noval Ruiz



Trabajo de Fin de Máster dirigido por:
Dra. Isabel Fanlo González (unizar)
Dr. José María González Jiménez (ugr)

Máster en Geología: Técnicas y Aplicaciones
Curso: 2019 - 2020

ÍNDICE

<u>RESUMEN Y ABSTRACT</u>	1
<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	2
<u>1. 1. Tipologías de yacimientos magmático- hidrotermales de Fe</u>	2
<i>1. 1. 1. Yacimientos tipo skarn</i>	2
1. 1. 1. 1. Terminología y desarrollo histórico	2
1. 1. 1. 2. Genesis y evolución	4
1. 1. 1. 3. Paragénesis	5
<i>1. 1. 2. Yacimientos de magnetita – apatito (IOA)</i>	6
1. 1. 2. 1. Terminología y desarrollo histórico	6
1. 1. 2. 2. Hipótesis genéticas	7
1. 1. 2. 3. Alteración hidrotermal	8
<u>1. 2. Estudios microtexturales en yac. magmático- hidrotermales de Fe</u>	10
<i>1. 2. 1. Terminología y desarrollo histórico</i>	10
<i>1. 2. 2. Ejemplos de estudios en yacimientos de Fe</i>	10
<u>1. 3. Objetivos del Trabajo de Fin de Máster</u>	12
<u>2. METODOLOGÍA</u>	13
<u>2. 1. Recopilación bibliográfica</u>	13
<u>2. 2. Adquisición de muestras</u>	13
<u>2. 3. Trabajo de laboratorio</u>	13
<i>2. 3. 1. Microscopía óptica</i>	14
<i>2. 3. 2. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)</i>	14
<i>2. 3. 3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)</i>	15
2. 3. 3. 1. Desarrollo de la técnica	16
2. 3. 3. 2. Principio físico	17
2. 3. 3. 3. Interpretación digital	18
2. 3. 3. 4. Mapas de EBSD	20
2. 3. 3. 5. Condiciones para este trabajo	24
<u>2. 4. Trabajo de gabinete</u>	25

<u>3. CONTEXTO GEOLÓGICO</u>	25
<u>3. 1. Skarns de Ronda</u>	25
<u>3. 2. IOA de Chile</u>	28
<u>4. RESULTADOS</u>	30
<u>4. 1. Petrografía de magnetita y magnesioferrita</u>	30
<u>4. 1. 1. Yacimiento de “El Robledal”</u>	30
<u>4. 1. 2. Yacimiento de “San Manuel”</u>	32
<u>4. 1. 3. Yacimiento de “El Laco”</u>	32
<u>4. 1. 4. Yacimiento de “Los Colorados”</u>	33
<u>4. 2. EBSD de magnetita y magnesioferrita</u>	34
<u>4. 2. 1. Yacimiento de “El Robledal”</u>	35
<u>4. 2. 2. Yacimiento de “San Manuel”</u>	38
<u>4. 2. 3. Yacimiento de “El Laco”</u>	40
<u>4. 2. 4. Yacimiento de “Los Colorados”</u>	42
<u>5. DISCUSIÓN</u>	43
<u>5. 1. Yacimiento de “El Robledal”</u>	43
<u>5. 2. Yacimiento de “San Manuel”</u>	44
<u>5. 3. Yacimiento de “El Laco”</u>	45
<u>5. 4. Yacimiento de “Los Colorados”</u>	46
<u>6. CONCLUSIONES</u>	47
<u>7. AGRADECIMIENTOS</u>	48
<u>8. BIBLIOGRAFÍA</u>	48

RESUMEN

Los datos texturales obtenidos mediante microscopía óptica, FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) y EBSD (*Electron Back – Scattering Diffraction*) en cristales de magnesioferrita y magnetita de los yacimientos tipo *skarn* de “El Robledal” y “San Manuel”, y del tipo IOA de “El Laco” y “Los Colorados” han servido para diferenciar entre algunos de los procesos genéticos que formaron y/o modificaron cada depósito. Así, en “El Robledal” se ha caracterizado una deformación de tipo dúctil en los cristales de magnesioferrita mediante la formación de diferentes dominios de orientación cristalográfica, junto con el reemplazamiento de éstas por magnetita mediante procesos tipo CDR (*Coupled Dissolution – Reprecipitation*). En “San Manuel” se han identificado también procesos tipo CDR, implicados en la sustitución de magnesioferrita por magnetita, al que se le suma un proceso posterior de recristalización tipo GBMR (*Grain Boundary Migration Recrystallization*). La mineralización de magnetita de “El Laco” muestra características morfológicas y cristalográficas puramente magmáticas, mientras que la de “Los Colorados” no ha mostrado características microtexturales que permitan corroborar alguna de las hipótesis de formación.

ABSTRACT

The textural data obtained by optic microscopy, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) and EBSD (Electron Back – Scattering Diffraction) in magnesioferrite and magnetite crystals from “El Robledal” and “San Manuel” skarn deposits, and “El Laco” and “Los Colorados” IOA deposits helped to differentiate between some of the genetic processes that formed and/or modified each deposit. Thus, the magnesioferrite crystal from “El Robledal” are characterized by a ductile deformation led to produced different crystallographic orientation domains along with the replacement of magnesioferrite by magnetite by CDR (Coupled Dissolution – Reprecipitation) processes. In “San Manuel” these CDR processes of magnesioferrite replacement have also been identified; in addition, the crystals have suffered a subsequent recrystallization process GBMR (Grain Boundary Migration Recrystallization) type. The magnetite mineralization from “El Laco” shows purely magmatic morphological and crystallographic characteristics, while the “Los Colorados” mineralization have not microstructural characteristics that allows us to corroborate some of the genetic hypothesis.

1. INTRODUCCIÓN

1. 1. Tipologías de yacimientos magmático- hidrotermales de Fe

Los yacimientos magmático- hidrotermales de Fe agrupan tres tipologías: *skarns*, yacimientos de óxidos de hierro, cobre y oro (IOCG: *iron oxide copper and gold*) y yacimientos de magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) – apatito [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl/F/OH})$] (IOA: *iron oxide - apatite*).

Este trabajo tiene como objetivo intentar caracterizar mediante EBSD algunos de los procesos que originaron parte de las microtexturas observadas en las magnesioferritas y magnetitas, tanto de *skarns* magnésicos de la Serranía de Ronda, como en los yacimientos tipo IOA de la Cordillera de la Costa chilena.

1. 1. 1. Yacimientos tipo “skarn”

1. 1. 1. 1. Terminología y desarrollo histórico

La palabra *skarn* se originó en la terminología minera sueca para referirse a la ganga calcosilicatada de grano grueso asociada a menas de hierro (Geijer y Magnusson, 1952).

Este término se adoptó en la segunda mitad del siglo XIX, por autores como Cotta (1864), en la literatura científica para referirse a los yacimientos compuestos por rocas calcosilicatadas. Durante los primeros años, el término *skarn* estaba estrechamente relacionado con una génesis de rocas metamórficas regionales o de contacto compuestas por silicatos de Fe, Ca y Mg junto con mineralizaciones de Fe, Cu, Au, Mo, W, Zn desarrolladas por metasomatismo (Meinert, 1992).

El uso generalizado de este modelo genético creó problemas y confusión con gran número de depósitos, por lo que autores más modernos aceptaron la propuesta de Einaudi *et al.* (1981) para usar el término *skarn* libre de implicaciones genéticas, definiéndose tan sólo por el contenido mineral de los yacimientos.

La gran variedad de rocas que se forman en estos yacimientos ha llevado a generar una terminología propia que hace referencia a los siguientes aspectos petrológicos:

- Protolito de las rocas: esta clasificación se suele usar en los *skarns sensu stricto* para diferenciar el conjunto de rocas que constituyen el protolito sedimentario o *exoskarn* del encajante ígneo o *endoskarn* (Meinert, 1992).

- Fase del proceso metamórfico: a medida que el proceso metamórfico avanza aumentando la temperatura, se genera el conjunto de rocas conocido como *skarn* progrado. Al relajarse el estímulo que produce el proceso metamórfico, la temperatura disminuye y los minerales se readaptan para formar el *skarn* retrógrado o halo de alteración retrógrado (Meinert, 1992).
- Suma de proceso metamórfico y litología: los *hornfels* o corneanas son rocas formadas mediante metamorfismo isoquímico de finas capas de lutitas intercalas en unidades carbonatadas.

Otro conjunto de rocas muy citado en la bibliografía son los *skarnoides*, los cuales son rocas calcosilicatadas formadas por un proceso intermedio entre el metamorfismo isoquímico que genera los *hornfels* (Meinert, 1992, 2020).

- Elemento predominante en la ganga: los *skarns* suelen precisarse con el elemento más abundante en los minerales calcosilicatados de la ganga (Meinert, 1992), p. ej. *skarn* magnésico, *skarn* cálcico.

Los yacimientos tipo *skarn* generalmente se clasifican según cual sea su metal de interés económico más abundante, siendo las clases principales: Fe, W, Cu, Zn – Pb y Sn (Zharikov, 1970; Burt, 1977; Einaudi *et al.*, 1981; Einaudi y Burt, 1982). Esta forma de catalogar los *skarns* continuó precisándose con el paso del tiempo, en los últimos años se ha añadido el Au a la lista de los metales de interés económico que permiten subdividir estos depósitos (Meinert, 2020).

Esta clasificación no es indicativa de la naturaleza del protolito sedimentario, pudiendo encontrarse *skarns* de Fe con un *exoskarn* cálcico o magnésico. En cambio, las rocas ígneas a las que la clase está asociada no suelen presentar variaciones reseñables. La composición de las rocas varía entre gabros y sienitas para los *skarns* de Fe, entre cuarzo dioritas y cuarzo monzonitas para los de W, entre granodiorita y cuarzo monzonita para los de Cu y granito para el caso de los de Sn. Los *skarn* de Zn – Pb no suelen desarrollarse asociados a rocas ígneas, aunque hay casos en los que estos yacimientos están asociados a rocas ígneas ácidas (Einaudi *et al.*, 1981; Einaudi y Burt, 1982).

1. 1. 1. 2. Génesis y evolución

Aunque la formación de un yacimiento tipo *skarn* está íntimamente relacionada con procesos metasomáticos, las primeras etapas de desarrollo están ligadas a un proceso metamórfico producido por un aumento de presión, temperatura, aumento del tamaño de grano de algunas fases (difusión de la escala de grano) y flujo. Este aumento de temperatura no solo obedece a un proceso intrusivo de rocas ígneas, si no que puede verse producido por un proceso de enterramiento profundo (Meinert, 2020).

En primera instancia, el aumento de temperatura produce el metamorfismo isoquímico de la secuencia original (Fig. 1A), lo que transforma las litologías originales en sus equivalentes metamórficos (Fig. 1B). Esta primera etapa se puede traducir en un cambio textural de la roca sin la necesidad de formar nuevas fases minerales.

En el caso de que una roca carbonatada se encuentre en contacto con una pizarra, puede producirse un proceso denominado bimetasomatismo (Zaraskiy *et al.*, 1987). El bimetasomatismo genera un doble flujo químico en el que la caliza cede Ca a la pizarra y ésta Na, K, Mg, Fe, Al y Si a la caliza. Esto resulta en bandas monominerálicas de fases calcosilicatadas como wollastonita (Wo), granate (Grt) y piroxeno (Px) cuyo conjunto es denominado *skarn* de reacción (Fig. 1C) (Meinert, 2020).

El proceso se vuelve más complejo cuando los fluidos comienzan a ascender por la secuencia de rocas. Este ascenso puede verse aumentado por la presencia de una falla o los contactos entre estratos.

Los fluidos movilizan cationes como el Ca^{2+} de las litologías carbonatadas hacia las silicatadas produciendo fases calcosilicatadas en todos los puntos por donde haya podido circular el fluido (Fig. 1D). Estas fases conforman las rocas conocidas como *skarnoides* en la literatura rusa (Korzhinskii, 1946; Zharikov, 1970).

Todas las reacciones descritas hasta este punto se pueden generar a partir de metamorfismo regional, sin la presencia de una intrusión de rocas ígneas. En los *skarns* la presencia de plutones no sólo produce el clásico halo de metamorfismo de contacto, además pueden generar un *skarn* puramente metasomático mediante la liberación de fluidos hidrotermales. Este *skarn* es capaz de sobrescribir las alteraciones producidas por los procesos anteriores (Fig. 1E) (Meinert, 2020).

El aumento de temperatura puede cesar en cualquiera de los puntos anteriores, en este caso, los minerales que se hayan adaptado a las altas temperaturas (superiores a 1200°C según Wallmach y Hatton (1989)) se alterarán mediante metamorfismo retrógrado formando el *skarn* retrógrado (Meinert, 1992) (Fig. 1F).

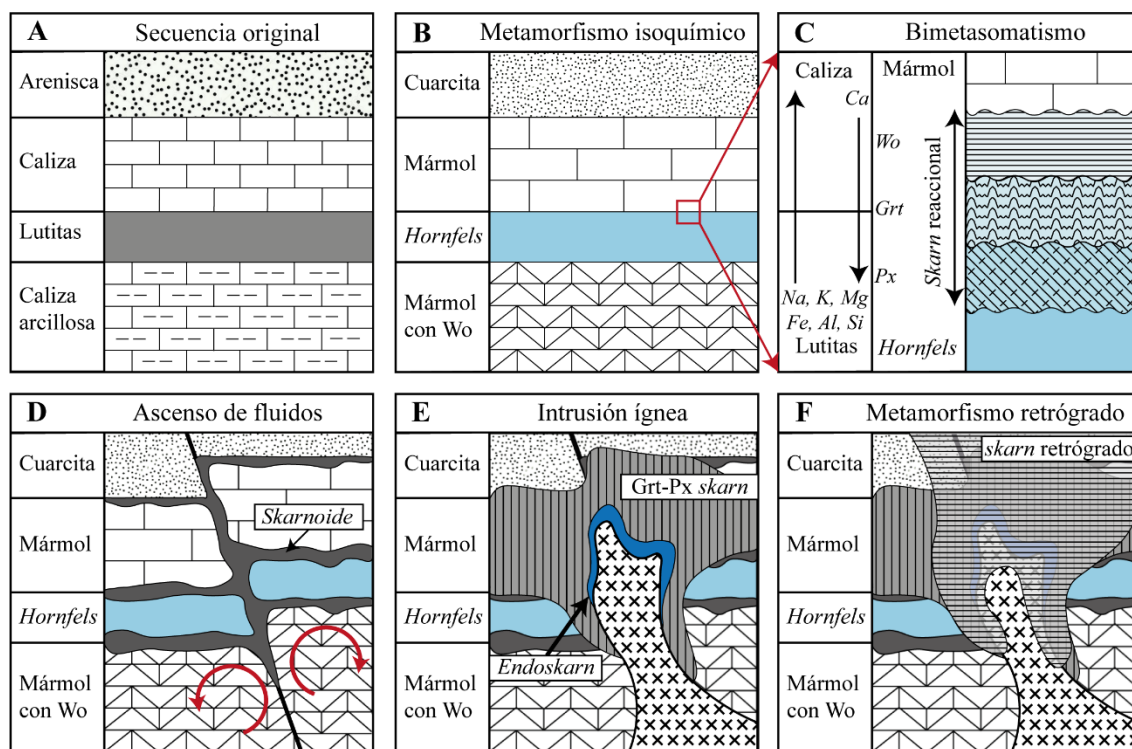


Figura 1. Etapas de formación de un skarn. A) Secuencia sedimentaria original. B) El metamorfismo isoquímico recrystaliza las rocas originales para transformarlas en sus equivalentes metamórficos. C) El bimetasomatismo genera un doble gradiente de cationes que producen las rocas bandeadas del skarn de reacción a escala local. D) Los skarnoides se producen a partir del metamorfismo de litologías impuras a partir de pequeños movimientos de fluidos. E) Se produce el skarn de grano grueso por metasomatismo inducido por una intrusión de rocas ígneas. F) La disminución de la temperatura produce un halo de alteración por metamorfismo retrógrado. Modificado de Meinert (1992).

1. 1. 1. 3. Paragénesis

La mineralogía de una roca no es un argumento suficiente como para identificarla como parte de un *skarn*, pero no por esto es un dato irrelevante, ya que permite conocer datos como la génesis del yacimiento y su zonación (Meinert, 2020).

Las fases más utilizadas para arrojar luz sobre las características de un *skarn* son los grupos de los granates, piroxenos y anfíboles; debido a la gran variabilidad química que presentan junto a sus propiedades como geotermómetros y geobarómetros (Zharikov, 1970; Einaudi *et al.*, 1981; Meinert, 2020). Aunque hay yacimientos en los que estos minerales no se desarrollan, en estos casos es necesario recurrir a estudios más detallados que permitan conocer su zonación a través de las fases encontradas.

La mena de estos depósitos varía atendiendo a la clasificación expuesta anteriormente, siendo la fase principal, la magnetita, la scheelita [CaWO₄], la calcopirita (CuFeS₂), la esfalerita (ZnS) – galena (PbS), la molibdenita (MoS₂) y la casiterita (SnO₂) para los *skarns* de Fe, W, Cu, Zn – Pb, Mo, Sn respectivamente (Einaudi *et al.*, 1981; Einaudi y Burt, 1982). Estas fases pueden verse afectadas por la naturaleza del *exoskarn* pudiendo desarrollarse magnesioferrita (MgFe³⁺₂O₄) en vez de magnetita en un *skarn* de Fe con *exoskarn* magnésico.

1. 1. 2. Yacimientos tipo magnetita - apatito (IOA)

1. 1. 2. 1. Terminología y desarrollo histórico

Los yacimientos IOA, también denominados MtAp (magnetita – apatito) o tipo Kiruna por el distrito homónimo ubicado al norte de Suecia, comprende los depósitos de magnetita– apatito con posible presencia de mineralización de tierras raras (REE: *Rare Earth Elements*), bajos contenidos en Ti y V, y muy escasos en Cu y Au. Son el miembro deficiente en Cu de la tipología IOCG (Hitzman *et al.*, 1992; Williams *et al.*, 2005; Corriveau *et al.*, 2017). Los IOCG fueron definidos en 1975 como yacimientos estratégicos de Cu y Au con proporciones mayores al 20% de hematites (α -Fe₂O₃) en la brecha hidrotermal perteneciente al yacimiento “Olympic Dam” en el estado australiano de Australia Meridional (Roberts y Hudson, 1983).

Según Corriveau *et al.* (2017), los yacimientos IOA se diferencian en dos subtipos:

- IOA rico en apatito con posible presencia de (REE) con ejemplos como: “Kiirunavaara” (Suecia), “Bafq” (Irán), “El Laco” (Chile).
- IOA pobre en apatito y ricos en magnetita con ejemplos como el yacimiento de “Great Bear” (Canadá).

Otra clasificación muy usada es la creada por Groves *et al.* (2010) y refinada posteriormente por Chen (2013) y Barton (2014), en la que dividen estos depósitos en IO (*Iron Oxide*) de naturaleza magmática e IOCG de naturaleza magmática o magmática – hidrotermal. Añadiendo dos subtipos a esta última clase: el subclan magnetita y el subclan hematites. Estos autores se basaron tanto en la composición mineralógica de la mena, como en su origen (magmático o magmático- hidrotermal), halos de alteración hidrotermal, etc.

1. 1. 2. 2. Hipótesis genéticas

Actualmente, el origen de los yacimientos IOA es tema de debate en la literatura científica. En 1961, Park propuso un modelo genético magmático debido a la estrecha relación de la mineralización con las rocas félsicas de los primeros depósitos enmarcados bajo esta clasificación.

Barton y Johnson (1996), con el descubrimiento de nuevos yacimientos y reasignación de otros anteriores a la tipología IOA, desarrollaron un nuevo modelo genético hidrotermal basado en las texturas de reemplazamiento de las magnetitas, las inclusiones fluidas y las zonaciones metasomáticas de la mena.

Estudios recientes (Knipping *et al.*, 2015) sugieren un origen magmático- hidrotermal para interpretar la zonación de magnetitas de yacimientos como los del distrito del “Cinturón de Hierro Chileno”, al que pertenece “Los Colorados (Figs. 2A, B, C y D).

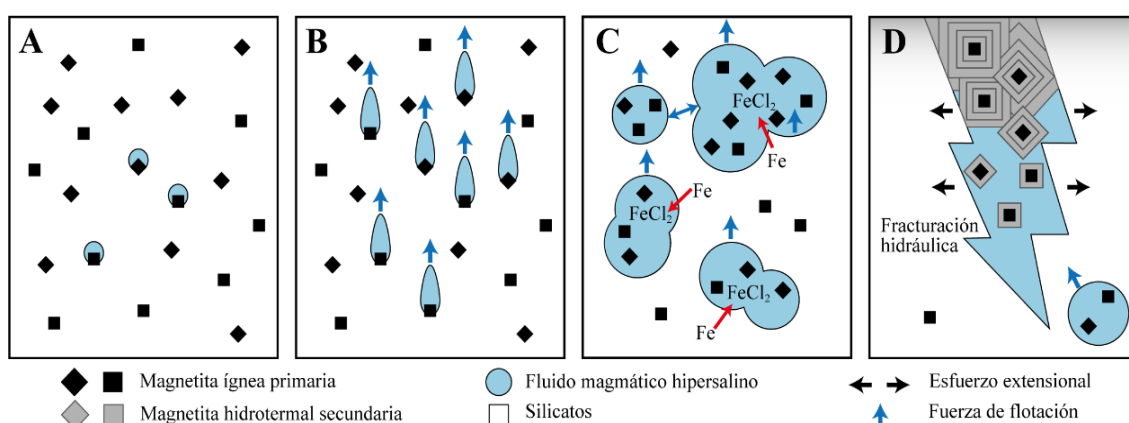


Figura 2. Modelo propuesto por Knipping *et al.* (2015) para la génesis de la magnetita de los IOA. A) nucleación de las burbujas en forma de microlitos a partir de fusión de silicato B) Ascenso de las burbujas con magnetitas debido a la flotación. C) Aumenta el ascenso, además de producirse el crecimiento, coalescencia y acumulación de la magnetita. Movilización del Fe a los fluidos hipersalinos. D) Formación de fracturas hidráulicas que permiten una segregación rápida del fluido rico en magnetita. Eventual crecimiento de magnetita hidrotermal. La profundidad disminuye desde las ilustraciones A a la D. Modificado de Knipping *et al.*, (2015).

Más recientemente, Tornos *et al.* (2020) propusieron un modelo genético puramente magmático, asociado con la génesis y evolución de magmas en ambientes de subducción oceánica, que permite explicar la zonación vertical presente en los IOA de la Cordillera de la Costa chilena. Esta zonación está constituida por magnetita masiva, la cual gradualmente se ve sustituida por pegmatitas de magnetita, apatito y actinolita [$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{4.5-2.5}\text{Fe}_{0.5-2.5})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$], finalizando en las zonas más superficiales con rocas compuestas principalmente por apatito y actinolita (Tornos *et al.*, 2017; 2020).

Este modelo explica la formación de estos yacimientos verticales de varios kilómetros de profundidad invocando la cristalización de magnetita a partir de magmas en espacios abiertos controlados estructuralmente, en este caso mediante el sistema de fallas de Atacama (SFA), de fundidos oxidados e hidratados ricos en hierro. Estos fundidos pueden provenir de la fusión parcial de la cuña mantélica, al interactuar ésta con los fluidos oxidados derivados de la deshidratación, tanto de los sedimentos y rocas alteradas, como de las serpentinitas de la placa subducida (Fig. 3) (Tornos *et al.*, 2020).

Los fluidos ricos en hierro son capaces de disolver muy poca agua, sin embargo, la cristalización de magnetita permite incrementar la presión del agua generando así las pegmatitas y los minerales hidratados como la actinolita, constituyentes de la zonación vertical. Además, este aumento de la presión de agua es el causante, en menor medida, de la alteración hidrotermal relacionada con la mineralización en *stockwork* y el magmatismo explosivo.

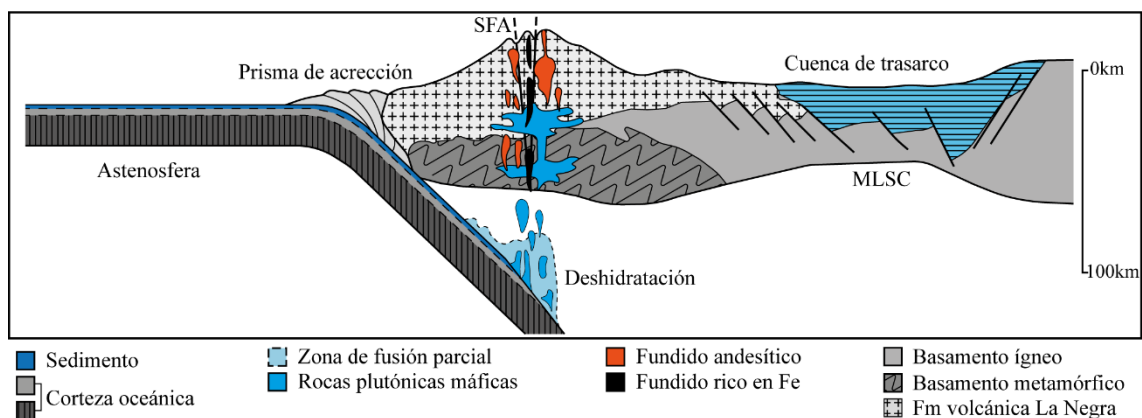


Figura 3. Esquema de formación de los IOA de la Cordillera de la Costa chilena. La deshidratación de los sedimentos marinos y rocas alteradas de la corteza oceánica subducida producen fluidos que promueven la fusión parcial de la cuña mantélica. Los magmas favorables a la formación de fundidos inmiscibles de Fe tienen un mayor aporte cortical. La morfología de estos cuerpos está controlada por el Sistema de Fallas de Atacama (SFA), formando cuerpos muy verticales. MLSC: manto litosférico sub - continental. Las profundidades son aproximadas. Modificado de Tornos *et al.* (2020).

1. 1. 2. 3. Alteración hidrotermal

Tanto los yacimientos tipo IOCG como el tipo IOA suelen presentar una alteración hidrotermal intensa que, en ocasiones, llega a oscurecer el origen magmático de estos últimos (Reich *et al.*, 2017). Barton (2014) diferenció los principales tipos de alteraciones presentes en los distintos ambientes de formación de los IOCG (Figs. 4A, B y C).

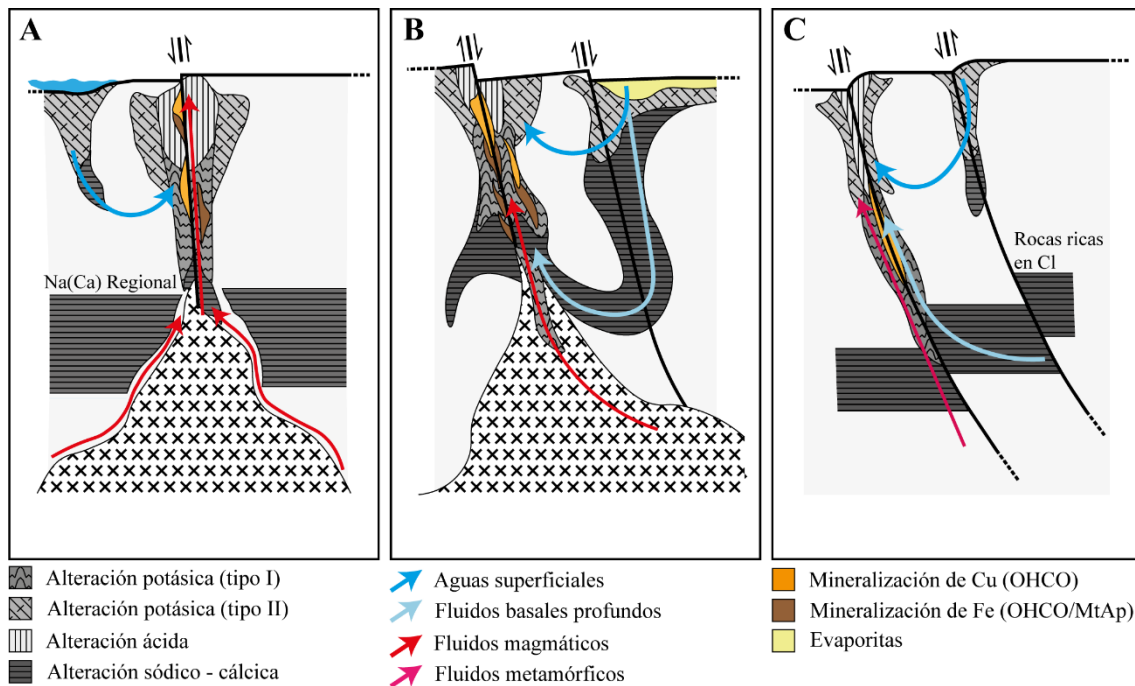


Figura 4. Distribución de las alteraciones en los IOCG/IOA. A) Alteración producida principalmente por los fluidos magmáticos. B) Alteración producida por los fluidos basales y superficiales con circulación inducida por el calor de un cuerpo plutónico. C) Alteración derivada del metamorfismo y de los fluidos basales y superficiales. Modificado de Barton, (2014).

- Alteración sódica – cálcica: se encuentra en profundidad y está definida por la sustitución del K por Na y Ca. La disminución del cuarzo por disolución es frecuente, lo que genera una movilización de la sílice enriqueciendo unas zonas en detrimento de otras.
- Alteración calco - silicatada: en el caso de que los plutones que generan estos yacimientos intruyan en rocas carbonatadas se puede generar la distintiva alteración compuesta por óxidos de hierro y silicatos de Ca y Mg (*skarns* de Fe).
- Alteración rica en potasio: se divide en dos tipos, la primera (tipo I), de mayor temperatura, se encuentra sobre la Na – Ca y está compuesta por feldespato potásico $[K(AlSi_3O_8)]$ y biotita $[K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ en asociación con abundante magnetita.
El segundo (tipo II), de menor temperatura y más superficial, suele tener una arquitectura estratoligada y está compuesto por feldespato potásico asociado con hematites.
- Alteración ácida o hidrolítica: se encuentra en las zonas más superficiales del yacimiento y se compone de sericita, clorita y óxidos de hierro, principalmente hematites, aunque también se puede observar magnetita.

Estas alteraciones también fueron observadas por Tornos *et al.* (2016) en parte de los IOA de la Cordillera de la Costa chilena, para los cuales propuso tres posibles reservorios de fluidos: (1) fluidos magmáticos-hidrotermales procedentes de la desgasificación durante la cristalización del magma; (2) fluidos basales de los salares próximos y (3) aguas meteóricas (Fig. 4B).

1. 2. Estudios microtexturales de yacimientos de Fe

1. 2. 1. Terminología y desarrollo histórico

En geología se define el estudio microtextural como el análisis de las características texturales o fábrica de una roca haciendo uso de microscopio óptico u otras técnicas de mayor aumento, como el microscopio electrónico de barrido (SEM: *Scanning Electron Microscope*). Las características descritas en este tipo de estudios se utilizan para reconocer las condiciones de formación de los granos minerales, petrogénesis, procesos de deformación y eventos de alteración (Vernon, 2018).

Durante la primera mitad del siglo XX, todos los trabajos centrados en el estudio microtextural se realizaban mediante observaciones en un microscopio óptico. Posteriormente, en la década de 1970, muchos autores comenzaron a utilizar el SEM en el estudio microtextural tanto de sedimentos, microfósiles, como de yacimientos minerales, entre otros campos de la geología (p. ej., Odom, 1976).

Posteriormente otras técnicas como la difracción de electrones por retrodispersión (EBSD por sus siglas en inglés *Electron Back – Scattering Diffraction*) se añadieron a estos trabajos para aumentar la precisión de sus resultados (p. ej., Herbst *et al.*, 1986).

1. 2. 2. Ejemplos de estudios en yacimientos de Fe

Los yacimientos de hierro en los que se han utilizado estos estudios son principalmente tres: (1) formaciones de hierros bandeados, o BIF (*Banded Iron Formations*), (2) *skarns* de hierro y (3) IOCG e IOA.

En el caso de los BIF, los estudios microtexturales han permitido relacionar las orientaciones cristalográficas de ciertas zonaciones químicas de las magnetitas con crecimientos epitaxiales inducidos por actividad biológica (Huberty *et al.*, 2012), entre otros avances.

Los *skarns* de hierro tienen varias líneas de investigación, una de las principales es el estudio de las foliaciones tectónicas para obtener información del proceso que dio lugar a estos depósitos. En los últimos años estos estudios se han acompañado de análisis químicos cuantitativos mediante microsonda electrónica (*Electron Probe Microanalyzer*, *EPMA*) o semicuantitativos con técnicas como la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF), más conocida como EDS por sus siglas en inglés (*Energy – Dispersive X – Ray Spectroscopy*) (Mahmoudi *et al.*, 2016).

Huang y Beaudoin (2019), estudiaron diferentes microtexturas presentes en las magnetitas de distintos IOCG e IOA para definir su origen hidrotermal o ígneo. Este análisis se realizó mediante microscopio óptico e imágenes de electrones retrodispersados (BSE: *Back - Scattered Electron*) apoyado con mapas elementales obtenidos con una sonda de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF). Las siguientes microtexturas no sólo fueron utilizadas para describir los procesos genéticos de las magnetitas de IOCG e IOA, sino que también fueron comparadas con datos de magnetitas de *skarns* de hierro y de pórfidos de cobre.

- Zonación oscilatoria: es la menos común de las cuatro texturas principales, siendo más frecuente en *skarns* de hierro (Shimazaki, 1998; Dare *et al.*, 2014). Se origina por cambios cíclicos en las condiciones externas, tales como cambios en la presión, temperatura o la composición del fluido (Dare *et al.*, 2015; Knipping *et al.*, 2015) (Fig. 5A).
- Disolución – reprecipitación acopladas (CDR: *coupled dissolution - reprecipitation*): esta textura de reequilibrio se define como una reacción de reemplazamiento que resulta en la formación de un nuevo mineral, o del mismo mineral con una composición distinta, pero conservando la estructura del mineral original (Putnis, 2002). Su interpretación es más compleja y puede atribuirse a la presencia de un fluido hidrotermal o al cambio en las condiciones del fluido o fundido original (Huang y Beaudoin, 2019) (Fig. 5B).
- Oxi – exsolución: esta textura, también de reequilibrio, genera ilmenitas (FeTiO_3) en el interior de las magnetitas. Suele producirse por difusión del Ti en estado sólido, en condiciones de alta temperatura y ausencia de fluidos (Frost y Lindsey, 1991; Putnis, 1992) (Fig. 5C).

- **Recristalización:** la recristalización en estado sólido es un proceso que hace crecer un nuevo grano mineral a partir de uno preexistente mediante un mecanismo de difusión de iones en estado sólido y controlado por cambios en la temperatura, presión o composición del sistema (Urai *et al.*, 1986). Produce cambios en la fábrica cristalina o en el tamaño de los cristales, con puntos triples, y sin cambios composicionales (Ciobanu y Cook, 2004) (Fig. 5D).

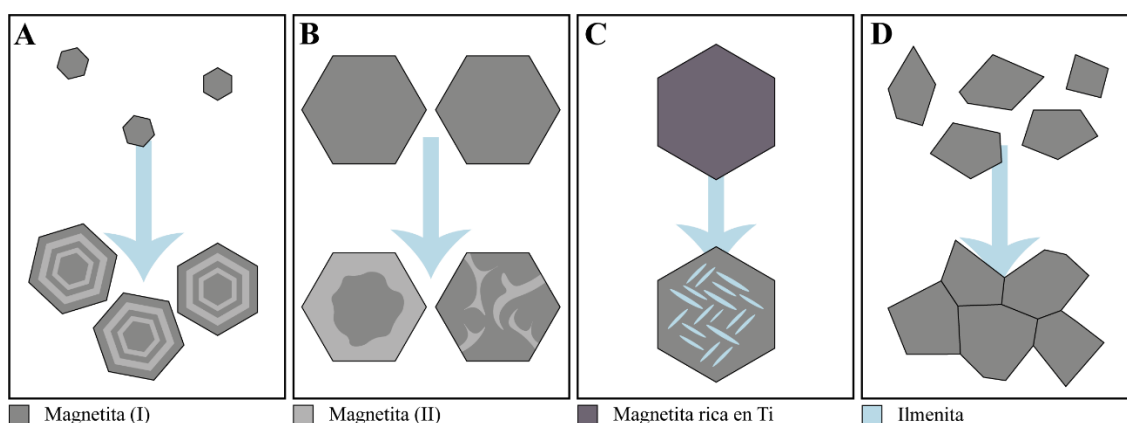


Figura 5. Microtexturas principales de las magnetitas en los yacimientos tipo skarn, IOCG e IOA. A) Zonación oscilatoria. Durante la cristalización de los granos de magnetita se producen cambios físico – químicos periódicos en las condiciones del sistema. B) CDR. Sustitución parcial o total de una magnetita primitiva manteniendo su morfología. Esta puede estar asociada a fracturaciones (derecha) e incluso afectar al grano primitivo desde el núcleo. C) oxo – exsolución. A partir de una magnetita rica en Ti se genera ilmenita normalmente en ausencia de fluidos y alta temperatura. D) Recristalización en estado sólido. Se generan puntos triples por recrecimiento de granos de, por ejemplo, magnetitas fracturadas.

1. 3. Objetivos del Trabajo de Fin de Máster

Este Trabajo de Fin de Máster tiene como objetivo realizar un estudio microtextural de minerales de hierro, principalmente magnetita y magnesioferrita, en yacimientos de Fe tipo *skarn* (“San Manuel” y “El Robledal” de la Serranía de Ronda, provincia de Málaga) y de tipo IOA en la Cordillera Andina (El Lago) y de la Cordillera de la Costa chilena (Los Colorados).

La selección de estos depósitos no es casual, ya que las magnetitas que se encuentran actualmente en estas dos tipologías se han formado por procesos diferentes y han experimentado procesos post - cristalización, lo que, en teoría, ha debido de dejar un registro diferenciable entre ambas. Las magnetitas presentes en los yacimientos tipo IOA se han interpretado como cristalizadas a partir de fundidos magmático, además de presentar una alteración hidrotermal posterior muy pervasiva. En cambio, las magnetitas de los yacimientos tipo *skarn* se formaron mediante cristalización a partir de fluidos hidrotermales con diferencias texturales en el *skarn* progrado y retrógrado

2. METODOLOGÍA

Para la elaboración de este estudio, se ha dividido el trabajo en cuatro etapas: (1) recopilación bibliográfica, (2) adquisición de muestras, (3) trabajo de laboratorio y (4) trabajo de gabinete.

2. 1. Recopilación bibliográfica

En la primera etapa se llevó a cabo una búsqueda exhaustiva de la información disponible sobre las áreas de estudio, técnicas como la EBSD y otra información complementaria sobre los aspectos tratados en este trabajo, fundamentalmente en publicaciones científicas, tesis doctorales, trabajos de fin de Máster y libros dedicados a estas materias.

2. 2. Adquisición de muestras

Las muestras estudiadas han sido cedidas por el Dr. Fernando Tornos (Instituto de Geociencias, CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y la Dra. Isabel Fanlo (Universidad de Zaragoza), quienes realizaron un muestreo sistemático durante varias campañas de campo desarrolladas en 2016 y 2019 en las dos zonas de estudio, cordilleras chilenas y Serranía de Ronda en la provincia de Málaga, respectivamente.

2. 3. Trabajo de laboratorio

Se han estudiado 17 láminas delgado pulidas, 15 provenientes de los *skarns* de Málaga y 2 de los IOA de las cordilleras chilenas. Las láminas de los yacimientos de la Serranía de Ronda abarcan tanto las zonas donde la mineralización de magnetitas adquiere un carácter más masivo, como las zonas con magnetita más diseminada en las peridotitas serpentinizadas en las que la deformación plástica es más patente. Las láminas de los yacimientos IOA de Chile fueron obtenidas de dos muestras de la mineralización masiva de magnetitas de ambos yacimientos.

Dichas láminas se elaboraron en el taller del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada y en el servicio de preparación de rocas y materiales duros de la Universidad de Zaragoza. Su estudio se realizó mediante diferentes técnicas de microscopía y analíticas, incluyendo microscopia óptica de luz transmitida y luz reflejada, FESEM y EBSD.

2. 3. 1. Microscopía óptica

Las 17 láminas delgado pulidas seleccionadas se han estudiado mediante microscopía de luz transmitida y reflejada con la finalidad de caracterizar petrográficamente las fases minerales presentes en las rocas objeto de estudio, así como sus relaciones texturales y diferentes grados de alteración y deformación a meso y microescala. En base a las observaciones realizadas las 17 láminas se dividieron en los siguientes grupos:

- Mineralización masiva de los IOA: este subgrupo compuesto por dos láminas, una de cada yacimiento chileno, diferenciado del resto por ser las láminas representativas de dichos depósitos.
- Mineralización con baja deformación en *skarns*: subgrupo compuesto por 7 láminas de ambos yacimientos y caracterizado por conservar parte de los puntos triples entre los granos de magnesioferrita.
- Mineralización altamente deformada en *skarns*: subgrupo compuesto por 8 láminas de El Robledal caracterizado por presentar cristales prismáticos de magnesioferrita, elongados y rotados por la deformación sufrida.

Las láminas fueron pulidas con lijas de agua hasta grano 2000 (5 μm) y, por último, con paños de diamante hasta 1 μm .

Para el estudio petrográfico se utilizó un microscopio óptico perteneciente al Área de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Zaragoza, modelo Olympus BX41, el cual lleva acoplada una cámara digital Olympus WZ7070 con la que fueron fotografiados mediante el *software* “Cam2Com” los minerales y texturas de interés para tener un registro detallado de las áreas seleccionadas para llevar a cabo análisis con otras técnicas y así orientar los estudios posteriores.

2. 3. 2. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

Una vez identificadas y localizadas las fases minerales de interés a partir del estudio petrográfico y marcadas con un rotulador permanente sobre las láminas delgado pulidas, se procedió a su caracterización morfológica y química semicuantitativa mediante microscopía electrónica de barrido.

Se seleccionaron cinco láminas delgado pulidas, las cuales fueron metalizadas con una fina capa de carbono para mejorar su conductividad, evacuando los electrones de la muestra, y obteniendo así mejores resultados. Para este proceso se utilizó la unidad de recubrimiento de alto vacío con pulverización catódica EM SCD500 con módulo CEA035 de evaporación de carbono de la marca Leica. Equipo propiedad del servicio de microscopía electrónica de materiales, parte del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

Haciendo uso de esta técnica se obtuvieron microfotografías de electrones retrodispersados de alta resolución de los granos seleccionados previamente. Por otro lado, se utilizó un detector EDS, el cual analiza la emisión de rayos X generados por la muestra tras su interacción con el haz de electrones. Los patrones obtenidos se comparan con estándares internos del *software* INCA (Energy Software de Oxford Instruments Analytical), con el fin de estimar las concentraciones de los elementos químicos presentes en cada fase analizada.

Estos análisis se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución por emisión de campo (FESEM: *Field Emission Scanning Electron Microscope*), modelo Carl Zeiss MERLIN que permite observaciones de hasta 0.8nm con voltajes de aceleración de entre 0.02 y 30 kV, perteneciente al mismo centro que la unidad de recubrimiento. Los mapas elementales generados para este estudio se realizaron a 15 kV con 5.5 mm de distancia de trabajo.

2. 3. 3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

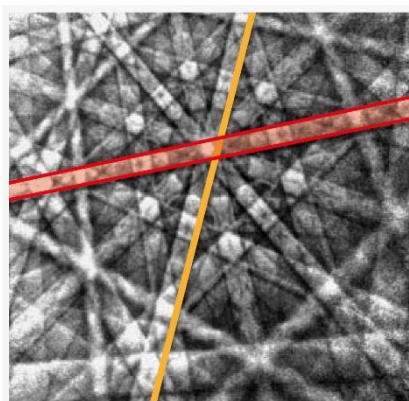


Figura 6. Patrón de Kikuchi de granos cristalinos de Cd. En amarillo, una línea de Kikuchi. En rojo, una banda de Kikuchi definida por dos líneas. Modificado de Schwarzer, (2008).

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD), también conocida como: *Electron Back – Scattering Patterns* (EBSP), *Electron Back – Scattering Kikuchi Patterns* (EBKP) o *Wide Angle Kikuchi Patterns* (WEKP) es una técnica desarrollada durante la segunda mitad del siglo pasado (Alam *et al.*, 1954; Dingley, 2000) utilizada en el estudio de los aspectos relacionados con la ordenación cristalográfica tanto de materiales monocristalinos como policristalinos.

El EBSD se basa en la interpretación de los patrones de difracción de electrones denominados líneas,

bandas o patrones de Kikuchi (Fig. 6) obtenidos en una sonda acoplada a un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés: *Transmission Electron Microscope*) o a un SEM. Estas imágenes están íntimamente relacionadas con la red cristalina del material en la región en la que ha incidido el haz de electrones (Mesa Grajales, 2010).

2. 3. 3. 1. Desarrollo de la técnica

Esta técnica comenzó a desarrollarse en la década de 1950 por Alam *et al.* (1954) tras descubrir una serie de patrones de difracción al analizar las superficies de exfoliación de cristales de halita (NaCl) mediante un TEM a 6 – 50 keV de energía para el haz de electrones. Los patrones obtenidos en este trabajo fueron nombrados por el equipo como: *Wide – Angle Back Scattering Diffraction*.

Las imágenes generadas por Alam *et al.* estaban íntimamente relacionadas con el estudio de difracción realizado por Nishikawa y Kikuchi (1928). Este trabajo precursor obtuvo los patrones al colocar una placa fotográfica a 6.4 cm de la muestra, la cual estaba precisamente colocada para que el haz de electrones de un TEM incidiese con un ángulo de 6° sobre ella.

Tras el lanzamiento de los primeros SEM comerciales en 1965, las publicaciones basadas en el desarrollo de esta técnica aumentaron (Zhou *et al.*, 2006). En 1973, Venables y Harland unificaron las distintas ramas de estudio del EBSD al confirmar que la teoría de los patrones *Wide – Angle Back Scattering Diffraction* era en realidad el mismo fenómeno físico descrito por Nishikawa y Kikuchi en 1928, además de normalizar el uso de esta técnica para algunos materiales.

La automatización del EBSD se produjo de manos de Dingley (1984) que desarrolló un algoritmo informático capaz de indexar automáticamente los patrones de Kikuchi. En 1989, Schmidt y Olesen desarrollaron otro sistema capaz de indexar fases de los siete sistemas cristalinos, en ese año Link Analytical (Actualmente Oxford Instruments) lanzó su primer producto basado en el *hardware* y *software* de Dingley (Maitland y Sitzman, 2006).

Tras años de desarrollo de la técnica se ha concluido que las condiciones óptimas para la mayoría de los casos comienzan puliendo las muestras con abrasivos convencionales además de un último pulido físico – químico con sílice coloidal (50 nm). Este tratamiento

se utiliza para mantener un relieve controlado en la lámina, dejando todas las superficies pulidas, aunque puede ocasionar problemas por su facilidad para combinarse con fases como la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ (Mesa Grajales, 2010).

Al tratamiento de la muestra se añade su colocación a un ángulo de 70° con respecto a la horizontal (20° de incidencia con el haz de electrones) con el fin de disminuir la fracción de electrones absorbidos, así como disminuir el recorrido de éstos a través de la lámina, facilitando así la difracción de electrones retrodispersados (Mesa Grajales, 2010).

Además, el microscopio electrónico normalmente se configura para trabajar en un rango energético de 20 a 30 keV y una intensidad de corriente de 1 a 50 nA (Zhou *et al.*, 2006).

2. 3. 3. 2. Principio físico

La difracción de electrones retrodispersados se origina a partir de la interacción de un haz de electrones de λ constante con los planos atómicos de una sustancia cristalina, favorecidos por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

En la que n es un número entero (\mathbb{Z}), λ es la longitud de onda de los electrones del haz y d_{hkl} es el espaciado del plano difractado. Para haces de electrones de 20 keV, en ángulo de Bragg (θ) toma valores entre 1 y 2° . Esta interacción origina dos conos de electrones retrodispersados cuya apertura angular equivale al ángulo doble de Bragg (2θ). Estos conos se proyectan hasta interceptar la pantalla de fósforo del detector, que transforma los electrones a fotones, y éstos al ser captados por un sensor de carga acoplada (CCD: *Charge – Coupled Device*), generan dos señales digitales equivalentes a dos segmentos hiperbólicos (Fig. 7). Estos segmentos constituyen las denominadas líneas de Kikuchi, las cuales delimitan las bandas que forman el patrón. La separación de cada par de líneas está relacionada con el espaciado del plano difractado mediante la siguiente expresión:

$$d_{hkl} = \frac{r\lambda}{d_b}$$

Donde d_b equivale a la distancia entre las líneas de una misma banda medida sobre el detector y r es la distancia que guarda la muestra con el mismo detector. A partir de estos datos se puede automatizar la obtención del espaciado del plano difractado (d_{hkl}) (Mesa Grajales, 2010).

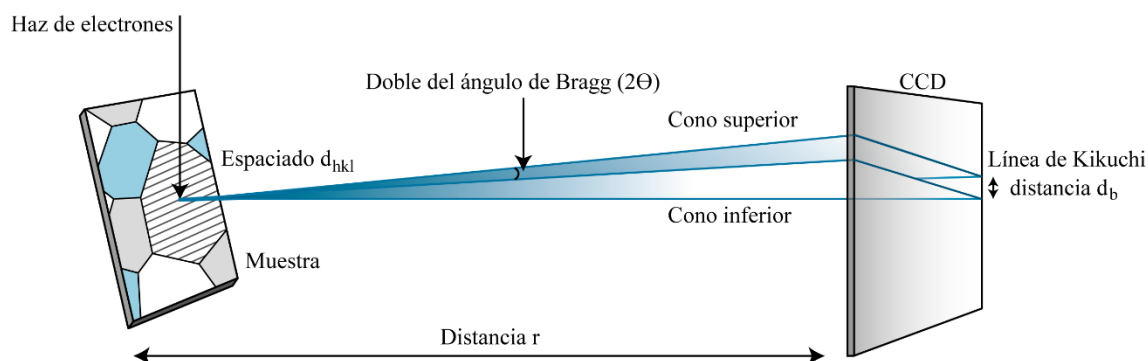


Figura 7. Representación de la difracción de electrones retrodispersados y su registro mediante un detector compuesto de una pantalla de fósforo y un sensor de carga acoplada (CCD). Basado en Schwarzer et al. 2009.

2. 3. 3. 3. Interpretación digital

El *software* que incorporan estos equipos posee como entrada (input) una matriz informática de orden $M \times N$ compuesta por las imágenes de los patrones de Kikuchi, siendo M y N el resultado de dividir la altura y la anchura del área de estudio por un parámetro llamado *step* (píxel / μm) (Fig. 8A).

El análisis automatizado de los patrones que componen la matriz $M \times N$ presentaba el problema de cómo transformar datos ráster (datos compuestos por una matriz de puntos), a datos vectoriales (datos compuestos por una lista de vectores). Para resolverlo, en 1962, Paul Hough, patentó la Transformada de Hough (Hough, 1962).

Para aplicar esta Transformada, es necesario reducir la información de la imagen aplicando un algoritmo detector de bordes. Este proceso recorre la imagen buscando cambios bruscos en el valor de luminosidad de los píxeles. Cuando encuentra un cambio mayor al umbral asignado, éste sustituye el píxel por uno blanco, generando así una imagen binaria en blanco o negro (en los procesos más sencillos de detección de bordes) (Fig. 8B).

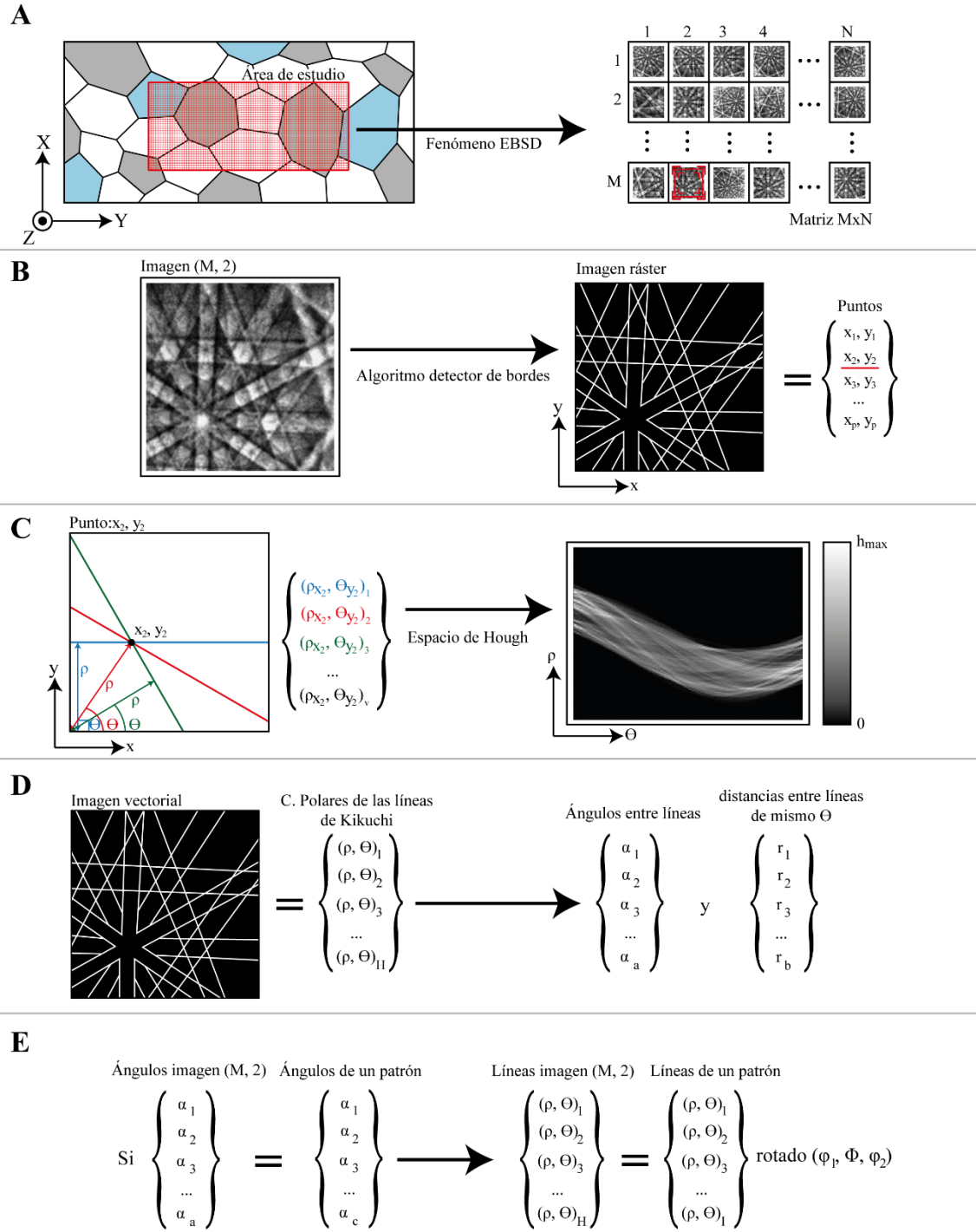


Figura 8. Interpretación digital de los datos obtenidos en la sonda EBSD. A) El software recibe una matriz de patrones de Kikuchi equivalente a la resolución del área de estudio. B) Cada imagen es tratada por un algoritmo detector de bordes para obtener los puntos (x, y) por donde pasan las líneas de Kikuchi. C) Se obtiene una lista de coordenadas polares para v líneas que pasen por un punto (x_p, y_p) . Estas coordenadas polares forman una curva sinusoidal que se cortará con la del resto de puntos. D) las coordenadas con mayor h se seleccionan para formar la imagen vectorial de la que se extraen los ángulos y las distancias entre las líneas de Kikuchi. E) Si los ángulos equivalen a los ángulos de un patrón, este se selecciona y con él se calcula la rotación del cristal $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$.

Para calcular los vectores que definen las líneas compuestas por los píxeles blancos del proceso anterior, se puede utilizar la expresión tradicional de la recta ($y = mx + n$), pero esto ocasionaría gran número de líneas falsas al tomar los píxeles que dibujan líneas distintas, además de quedar indefinida la pendiente para rectas verticales ($m_{xy} = y/0$). Debido a estos dos inconvenientes es necesario aplicar la Transformada de Hough, depurada en 1972 por Duda & Hart.

Este potente algoritmo matemático comienza tomando uno de los puntos blancos de la imagen y creando a partir de él n rectas expresadas en coordenadas polares (ρ, Θ). Cuanto mayor es n , mayor precisión tiene el algoritmo, pero más coste computacional presenta por píxel (Fig. 8C).

$$\rho = x \cdot \cos(\theta) + y \cdot \sin(\theta)$$

En esta ecuación, la recta está controlada por (x, y) , el punto obtenido del algoritmo detector de bordes, ρ que equivale a la distancia al origen y un ángulo $\Theta \in [0, \pi)$.

Se denomina espacio de Hough al espacio matemático (ρ, Θ) , en el que cada punto corresponde a una recta expresada en coordenadas polares. Al proyectar las n rectas obtenidas por cada píxel blanco, éstas generan líneas sinusoidales que intersectan entre ellas en las coordenadas polares que describen los bordes de la imagen original (Fig. 8C).

Para trazar la imagen vectorial (Fig. 8D), el *software* almacena un valor h para cada intersección, siendo éste equivalente al número de sinusoides que pasan por esa línea y desechando todos los que no llegan a cierto umbral.

Por último, este sistema es capaz de indicar la rotación de los ejes cristalográficos (a, b, c) de los cristales que han originado cada patrón de Kikuchi (MN) con respecto al espacio tridimensional de la lámina delgada (donde X es el eje paralelo al lado corto de la lámina, Y el eje paralelo al lado largo y Z la normal) usando para ello la notación de los ángulos de Euler (Fig. 8E) (Oxford Instruments Analytical, en línea).

2. 3. 3. 4. Mapas de EBSD

Como resultado del proceso informático anterior, el *software* utilizado en las sondas EBSD pueden dar como resultado los siguientes mapas:

Mapa de fases

Este primer mapa muestra, en una imagen mediante colores planos, cuáles han sido los patrones de Kikuchi que han sido indexados a cada una de las fases seleccionadas al comienzo de la toma de datos, o en su defecto, mediante la comparación con una base de datos (Fig. 9).

En el caso de que las fases tengan parámetros reticulares semejantes, este mapa podrá incurrir en errores de indexado y necesitará el apoyo de otras técnicas, como los mapas semicuantitativos elementales obtenidos con una sonda EDS que puede estar instalada en el mismo SEM (Oxford Instruments Analytical, en línea).

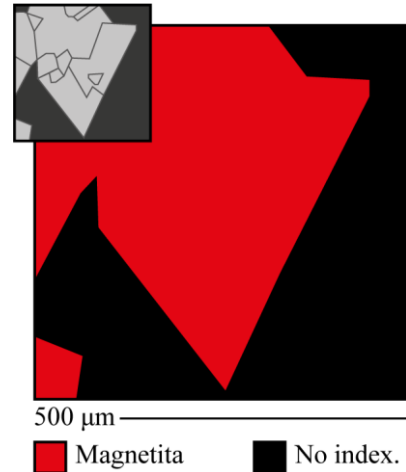


Figura 9. Ilustración de un posible mapa de fases de una zona con magnetita euهدral.

Mapa “Pattern Quality” (PQ)

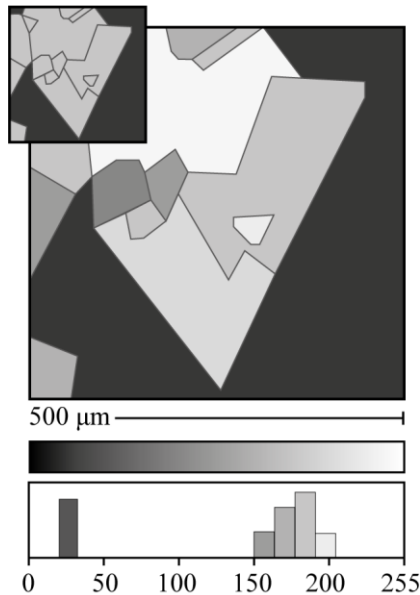


Figura 10. Ilustración del mapa PQ de una posible zona de magnetita euهدral. Histograma en escala binaria [0-255].

Los mapas monocromáticos PQ, también llamados mapas de calidad o de contraste cristalográfico, reflejan mediante una escala de color, generalmente grises, la definición de las bandas de Kikuchi de cada punto de análisis que constituye la matriz M x N. Estos suelen ir acompañados de un histograma que muestra el número de píxeles que toma cada intervalo de valores en el espacio de color de la imagen. El color de cada píxel se obtiene de la normalización a una escala centesimal (0 - 100), de 8 bits (0 – 255) ... del parámetro P de cada patrón de Kikuchi (MN)

$$P = \sum_{i=1-3} h_i / 3\sigma_k$$

Donde h_i es el valor máximo de intersecciones de la Transformada de Hough de la i -ésima banda de Kikuchi más intensa y σ_k es la desviación estándar de la Transformada para el patrón que las contiene.

El parámetro P que describe la definición de las bandas de Kikuchi, está controlado por muchos factores como la fase del grano cristalino, la preparación de la muestra o la presencia de defectos en la estructura cristalina (Oxford Instruments Analytical, en línea).

Mapa de ángulos de Euler

Los mapas de ángulos de Euler muestran mediante la media aritmética, tres de los ángulos de la matriz de Euler 3 x 3 (φ_1 , Φ , φ_2), representados por tres colores del espacio RGB (*red, green & blue*).

En cristalografía es común utilizar esta reducción de la matriz de Euler (φ_1 , Φ , φ_2) para agilizar los cálculos y descripciones. Siendo φ_1 los grados que ha rotado el cristal en el eje Z de la lámina, Φ una rotación consecutiva sobre el eje X y φ_2 una rotación superpuesta a las dos anteriores en el eje Z. (Fig. 11) (Oxford Instruments Analytical, en línea).

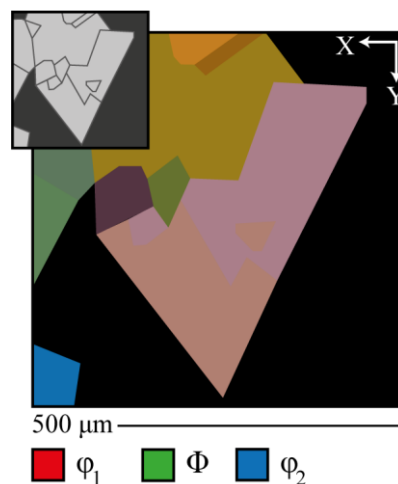


Figura 11. Ilustración de los ángulos de Euler (φ_1 , Φ , φ_2) de una posible zona de magnetita euahedral.

Mapa de orientaciones (IPF: Inverse Pole Figure) - X, - Y, - Z

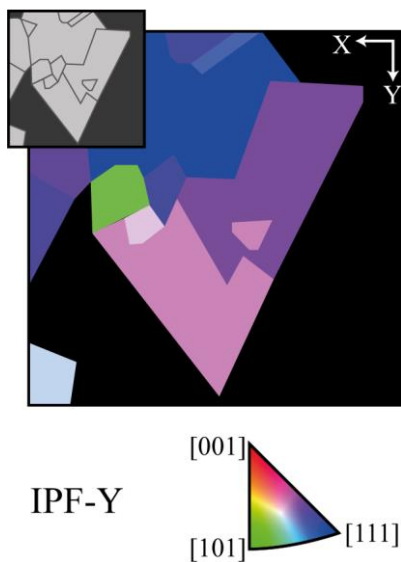


Figura 12. Ilustración del mapa de orientaciones para el eje Y (IPF-Y) de una posible zona de magnetita euahedral.

La representación mediante el mapa de ángulos de Euler tiene limitaciones, siendo la más importante la pérdida de los pequeños cambios en la orientación de la estructura cristalina al realizar la media ponderada.

Para solventar esta limitación normalmente se utilizan los mapas de orientación. Estos son ternas de mapas, uno por cada eje de la lámina delgada (X, Y, Z) en los que se representan mediante colores en el espacio RGB las direcciones cristalográficas de una región de simetría equivalente, en el caso de la figura 12, las direcciones [001], [101] y [111] de cristales de magnetita (Oxford Instruments Analytical, en línea).

Mapa de desviación angular media (MAD: Mean Angular Deviation)

Los mapas MAD representan el valor de la desviación angular media de las bandas de un patrón de Kikuchi mediante una escala de color monocromática. La desviación se calcula con respecto a la fase de las seleccionadas en la que haya sido indexado.

El parámetro MAD normalmente se refleja de forma complementaria en un histograma monocromático con la misma escala de color que la imagen, que muestra el número de píxeles que poseen cada intervalo de valores (Fig. 13). Al tratarse de una desviación angular, cuanto menor sea este parámetro, más fiables son los resultados de ese píxel para el resto de los mapas que genere el *software* (Oxford Instruments Analytical, en línea).

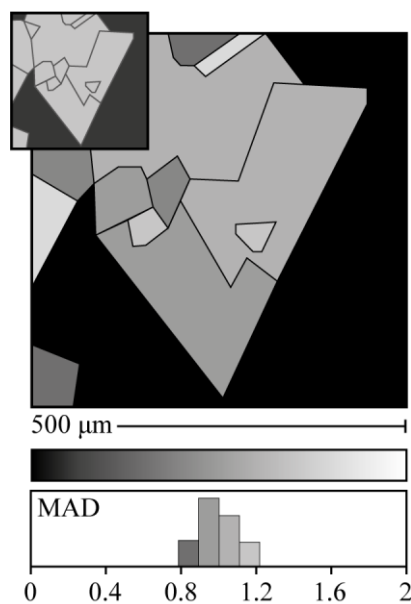


Figura 13. Ilustración del mapa MAD de una posible zona de magnetita euهدral.

Mapa de contactos de granos

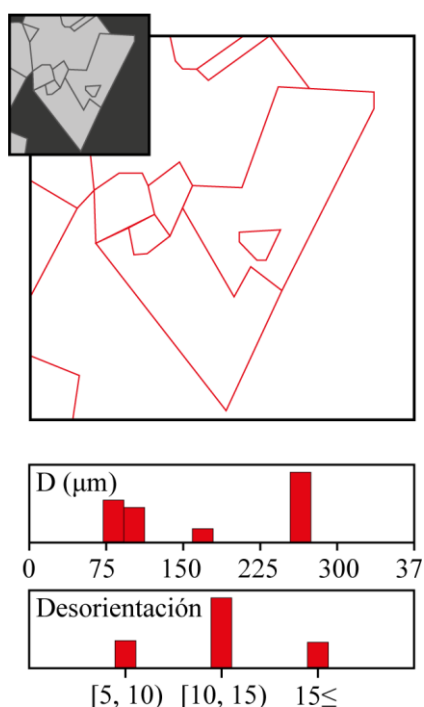


Figura 14. Ilustración del mapa de contacto de granos con histogramas de diámetro (D) y desorientación para una posible zona de magnetita euهدral.

Los granos que distingue este mapa son volúmenes cristalinos tridimensionales que se diferencian de los que le rodean por tener una orientación de sus ejes cristalográficos distinta, o ser de una fase distinta.

Para identificar los granos dentro de la matriz M x N, el *software* tiene que ser capaz de calcular la desorientación crítica (diferencia superior a cierto umbral entre las orientaciones de dos redes cristalinas). Este valor crítico puede ajustarse para que los granos cristalinos se ajusten a los resultados de otras técnicas como las imágenes de electrones secundarios (SE: *Secondary Electron*).

Una vez obtenidas las posiciones de los límites de granos, el *software* es capaz de trazarlo en una capa transparente que se puede solapar sobre el resto de los mapas (Oxford Instruments Analytical, en línea).

Este mapa se puede complementar con información adicional, como el histograma que refleja el área que ocupan los granos cuyo diámetro máximo se encuentra en cierto intervalo programable, o el histograma que refleja el número de líneas rectas que separan granos cuya desorientación es igual a un intervalo, también programable (Fig. 14) (Oxford Instruments Analytical, en línea).

Otras representaciones

Además de los mapas descritos anteriormente, estos equipos pueden generar figuras polares (proyecciones estereográficas) de los píxeles proyectados en los IPF - X, - Y, - Z, así como perfiles o histogramas de cada uno de los valores representados en los mapas anteriores.

Otro tipo de material que pueden ofrecer estos sistemas son todos los patrones de Kikuchi que componen la matriz M x N o los valores en un fichero “.csv” que se han ido seleccionando en cada paso descrito en la Figura 8.

2. 3. 3. 5. Condiciones para este trabajo

Las cinco láminas delgado pulidas seleccionadas para el estudio con FESEM fueron tratadas con pulido físico químico mediante sílice coloidal (50 nm) estándar, en el Área de Cristalografía y mineralogía de la Universidad de Zaragoza, para mejorar los resultados obtenidos mediante esta técnica.

Se utilizó una sonda HKL modelo NORDLYS incorporada al FESEM descrito con anterioridad. Tanto la selección de las distintas zonas de interés como el tratamiento de los datos captados por la sonda se realizó haciendo uso del *software* AZtec v4.3 de Oxford Instruments Analytical.

Al realizarse este estudio sobre muestras altamente conductivas, las condiciones usuales de 20 kV saturaban el sensor CCD y, por tanto, los patrones de Kikuchi se generaban como imágenes completamente blancas. Para solucionar este problema se probaron varias condiciones de trabajo llegando a las óptimas a 15 kV de energía para el haz y 15 mm de distancia de trabajo con el portamuestras a 70°.

El área de estudio en cada lámina delgada tuvo unas dimensiones distintas, buscando en todo momento recoger información de las áreas más relevantes de cada grupo de mineralizaciones, lo mismo ocurre con el *step*.

Al estar las muestras constituidas principalmente por magnetita y magnesioferrita, cuya diferencia en el parámetro a de la celda unidad equivale a 0.05\AA , se tuvieron que aumentar los reflectores (bandas con las que el software es capaz de comparar los patrones de Kikuchi) hasta llegar a un valor $n \approx 100$. Además, para asegurar que este trabajo de indexado era correcto, se realizaron mapas semicuantitativos mediante EDS de la misma zona.

2. 4. Trabajo de gabinete

Los resultados obtenidos mediante la sonda EBSD fueron tratados en un ordenador personal gracias a dos licencias temporales del entorno de aplicaciones AZtec v4.3 (AZtec Crystal, AZtec One, INCA y Twist) de Oxford Instruments Analytical. Con este *software* se refinaron los resultados obtenidos en la sonda, además de exportar los mapas, matrices de valores como el MAD y las proyecciones estereográficas de cada una de las láminas delgadas.

Parte de estos mapas fueron finalizados en los programas de edición de imagen GIMP v2.10.22 y Adobe Photoshop v21.2.4. GIMP se utilizó para realizar el post – procesado de los datos de EBSD, ya que permite cargar la información de las matrices de datos (patrones de “Kikuchi”, direcciones de los IPFs, parámetro MAD de cada píxel...) pudiendo así revisar manualmente estos valores y aumentar el número de píxeles indexados. Además, todas las ilustraciones de este trabajo se crearon o reeditaron mediante Adobe Illustrator v24.3 para mantener una coherencia en el estilo manteniendo los mismos colores, patrones, tamaños de líneas, tipografía y tamaño de texto.

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

3. 1. Skarns de Ronda

Los dos *skarns* de hierro estudiados en este trabajo, “El Robledal” y “San Manuel”, se encuentran en la Serranía de Ronda, aproximadamente a 10 y 30 km respectivamente de la ciudad de Estepona, en la provincia de Málaga.

La Serranía de Ronda pertenece al dominio interno de la Cordillera Bética occidental. Esta cordillera es el resultado de la convergencia entre las placas Africana e Ibérica producida a finales del Cretácico, constituyendo la sección más occidental del orógeno alpino dentro de la región mediterránea (Maldonado *et al.*, 1999; Esteban *et al.*, 2008).

Las Cordilleras Béticas se dividen en las zonas internas y externas. El área en la que se encuentran los dos *skarns* de hierro forma parte de la zona interna, la cual está constituida por tres complejos tectónicos superpuestos: el primero es el Complejo Nevado – Filábride sobre el que se sitúa el Complejo Alpujárride, en cuya área occidental se encuadra la zona de estudio, y sobre él, el Complejo Maláguide (Fig. 15A).

El Complejo Alpujárride, en la zona de estudio, se compone de varios mantos agrupados en dos unidades, la unidad de Blanca y la unidad de Los Reales, descritos por Dürr (1967), Navarro Vila y Tubía (1983), Balanyá *et al.* (1997), entre otros. La unidad de Blanca está compuesta por el manto de Ojén, constituido por mármol en su sección inferior y metapelitas en la superior y por el manto de Guadaiza, formado por mármoles, esquistos, gneises y leucogranitos. La unidad de Los Reales, en cambio, está compuesta por el manto de Jubrique, consistente en una secuencia monótona de metapelitas (Balanyá *et al.*, 1997; Esteban *et al.*, 2008; Simancas, 2018).

Las peridotitas de la Serranía de Ronda se encuentran entre las unidades de Blanca y de Los Reales. Éstas están conformadas por varios macizos ultramáficos entre los que destacan los macizos de Ronda, Ojén y Carratraca por presentar las mayores extensiones (más de 60 km²). Las peridotitas de la Serranía de Ronda representan fragmentos del manto litosférico subcontinental (MLSC) Mesoproterozoico (1.2 – 1.8 Ga) (Reisberg y Lorand, 1995). El macizo ultramáfico de Ronda, sobre el que se desarrollan los *skarns* objeto de este estudio, está compuesto por lherzolitas y harzburgitas principalmente, aunque también se pueden encontrar dunitas y distintos tipos de piroxenitas (Reisberg y Lorand, 1995).

Sobre las rocas anteriores cabalga el Complejo Maláguide, que puede dividirse en dos secuencias superpuestas estratigráficamente formadas en dos ciclos orogénicos: el zócalo varisco y la cobertera alpina de edad Mesozoica y Cenozoica. El zócalo está compuesto por rocas principalmente sedimentarias sometidas a un fuerte proceso de plegamiento y fracturación. La secuencia alpina se encuentra discordante sobre el zócalo y está compuesta principalmente por rocas carbonatadas mesozoicas sobre la que se desarrolla la secuencia detrítica – carbonatada cenozoica (Serrano y Guerra, 2005).

Además, en el margen de las zonas internas se encuentran las unidades frontales constituidas por materiales fundamentalmente carbonatados mesozoicos. En el área de estudio se encuentra la unidad de las Nieves, compuesta por dolomías sobre las que descansa un tramo de naturaleza calizo – margosa. (Serrano y Guerra, 2005).

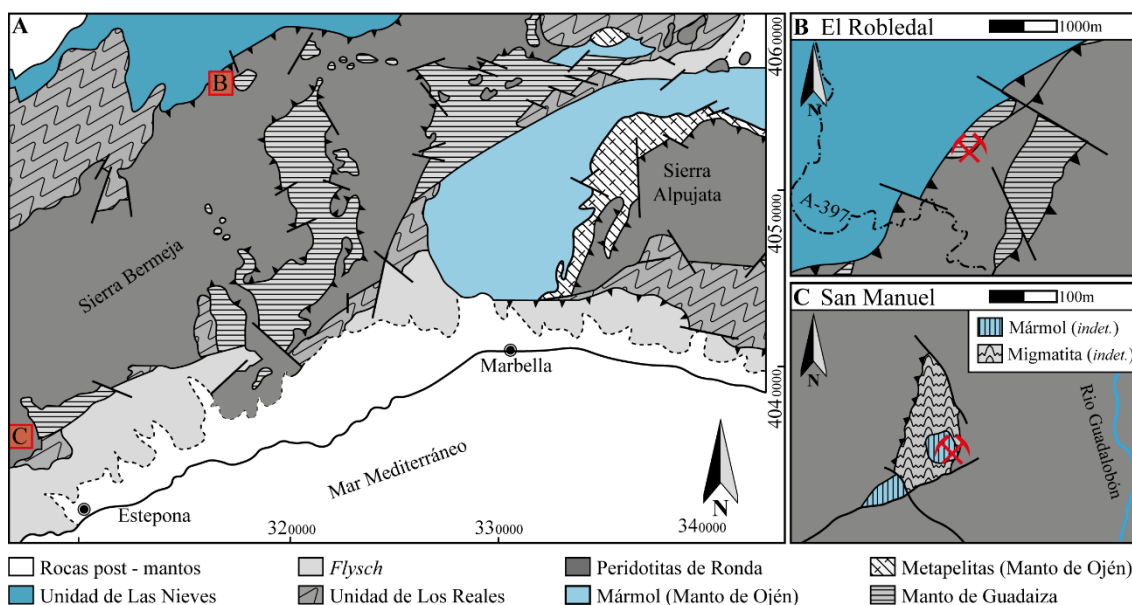


Figura 15. Mapa geológico del área de estudio de los skarns de Ronda. A) Mapa geológico simplificado de la sección occidental de las Cordilleras Béticas. Modificado de Navarro – Vilá & Tubía (1983). Los cuadros rojos indican la presencia de los dos yacimientos tipo skarn. B) Mapa geológico de detalle del área de “El Robledal”. La mina se encuentra en WGS84 30S 303150 E 4037150 N. Modificado de Esteban *et al.* (2008). C) Mapa geológico de detalle del área de “San Manuel”. La mina se encuentra en WGS84 30S 315900 E 4055950 N. Modificado de Moreno Abril *et al.* (2019).

El skarn “El Robledal” se encuentra en una pequeña escama tectónica del manto de Guadaiza que cabalga sobre la unidad de Las Nieves y sobre ellas cabalga el macizo ultramáfico de Ronda (Fig. 15B). El emplazamiento de estas rocas ultramáficas se desarrolló a favor de una zona de cizalla dúctil, produciendo, en el proceso, la fusión parcial de rocas de la unidad de Blanca además de metamorfismo retrógrado que aumenta al acercarnos a las peridotitas (Esteban *et al.*, 2008; Acosta – Vigil *et al.*, 2014).

El skarn “San Manuel” se encuentra próximo al contacto sur de las peridotitas de Ronda, en una escama tectónica de menor tamaño compuesta por migmatitas y sobre ellas, mármol dolomítico (Fig. 15C). Ambas rocas sufrieron metamorfismo de alta presión y temperatura al emplazarse las rocas ultramáficas aún calientes hace 22 – 18 Ma, llevando a la anatexia a los protolitos que dieron lugar a las migmatitas (Esteban *et al.*, 2008).

3. 2. Yacimientos tipo IOA de Chile

“El Laco” se encuentra en la región chilena de Antofagasta, aproximadamente a 300 km de la capital homónima, mientras que “Los Colorados” se localiza en la región de Atacama, al sur de Antofagasta, a 150 km de su capital, Copiapó.

La geología del norte de Chile puede dividirse en cuatro grandes dominios morfo – estructurales longitudinales: (1) Cordillera de la Costa, (2) Depresión Central (3) Precordillera Andina y (4) Cordillera Andina (Fig. 16A); formadas durante el ciclo tectónico andino. Pese a que este ciclo comenzase en el Jurásico medio con una primera etapa extensiva producida por la subsidencia tectónica y posteriormente térmica (Charrier *et al.*, 2007), no fue hasta el final del Mioceno con la orogenia Pehuenche que se desarrolló el alzamiento de la Cordillera Andina Central actual (Gubbels *et al.*, 1993; Charrier *et al.*, 2009).

La cordillera Incaica, previa a la Andina, constituyó un extenso relieve paralelo a la fosa chileno – peruana, la cual separó dos dominios que evolucionaron de forma distinta durante el Cenozoico (Charrier *et al.*, 2009). El dominio occidental correspondiente con la Cordillera de la Costa chilena controlado por el sistema de fallas de Atacama (SFA) y el dominio oriental, correspondiente a la Precordillera y Cordillera Andina controlado por el sistema de fallas de la Cordillera de Domeyko (SFCD) (Mpodozis y Allmendinger, 1993; Charrier *et al.*, 2007).

La Depresión Central se formó a partir de los depósitos clásticos de la desmantelación del dominio occidental de la cordillera Incaica durante la orogenia homónima. La desmantelación del dominio oriental produjo las secuencias clásticas cenozoicas del dominio morfo – estructural de la Cordillera Andina (Charrier *et al.*, 2009).

“El Laco” forma parte de un complejo volcánico que intruye en una secuencia de basamento compuesta por sedimentos de plataforma marina de edad ordovícica a silúrica sobre los que se depositó la secuencia clástica mesozoica y cenozoica además de los flujos riolíticos neógenos (Frutos & Oyarzún, 1975; Sillitoe & Burrows, 2002; Charrier *et al.*, 2009).

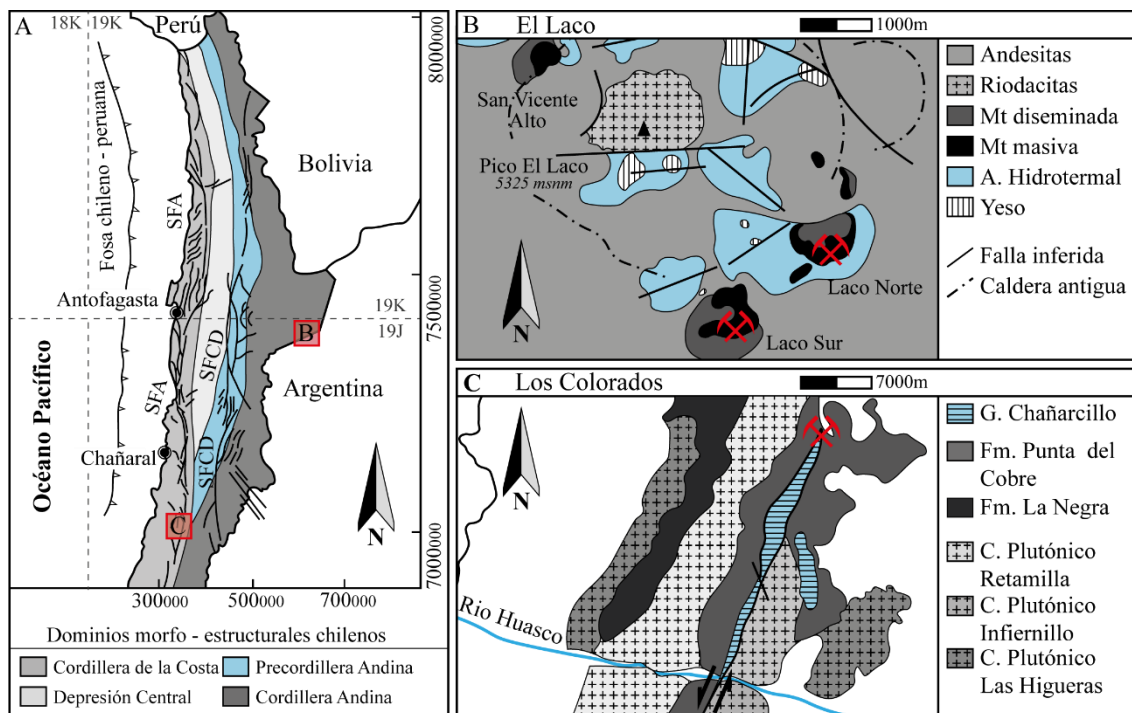


Figura 16. Mapa del área de estudio de los yacimientos tipo IOA de las cordilleras de Chile. A) Mapa morfo – tectónico del Norte de Chile. SFA: Sistema de fallas de Atacama, SFCD: Sistema de fallas de la cordillera de Domeyko. Modificado de Gana *et al.* (2004) y Niemeyer y Urrutia (2009). B) Mapa del estratovolcán de “Pico El Lago”. La mina se encuentra en WGS84 19K 653150 E 7364100 S. Modificado de Frutos y Oyarzún (1975) y Tornos *et al.* (2016). C) Mapa de mina “Los Colorados” con su falla homónima. Al oeste se puede ver el océano Pacífico. La mina se encuentra en WGS84 19J 361200 E 6985100 S. Modificado de Knipping *et al.* (2019).

Este complejo volcánico está formado por andesitas, sedimentos piroclásticos, ignimbritas y flujos de lava de magnetita, tanto masiva como diseminada (Tornos *et al.*, 2016), que rodean una antigua caldera cuyo núcleo es de naturaleza riodacítica (Fig. 16B) (Frutos & Oyarzún, 1975). En el área también se pueden encontrar pequeños montículos de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) interpretados como producto de fuentes termales o fumarolas, además de la alteración hidrotermal de las andesitas, típica de los yacimientos tipo IOA (Sillitoe & Burrows, 2002).

El yacimiento de “Los Colorados” forma parte de los cerca de 50 depósitos IOCG e IOA del Cinturón de Hierro Chileno, íntimamente ligados al sistema de fallas de Atacama (Knipping *et al.*, 2019). Este yacimiento está formado por dos cuerpos de magnetita masiva subparalelos cuya dirección es compartida con la falla de “Los Colorados” del SFA. Ambos cuerpos mineralizados se encuentran en las andesitas de la formación volcánica Punta del Cobre, sobre la que se depositaron los sedimentos marinos mesozoicos y cenozoicos del grupo Chañarcillo. Esta formación volcánica, junto con la formación La Negra, de igual naturaleza, descansan sobre los complejos plutónicos de

composición granodiorítica a diorítica: Infiernillo (130 Ma), Retamilla (126 Ma) y Las Higueras (120 Ma) (Fig. 16C) (Arévalo y Welkner, 2008).

4. RESULTADOS

4. 1. Petrografía de magnetita y magnesioferrita

Ambos óxidos presentan tonos grises en luz reflejada, alto relieve y reflectividad media, si bien es algo más elevada en los cristales de magnetita.

En los yacimientos tipo IOA la mineralización está compuesta únicamente por magnetita (Mt), mientras que en los yacimientos tipo *skarn*, están presentes ambos minerales, en ocasiones formando relaciones complejas solamente observables mediante imágenes de electrones retrodispersados. En estas imágenes, los granos de magnetita tienen tonos más claros que los de magnesioferrita (Mgt) debido a su mayor contenido en Fe y ser éste un elemento más pesado que el Mg.

4. 1. 1. Yacimiento de “El Robledal”

La mineralización metálica del *skarn* de “El Robledal” está compuesta principalmente por ludwigita [$\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$], magnesioferrita, magnetita, brucita, kotoita [$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$], szaibelyita [$\text{Mg}_2\text{BO}_2(\text{OH})$], cantidades minoritarias de periclasa (MgO) y muy ocasionalmente sulfuros y arseniuros (Ares, 2017). La ganga está constituida fundamentalmente por brucita.

Los óxidos de Fe, objeto de este estudio, se presentan principalmente en dos posiciones texturales: (1) rellenando pequeñas fracturas y huecos en los cristales de ludwigita, siendo en este caso magnetita, que ha reemplazado por completo a magnesioferrita; (2) como grandes cristales prismáticos de magnesioferrita, elongados y fracturados perpendicularmente a la dirección de alargamiento (Figs. 17A, B y C), y englobados en una ganga brucítica. Estos grandes cristales poseen una orla de alteración de magnetita con una textura porosa que los envuelve (Figs. 17B y C). En ocasiones, este reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita avanza hacia el interior de los cristales a favor de pequeñas fracturas y cracks (Fig. 17D).

Las imágenes de electrones retrodispersados confirman los resultados observados en microscopía óptica. En la figura 18C los grandes cristales prismáticos, ligeramente plegados son magnesioferrita (A1: Fe = 42%, Mg = 26% y O = 32%) y están englobados en la ganga de brucita (A2: Mg = 50% y O = 50%). En la figura 17D, estos cristales de magnesioferrita (A3: Fe = 43%, Mg = 22% y O = 35%), son reemplazados, en mayor o menor medida por magnetita. Las fracturas mayores en estos cristales también pueden estar rellenas por brucita (A4: A4: Mg = 50% y O = 50%).

Los estudios de EBSD se centrarán en los cristales prismáticos deformados de magnesioferrita y en los procesos de reemplazamiento de magnetita (cuadro azul de la Fig. 17D).

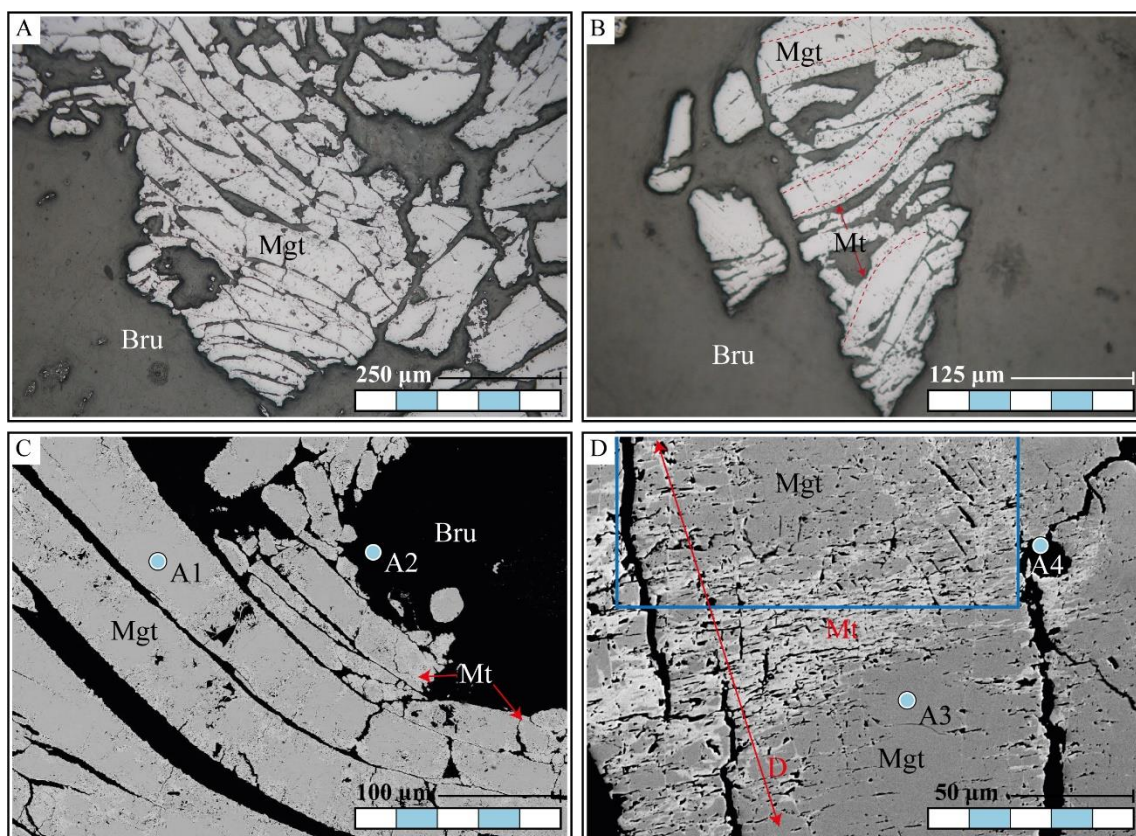


Figura 17. Imágenes representativas de la mineralización de óxidos de hierro de “El Robledal”. A) Magnesioferrita con hábito prismático, originado por la deformación, y englobados en la ganga de brucita. Microscopía óptica de luz reflejada (x10). B) Cristales de magnesioferrita prismática deformados y reemplazados en los bordes por magnetita. Microscopía óptica de luz reflejada (x20). C) Imagen de cambios composicionales de los cristales prismáticos de magnesioferrita. SEM 15 kV. D) Detalle del reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita, a favor de pequeñas fracturas y “cracks”. SEM 15 kV. Mgt: magnesioferrita. A: análisis semicuantitativo mediante EDS. D: La flecha roja indica la dirección de alargamiento del grano de magnesioferrita. La zona de estudio mediante EBSD se corresponde con el cuadro azul de la figura 17D.

4. 1. 2. Yacimiento de “San Manuel”

La mineralización consiste en magnesioferrita, con magnetita minoritaria. La magnesioferrita se presenta formando agregados masivos de cristales subidiomorfos de hasta 300 μm , delimitados entre sí por puntos triples y mostrando una textura en mosaico (Figs. 18A, B y C), o como disseminaciones dentro de la ganga de minerales del grupo de la serpentina, siendo esta última morfología la más escasa.

Los cristales subidiomorfos de magnesioferrita, en los que se centrarán los posteriores estudios mediante EBSD, presentan una zonación compuesta por un núcleo de aspecto poroso con multitud de microinclusiones de minerales del grupo de la clorita, envuelto en una corona de magnetita limpia, sin fisuras ni poros a escala de microscopio (Fig. 18B). La ganga únicamente se encuentra en los intersticios existentes entre los cristales de magnesioferrita, y se compone principalmente de minerales del grupo de la serpentina.

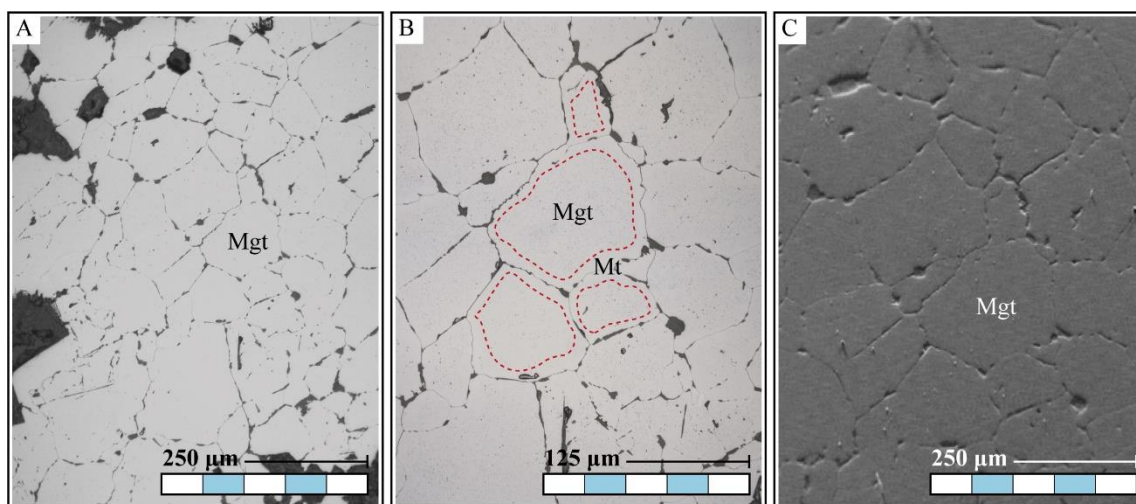


Figura 18. Imágenes representativas de la mineralización de óxidos de hierro de “San Manuel”. A) Agregados de cristales de magnesioferritas unidos mediante puntos triples; los huecos entre los cristales están rellenos por minerales del grupo de la serpentina. Microscopía óptica de luz reflejada (x10). B) Detalle de la figura 19A en la que se puede observar el zonado compuesto por el núcleo de Mgt y la corona de Mt. Microscopía óptica de luz reflejada (x20). C) Topografía de los cristales de magnesioferrita. SEM 20 kV, 70° de inclinación de la muestra.

4. 1. 3. Yacimiento de “El Laco”

La mineralización estudiada en la lámina delgado pulida del depósito “El Laco” consiste en magnetita masiva con cristales intersticiales de actinolita. Además, entre los granos que componen la mineralización masiva se pueden encontrar cristales subhuedrales de apatito y en mucha menor medida, de fluorita (CaF_2).

En la imagen de electrones secundarios estudiada (Fig. 19) se pueden observar que la mineralización de este yacimiento presenta superficies homogéneas, sin vestigios de porosidad a diferencia de lo que se va a describir en la siguiente sección para el yacimiento de “Los Colorados”. Los huecos entre los cristales son rellenados por actinolita. En esta imagen también se pueden observar dos granos de apatito subehedral próximos al borde de la cavidad.

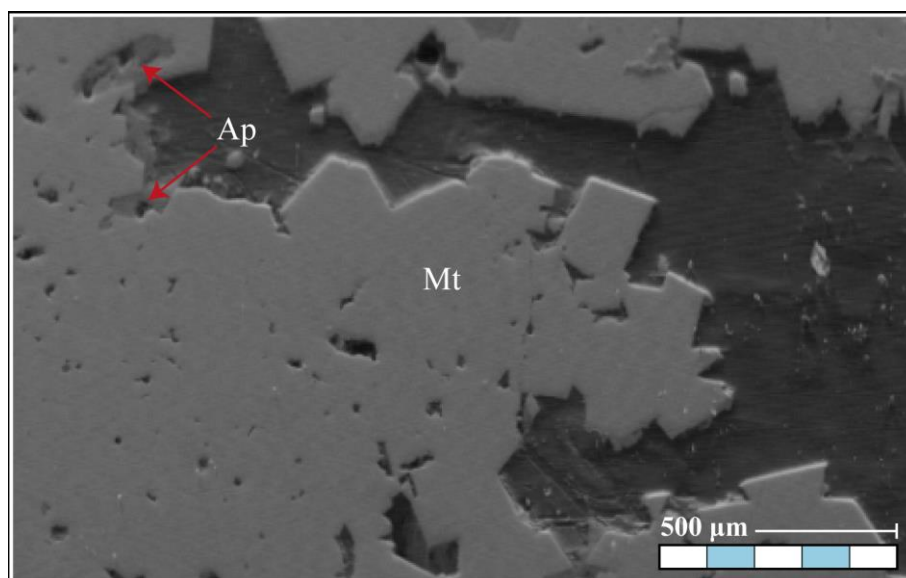


Figura 19. Topografía de los cristales idiomorfos de magnetita en el borde de una de las cavidades presentes en la mineralización de “El Laco”. Se pueden observar dos granos de apatito entre los granos de magnetita. SEM 20 kV, 70° de inclinación de la muestra.

4. 1. 4. Yacimiento de “Los Colorados”

La mineralización de óxidos de hierro del yacimiento de “Los Colorados” está constituida por agregados masivos de magnetita (Figs. 20A, B y C). Entre estos granos de magnetita se pueden observar granos subehedrales de apatito. Las magnetitas de este yacimiento pueden alcanzar hasta 500 μm de diámetro y presentan un zonado compuesto por un núcleo anhedral de magnetita en el que se pueden ver abundantes burbujas o poros de gran tamaño [Mt (I)], rodeado por una envuelta de magnetita limpia [Mt (II)] con espesores de hasta 75 μm (Fig. 20B); en ocasiones esta segunda magnetita presenta alteraciones a hematites en los bordes.

La zonación identificada en microscopía óptica (Figs. 20A y B) también es observable en microscopía electrónica, tanto en la topografía de la muestra, con grandes superficies porosas (Fig. 20C), como al realizar mapas elementales semicuantitativo de Fe, en los

que se observa un incremento tenue de la concentración de este elemento desde los núcleos a los bordes de los granos (Fig. 20D).

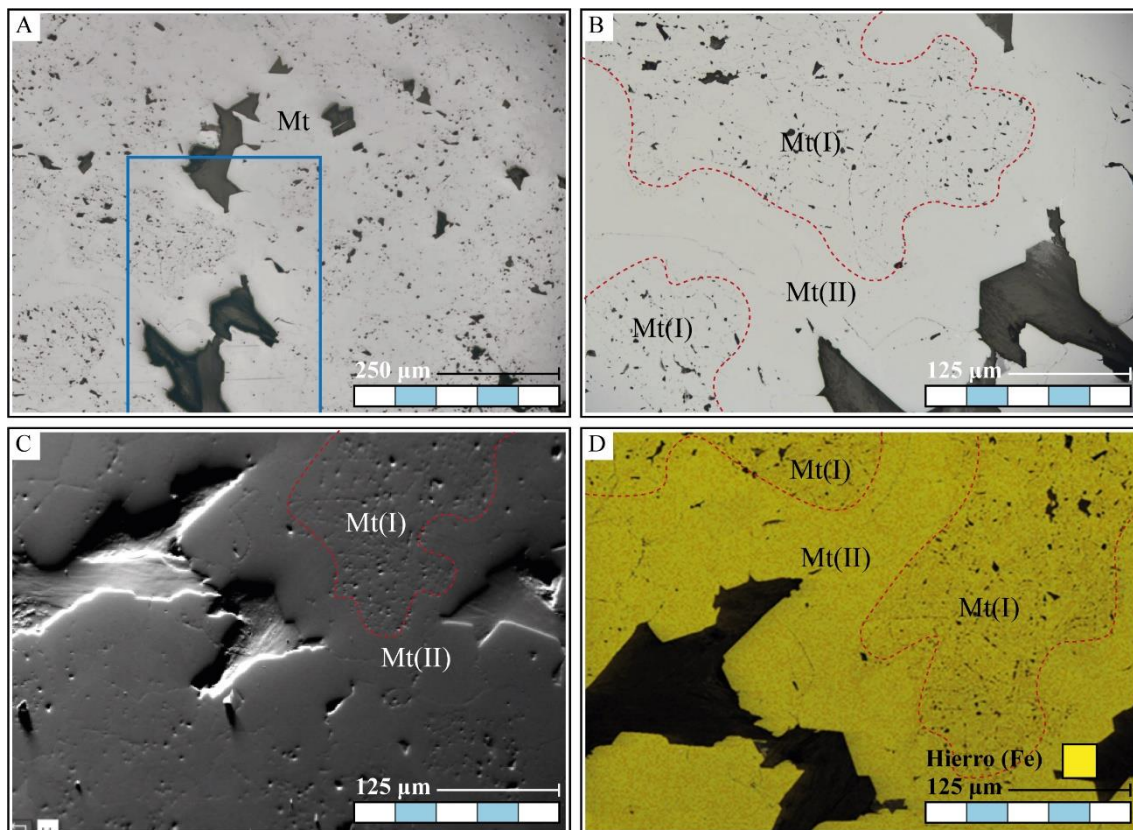


Figura 20. Imágenes representativas de la mineralización de óxidos de hierro de “Los Colorados”. A) Magnetitas masivas con núcleos porosos rodeados de una segunda magnetita. Microscopía de luz reflejada (x10). La zona de estudio mediante EBSD se corresponde con el cuadro azul. B) Detalle de la figura 20A en la que se puede observar el zonado compuesto por el núcleo de Mt (I) y la corona de Mt (II). Microscopía óptica de luz reflejada (x20). C) Topografía de las magnetitas masivas. SEM 20 kV, 70° de inclinación de la muestra. D) Mapa semicuantitativo del hierro elemental. SEM 15 kV. Línea Fe Ka = 6.398.

4. 2. EBSD de magnetita y magnesioferrita

Magnesioferrita y magnetita cristalizan en el grupo puntual $4/m \bar{3} 4/m$, el cual representa la holoeдрía del sistema cúbico. Sus parámetros reticulares ideales difieren tan solo en 0.01 Å, siendo $a = 8.386$ Å para los cristales de magnesioferrita y $a = 8.396$ Å (webmineral, en línea) para los de magnetita. Estas diferencias tan sutiles entre ambas produjeron que el indexado de estas fases fuese complejo, más teniendo en cuenta que estos parámetros pueden verse modificados por mecanismos presentes en las mineralizaciones estudiadas, como la deformación o la temperatura de cristalización.

Tras varios intentos con distintos patrones de EBSD para ambas fases, apoyados por los análisis y mapas elementales semicuantitativos de la sonda EDS, se seleccionaron los patrones de indexado de una magnesioferrita de baja temperatura (581°C) con los parámetros de la celdilla unidad $a = 8.375 \text{ \AA}$ y de una magnetita con $a = 8.320 \text{ \AA}$.

4. 2. 1. Yacimiento de “El Robledal”

Los cristales de magnesioferrita presentan ciertos problemas de pulido debido a que se intentó no atacar en exceso la muestra con sílice coloidal para no alterar la brucita. Este dato queda reflejado en el mapa de contraste cristalográfico (PQ) y su histograma, donde se pueden ver dos máximos, uno en valores de baja definición de los patrones de “Kikuchi” y otro mayor en valores de alta definición (Fig. 21A). Pese a no contar con buena definición en la matriz de patrones de “Kikuchi”, se pudieron indexar gran parte de ellos mediante AZtec One y AZtec Crystal, aunque fue necesario un post – procesado basado en la matriz interna de valores y algoritmos de interpolación para obtener las figuras 21B y C.

En la primera muestra se puede observar que la mayor parte de los cristales, analizados previamente como magnesioferrita, fueron indexados correctamente, lo que permitió generar la triada de mapas de orientaciones cristalográficas y las figuras de polo inversas (IPFs), de los cuales, se ha seleccionado el correspondiente al eje Z de la lámina delgado pulida debido a que es el que presenta mayores diferencias de orientación cristalográfica representado por los tonos de la escala de color de la leyenda.

La figura de polos inversa según el eje Z (IPF- Z) muestra los cristales de magnesioferrita prismáticos, aparentemente deformados, constituidos por diferentes dominios cristalográficos en los cuales las direcciones de la estructura cristalina se mantienen constantes con ligeras variaciones de en torno a 2° (Fig. 21D). Al realizar un perfil de desorientación, paralelo al eje de alargamiento de uno de los cristales de menor tamaño (en el que por los colores del IPF- Z se podría asumir que hay un cambio gradual de la dirección de la orientación) se puede observar que esta deformación se divide en tres dominios limitados por cambios bruscos en el valor de la desorientación (Fig. 21E).

Las figuras polares muestran que las proyecciones de las normales de los planos (100), (110) y (111) quedan concentradas en círculos bien definidos. Sin embargo, en la figura del plano (100) se puede observar que estos círculos se difuminan ligeramente hacia valores de X positivo (Fig. 21F). Este dato también se puede observar en las figuras polares inversas, salvo en la orientada paralela al eje X de la lámina, la cual muestra una distribución más homogénea (Fig. 21G).

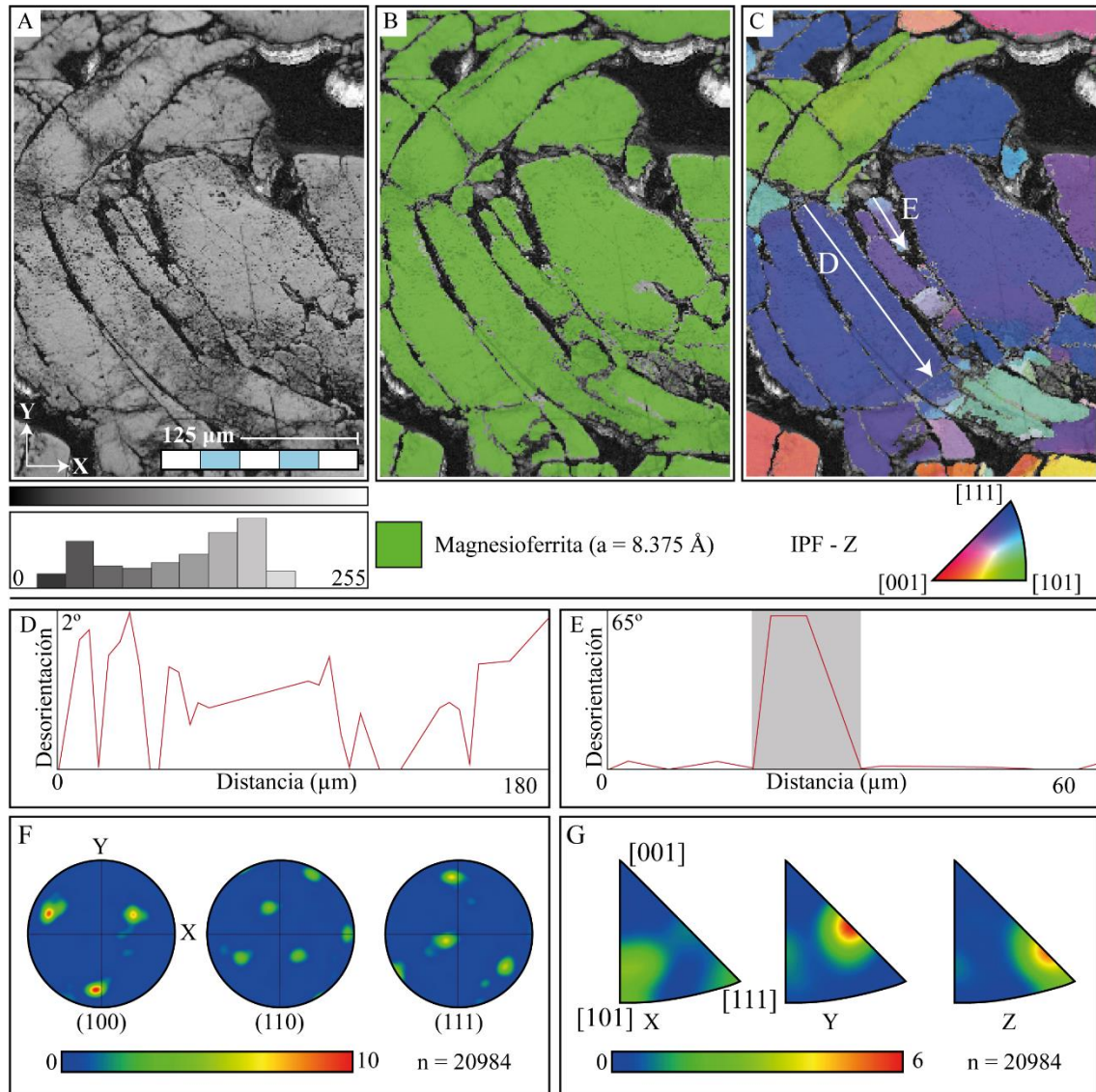


Figura 21. Resultados de la sonda EBSD de la mineralización deformada del skarn de El Robledal". A) Mapa PQ. El tamaño de intervalo de las clases del histograma es 20 unidades en una escala de 0 a 255 unidades (8 bits). B) Mapa de fases proyectado sobre el mapa PQ. C) Mapa IPF – Z proyectado sobre el mapa PQ. D) Perfil de la desorientación en el intervalo D de la figura 21C. E) Perfil de la desorientación en el intervalo E de la figura 21C. F) Proyección de área equivalente de las normales de los planos (100), (110), (111) en el plano XY. WD: 10°. Hemisferio superior G) Figuras polares inversas orientadas en los ejes X, Y y Z de la lámina. Área equivalente. WD: 10°. n: número de proyecciones.

La zona elegida para estudiar el reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita (Fig. 17D, zona enmarcada en azul), presenta los mismos problemas de pulido mencionados. Al utilizar un mayor número de aumentos en esta sección, las rayas de pulido llegan a hacerse más patentes en el mapa de contraste cristalográfico (PQ) (Fig. 22A), aunque este problema no llega a afectar en gran medida la definición de los patrones de “Kikuchi” tal y como muestra el máximo del histograma que acompaña al mapa PQ.

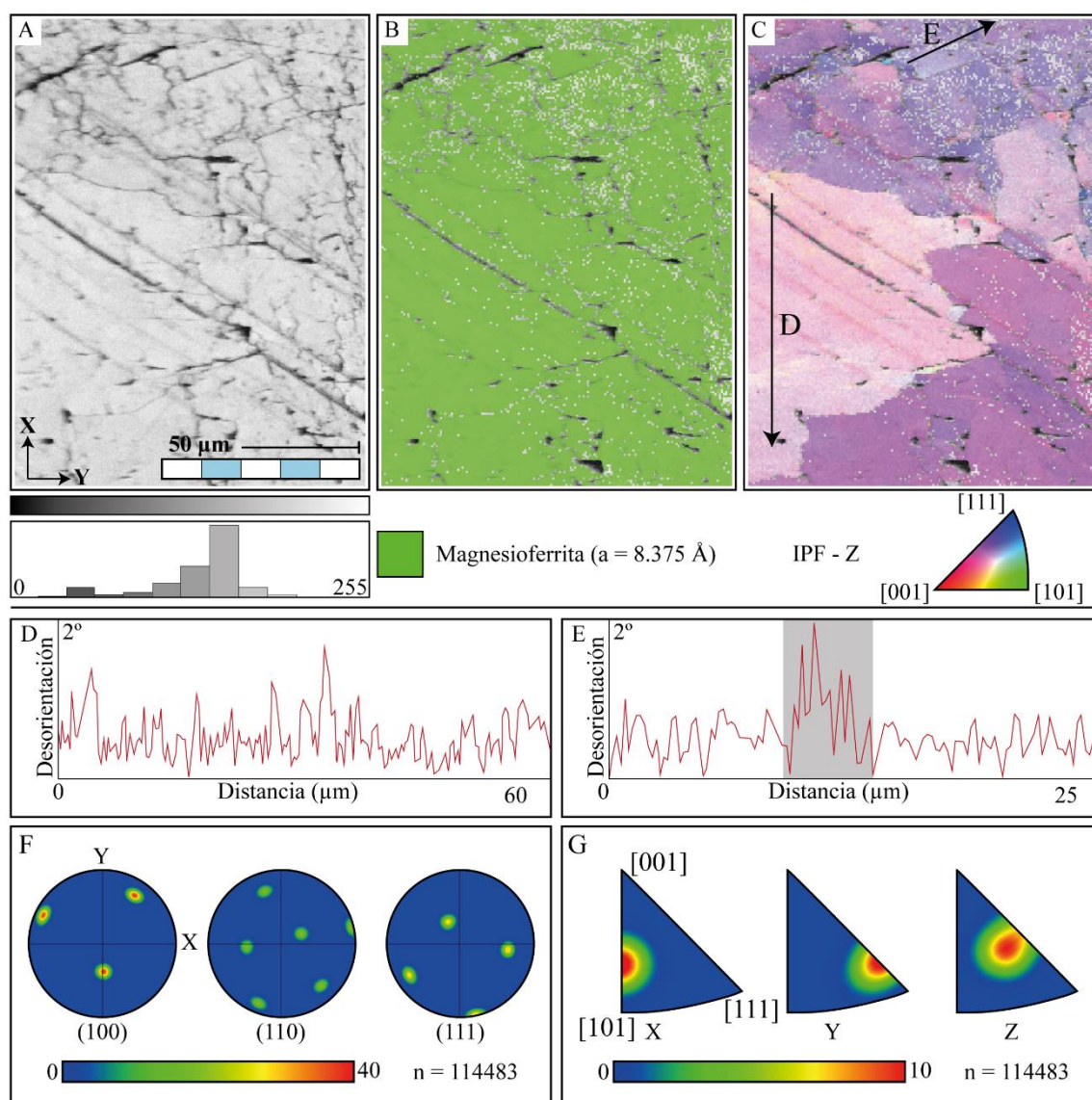


Figura 22. Resultados de la sonda EBSD del reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita, “skarn” de “El Robledal”. A) Mapa PQ. El tamaño de intervalo de las clases del histograma es 20 unidades en una escala de 0 a 255 unidades (8 bits). B) Mapa de fases proyectado sobre el mapa PQ. C) Mapa IPF – Z proyectado sobre el mapa PQ. D) Perfil de la desorientación en el intervalo D de la figura 22C. E) Perfil de la desorientación en el intervalo E de la figura 22C. D) Proyección de las normales de los planos (100), (110), (111) en el plano XY. Área equivalente. WD: 10°. Hemisferio superior G) Figuras polares inversas orientadas en los ejes X, Y y Z de la lámina. Área equivalente. WD: 10°.

Como se ha mencionado en el apartado de petrografía, esta zona de estudio está caracterizada por presentar un porcentaje apreciable de magnetita, la cual coincide con las zonas de menor definición del mapa PQ y de menor indexado de los mapas de fases (Fig. 22B) y mapa IPF- Z (Fig. 22C), incluso tras realizar el post – procesado de la imagen. En este segundo mapa se puede apreciar que el grano de magnesioferrita, representado mediante tonos rosados, presenta mejor indexado y la zona donde se ha producido el reemplazamiento, en tonos morados, está dividida en subgranos peor indexados.

Al realizar un perfil de desorientación cristalográfica del grano rosa se observa que éste presenta variaciones inferiores a 2° , mostrando máximos aislados que pueden deberse a las rayas de pulido (Fig. 22D). Dentro del grano violeta, varios subgranos muestran cambios graduales en la dirección de la orientación cristalográfica, aunque al realizar el perfil de desorientación dentro de uno de ellos, los valores muestran variaciones inferiores a 1° salvo en la zona central, donde esta variación se duplica (Fig. 22E).

Las figuras polares (Fig. 22F) y las figuras polares inversas (Fig. 22G) muestran todas las proyecciones confinadas en círculos muy definidos, lo que refleja que todos los granos presentes en la muestra se encuentran alineados mostrando una orientación cristalográfica paralela preferente (CPO: *Crystallographic Preferred Orientation*).

4. 2. 2. Yacimiento de “San Manuel”

Se ha seleccionado la misma zona descrita en el subapartado de petrografía del yacimiento de “San Manuel” (Fig. 18B), con el objetivo de estudiar las relaciones cristalográficas de la zonación de los granos de magnesioferrita y magnetita. En el mapa de contraste cristalográfico (PQ) se pueden observar rayas de pulido en varias direcciones, aunque como en el caso anterior, estas no se reflejan en el histograma que acompaña a este mapa, en el cual tan solo se observa un máximo próximo a valores de alta definición de los patrones de “Kikuchi” (Fig. 23A).

Se ha indexado la zonación de los granos de la mineralización, intentando realizar un mapa de fases que diferenciara entre ambos óxidos, sin embargo, aun realizando un post-procesado no se han encontrado diferencias entre los núcleos porosos de magnesioferrita y sus bordes (Fig. 23B).

Lo mismo ocurre con el mapa de orientaciones cristalográficas (IPF- Z) (Fig. 23C), al cual se le ha superpuesto un mapa de contacto de granos que dibuja líneas negras tan solo en el contorno de los granos, sin diferenciar la zonación. Queda patente la distribución aleatoria de las direcciones cristalográficas de los diferentes granos.

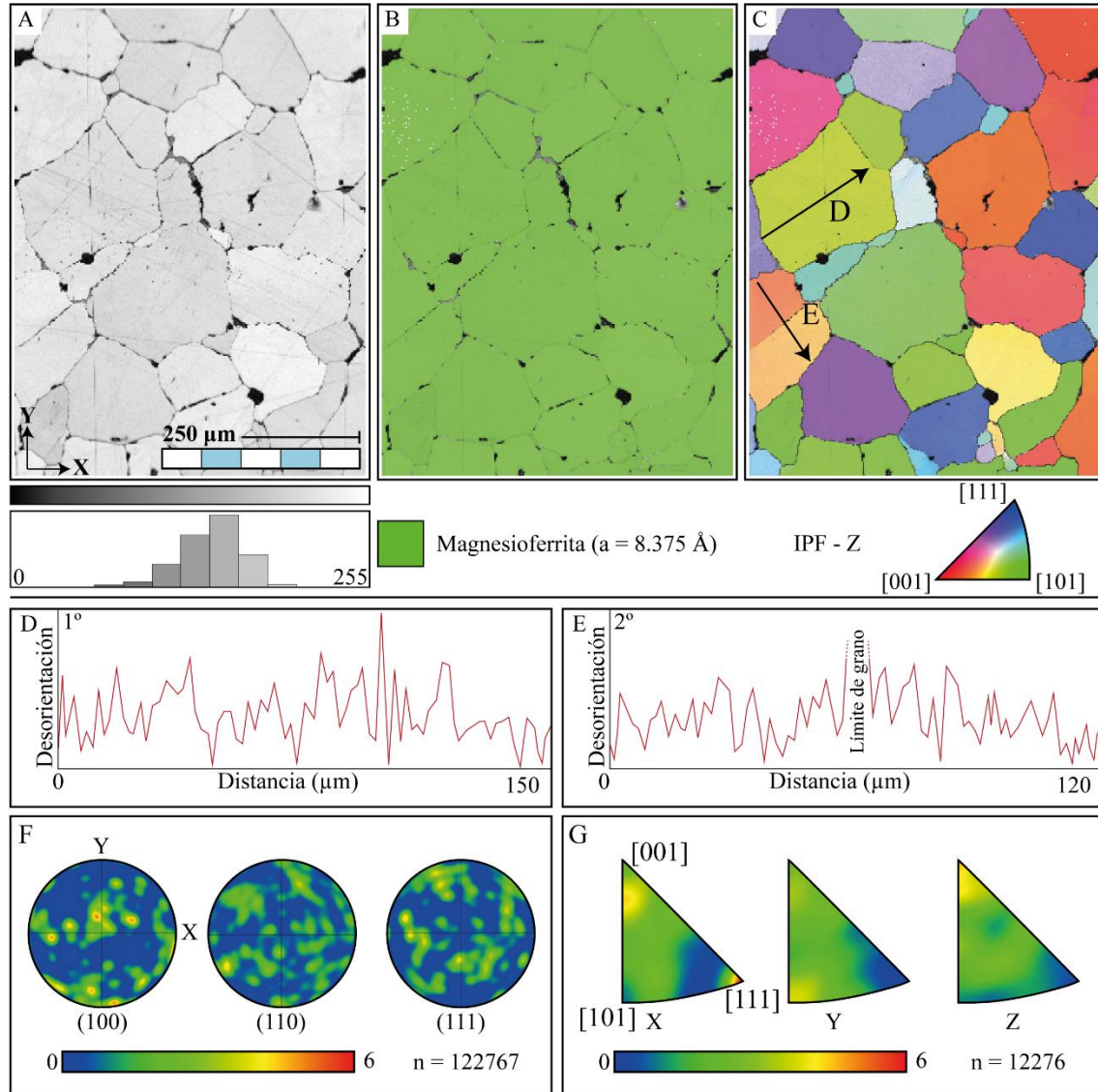


Figura 23. Resultados de la sonda EBSD de la mineralización masiva del "skarn" de "San Manuel". A) Mapa PQ. El tamaño de intervalo de las clases del histograma es 20 unidades una escala de 0 a 255 unidades (8 bits). B) Mapa de fases proyectado sobre el mapa PQ. C) Mapa IPF - Z con mapa de contacto de granos (líneas negras). Variación superior a 10°. Ambos proyectados sobre el mapa PQ. D) Perfil de la desorientación en el intervalo D de la figura 23C. E) Perfil de la desorientación en el intervalo E de la figura 23C. D) Proyección de las normales de los planos (100), (110), (111) en el plano XY. Área equivalente. WD: 10°. Hemisferio superior G) Figuras polares inversas orientadas en los ejes X, Y y Z de la lámina. Área equivalente. WD: 10°.

Se han realizado dos perfiles de desorientación en dos granos diferentes, en el primero (Fig. 23C, flecha D), la desorientación tiene una variación máxima de 1° , la cual hace referencia a la raya de pulido vertical que recorre el grano (Fig. 23D). El segundo perfil (Fig. 23C, flecha E), se ha realizado a través de dos granos separados por caras rectas y en él se aprecia una variación intracristalina de 1° , que alcanza un máximo superior a la escala de la gráfica en el límite de grano (Fig. 23E).

Las figuras polares (Fig. 23F) y las figuras polares inversas (Fig. 23G) reflejan una distribución aleatoria homogénea de las normales de los planos (110) y (111), pero no del plano (100), que muestra datos menos dispersos. Las direcciones, por otro lado, presentan distribuciones más homogéneas, destacando la concentración en la dirección [111] en el eje X.

4. 2. 3. Yacimiento de “El Laco”

Los yacimientos tipo IOA se han estudiado haciendo uso de otros mapas con los que comúnmente se analizan los minerales magmáticos. El mapa de contactos al que se le ha sobreimpuesto el de contraste cristalográfico (Fig. 24A) muestra que los granos tienen un tamaño que aumenta hacia el borde de la cavidad, lo mismo ocurre con sus patrones de “Kikuchi”, los cuales están más definidos (representados con tonos más claros en el mapa PQ) hacia el borde. Cabe destacar que en este caso parte de las rayas de pulido de la zona superior han modificado lo suficiente la orientación cristalográfica de la magnetita como para ser detectados como bordes de grano.

En el mapa de fases (Fig. 24B) los minerales constituyentes se han indexado como magnetita y apatito, este último en forma de pequeños granos subeuhedrales que se observan en la parte inferior izquierda de la figura. En el mapa de orientaciones cristalográficas según el eje Y de la lámina (Fig. 24C) se puede observar una distribución aleatoria en las direcciones de la orientación cristalográfica de los granos de magnetita. El perfil de desorientación realizado en uno de los granos de mayor tamaño (Fig. 24C, flecha D) muestra variaciones inferiores a 1.5° en la desorientación intracristalina (Fig. 24D). El histograma de la desorientación entre granos aleatorios y granos vecinos (Fig. 24E) refleja que en ambos casos se aproxima a la distribución aleatoria teórica, siendo esta última ligeramente más leptocúrtica.

Tanto la figura de polos (Fig. 24F), como las figuras polares inversas (Fig. 24G) reflejan en esta zona una distribución aleatoria, tanto de las normales de los planos cristalográficos, que se han seleccionado para el resto de los yacimientos estudiados, como de las direcciones [001], [101] y [111].

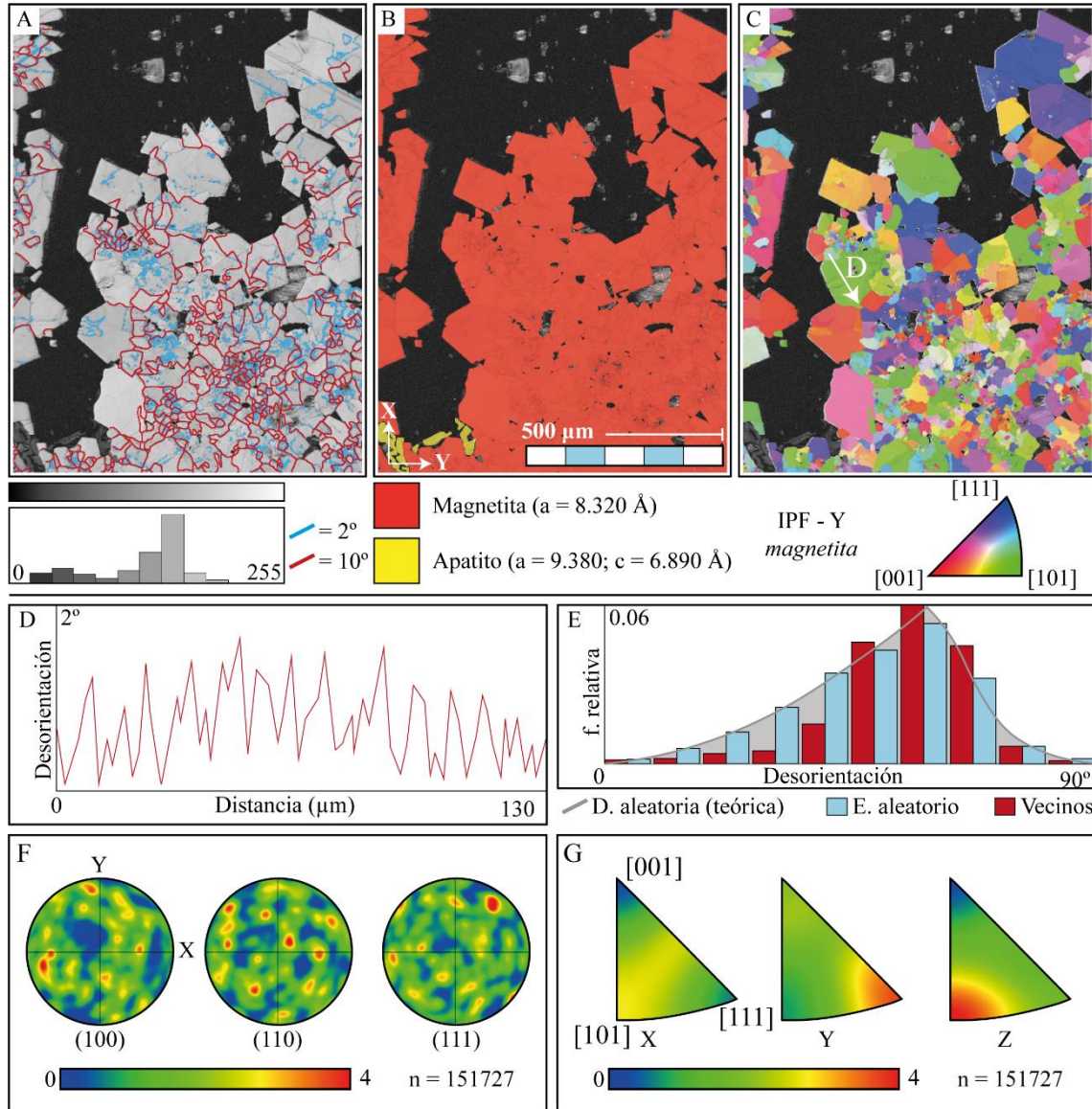


Figura 24. Resultados de la sonda EBSD de la mineralización masiva del IOA de "El Laco". A) Mapa PQ y de contacto de granos. El tamaño de intervalo de las clases del histograma es 20 unidades una escala de 0 a 255 unidades (8 bits). B) Mapa de fases proyectado sobre el mapa PQ. C) Mapa IPF- Y proyectado sobre el mapa PQ. D) Perfil de la desorientación en el intervalo D de la figura 24C. E) Histograma de la desorientación entre granos emparejados aleatoriamente y granos vecinos. D) Proyección de las normales de los planos (100), (110), (111) en el plano XY. Área equivalente. WD: 10° . Hemisferio superior G) Figuras polares inversas orientadas en los ejes X, Y y Z de la lámina. Área equivalente. WD: 10° .

4. 2. 4. Yacimiento de “Los Colorados”

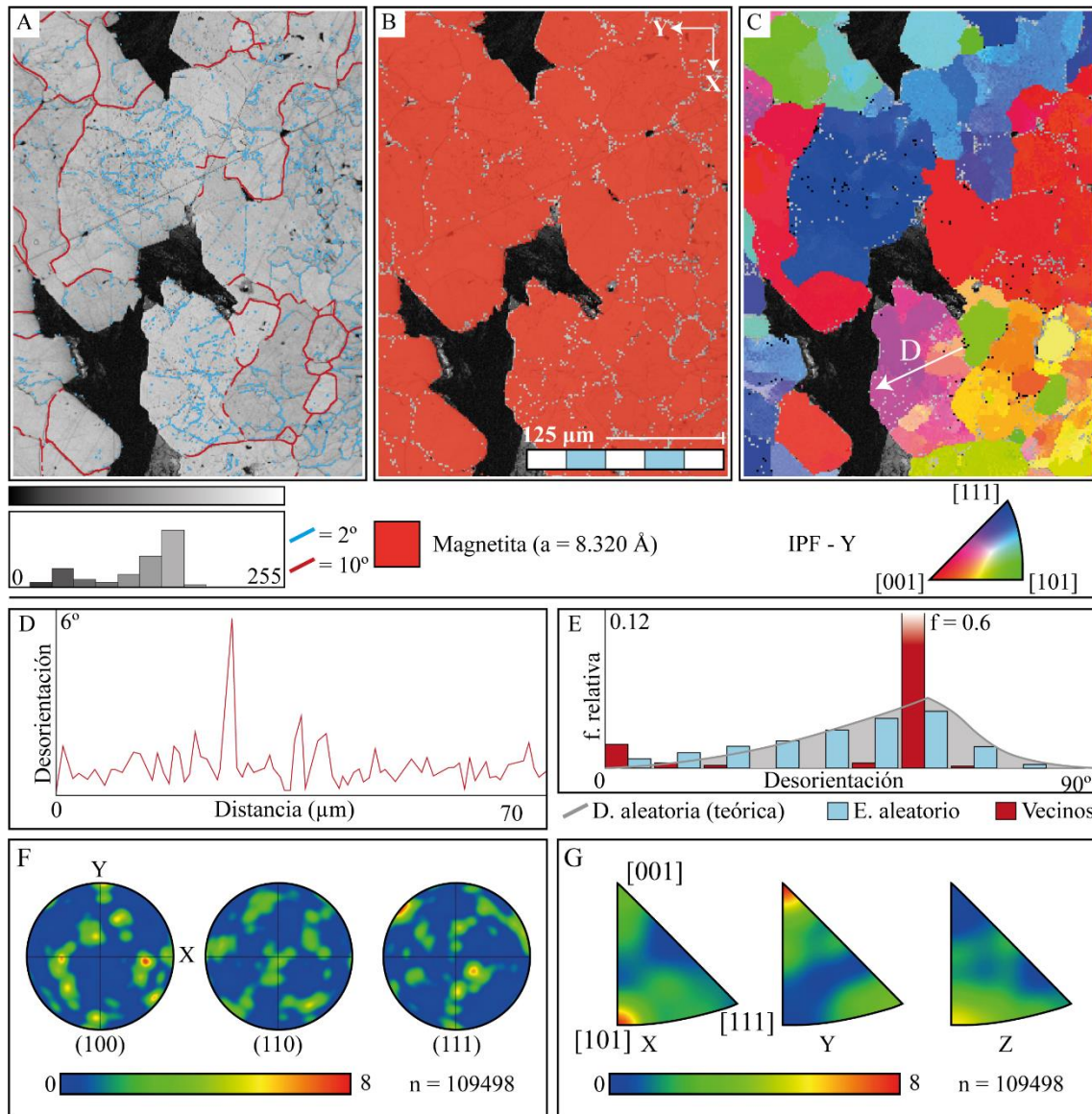


Figura 25. Resultados de la sonda EBSD de la mineralización masiva del IOA de “Los Colorados”. A) Mapa PQ y de contacto de granos. El tamaño de intervalo de las clases del histograma es 20 unidades en una escala de 0 a 255 unidades (8 bits). B) Mapa de fases proyectado sobre el mapa PQ. C) Mapa IPF– Y proyectado sobre el mapa PQ. D) Perfil de la desorientación en el intervalo D de la figura 25C. E) Histograma de la desorientación entre granos emparejados aleatoriamente y granos vecinos. D) Proyección de las normales de los planos (100), (110), (111) en el plano XY. Área equivalente. WD: 10°. Hemisferio superior G) Figuras polares inversas orientadas en los ejes X, Y y Z de la lámina. Área equivalente. WD: 10°.

La zona estudiada mediante EBSD, es la enmarcada en azul en la figura 19A. Al mapa de calidad (PQ) se le ha superpuesto el mapa de contactos de granos (Fig. 25A), en el que se puede observar que los agregados masivos de magnetita se dividen en granos pequeños ubicados entre otros mayores y unidos entre sí mediante puntos triples, dentro de los cuales se encuentran pequeños subgranos con bordes superiores a 2° de desorientación. Cabe destacar, que este mapa PQ muestra un máximo para valores de baja definición de

los patrones de “Kikuchi”, relacionado con las zonas más porosas, lo que ha hecho necesario tratar estas imágenes con un post – procesado.

La mineralización se ha identificado como magnetita, tanto la zona porosa, como la limpia (Fig. 25B). En cuanto a las orientaciones cristalográficas se ha seleccionado el IPF- Y (Fig. 25C), ya que es el que mejores resultados ha dado tras el post- procesado de los datos. En él se puede observar cómo los granos definidos en la figura 25A constituyen dominios en los que la dirección intracristalina varía unos grados, formando dentro estos dominios de subgranos, detectados por el mapa de contacto de grano con las líneas azules. El perfil de desorientación realizado en uno de los granos (Fig. 25C, flecha D) muestra máximos de hasta 6° (Fig. 25D), que se corresponden con los bordes de los subgranos detectados en la figura 25A. El histograma de la desorientación entre granos aleatorios ha dado una distribución que se aproxima a la aleatoria teórica, mientras que entre granos vecinos la distribución muestra una concentración de casi todo el *dataset* en el intervalo 63 – 72° (Fig. 25E)

Las figuras polares muestran distribuciones concentradas de las normales de los planos seleccionados proyectadas aleatoriamente en el plano XY de la lámina (Fig. 25F). Esto se confirma en las figuras polares inversas, las cuales muestran distribuciones aleatorias de las direcciones cristalográficas principales (Fig. 25G).

5. Discusión

La discusión se dividirá en cuatro puntos siguiendo el mismo orden que en los subapartados de Resultados (4).

5. 1. Yacimiento de “El Robledal”

El análisis mediante EBSD de los granos de magnesioferritas y magnetitas de “El Robledal” se ha enfocado, por un lado, en intentar comprender cómo responden los granos a la deformación y, por otro, discernir como se produce el reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita.

Los grandes cristales prismáticos de magnesioferrita cristalizaron previos a la deformación producida por el emplazamiento tectónico de las peridotitas de Ronda (Ares, 2017). Este emplazamiento produjo zonas de cizalla que se comportaron de una manera dúctil – frágil (Esteban *et al.*, 2008). Esto, unido al hecho de que la mineralización se encuentra englobada en una ganga plástica, como es el caso de la brucita, provocó que la

magnesioferrita se comportase de una manera dúctil ante la deformación en vez de frágil, que es lo que cabría esperar en este tipo de minerales (Till *et al.*, 2012). De esta manera, los cristales prismáticos de magnesioferrita se alargaron en la dirección de la deformación, fracturándose, pero sin llegar a romperse a la vez que rotaban sobre sus ejes. Esto desarrolló una orientación cristalográfica paralela preferente (CPO) en los granos, mediante procesos de flujos de dislocaciones (*dislocation creep*) (Figs 21F y G) (Doherty *et al.*, 1997; Barrie *et al.*, 2007).

El estrés producido por la deformación, aparentemente continua, que presentan estos cristales cuando son elongados y rotados sin llegar a fragmentarse por completo, se tradujo en la formación de subgranos en los que la desorientación se mantuvo prácticamente constante, con pequeñas variaciones de 2° (Figs. 22C, D y E). Los bordes entre estos subgranos representarían planos en los que la estructura es más débil, desarrollando las fracturas perpendiculares observadas en el apartado de petrografía (Figs. 17A, B y C) y, liberando de esta manera, la energía producida por las cizallas. El hecho de que estos cristales se encuentren embebidos en una ganga que se comporta de manera plástica ante la deformación (como es el caso de la brucita) favoreció también que los cristales de magnesioferrita se comportaran también de forma dúctil sin llegar a cataclastizarse como sería el caso en minerales frágiles.

El reemplazamiento de estos granos por magnetita se produjo mediante un proceso tipo disolución – reprecipitación acopladas (CDR), en el que primero se disuelve el grano de magnesioferrita y precipita magnetita a favor de la interfase, manteniendo los mismos parámetros reticulares (Fig. 22B) y la misma dirección cristalográfica, pero con pequeñas variaciones que pueden modificar la definición de sus patrones de “Kikuchi” (mapas PQ) y, por tanto, su indexado (Figs. 22C, D y E) (Doherty *et al.*, 1997; Nolze y Winkelmann, 2014).

5. 2. Yacimiento de “San Manuel”

La textura en mosaico observada en el *skarn* de “San Manuel” se relaciona con reequilibrios minerales en presencia de fluidos hidrotermales (Hu *et al.*, 2015). Ahora bien, la zonación de los cristales de magnesioferrita, con un núcleo poroso compuesto por microinclusiones de clorita y rodeado por un estrecho borde de magnetita homogénea ofrece información de procesos previos a este reequilibrio.

Los núcleos porosos de magnetoferrita son el resultado de procesos de disolución-reprecipitación acoplada (CDR) sobre una magnetoferrita previa, que fue alterada química y texturalmente, dando lugar a una nueva magnetoferrita porosa en la que precipitaron minerales del grupo de la clorita por la movilización de Si, Al, Fe y Mg durante la disolución del cristal original. Durante estos procesos, la información cristalográfica de la fase primaria se conservó, heredándola la fase secundaria porosa. Esto explicaría las desorientaciones inferiores a 1° observadas en los mapas de orientación cristalográfica (Fig. 23C) (Pearce *et al.*, 2013).

Posteriormente, procesos de recrystalización por fluidos hidrotermales dieron lugar a la formación de la textura en mosaico gracias a un incremento en el tamaño de los cristales, como consecuencia de una migración de los límites de grano (GBMR: *Grain Boundary Migration Recrystallization*). Esta textura es indicativa de equilibrio textural y refleja la cristalización de magnetita en los bordes de la magnetoferrita porosa (Hu *et al.*, 2015). Este proceso GBMR apenas generó cambios intracristalinos en la desorientación (Figs. 24D y E), además de concentrar la mayor parte de las microtexturas en los límites de los granos, dando lugar a los bordes de magnetita que rodean los núcleos porosos (Figs. 19A y B).

5. 3. Yacimiento de “El Laco”

El yacimiento tipo IOA de “El Laco” siempre se ha tratado de forma especial en la literatura científica, ya que es uno de los pocos en los que existe un consenso sobre su origen, atribuyéndole una naturaleza ígnea asociada al vulcanismo (Tornos *et al.*, 2017; 2020; Huang y Beaudoin, 2019).

Los cristales de magnetita presentes en esta mineralización presentan características de cristalización magmática puras, sin la necesidad de invocar un proceso posterior de recrystalización o deformación, es decir, a partir de gérmenes cristalinos generados en el propio fundido, que aumentaron su tamaño según el espacio que les rodease. Estas características se pueden observar en los granos subhuedrales en el interior de la mineralización que evolucionan a cristales idiomorfos de mayor tamaño en las oquedades (Fig. 24A). Además, la distribución de las direcciones cristalográficas de los granos (Fig. 24C), la distribución aleatoria de la desorientación entre los granos (Fig. 24E) y sus proyecciones aleatorias en las esferas polares normales e inversas (Figs. 24F y G) apoyarían esta hipótesis (Žák *et al.*, 2008).

Estos datos coinciden con el estudio de Tornos *et al.* (2017), el cual explica la génesis de la mineralización mediante el emplazamiento reciente de fundidos ricos en Fe dotando así de características puramente ígneas a las magnetitas. Este fundido al cristalizar produjo fluidos hidrotermales que causaron el halo de alteración alcalino – cálcico de la zona (Frutos y Oyarzún, 1975; Tornos *et al.*, 2017).

5. 4. Yacimiento de “Los Colorados”

Como es el caso de otros yacimientos tipo IOA distribuidos por el mundo, la génesis de la mineralización del yacimiento de “Los Colorados” es controvertida. Como se comentó en el subapartado de la introducción dedicado a los yacimientos tipo IOA, existen dos hipótesis muy distintas para su origen: (1) Un origen coetáneo con la cristalización de fundidos ricos en Fe y la exsolución de grandes cantidades de fluidos magmático-hidrotermales (Tornos *et al.*, 2017; 2020); (2) producto de la flotación de microfenocristales de magnetita en burbujas formadas durante la desgasificación de los fundidos enriquecidos en Fe, y su posterior emplazamiento y precipitación en zonas favorables (Knipping *et al.*, 2015).

Al observar el mapa de calidad (PQ) (Fig. 25A) y de orientaciones cristalográficas (IPF-Y) (Fig. 25C) y compararlos con los de “El Laco” (Figs. 24A y C) quedan claras las diferencias microtexturales entre ambos depósitos. Los cristales de magnetita de “Los Colorados”, con núcleos irregulares que contienen abundantes macroporos y microinclusiones, bordeados por bandas, también irregulares, de magnetita homogénea, son totalmente distintos a los de “El Laco”. Si comparamos el mapa PQ al que se le ha superpuesto el mapa de contacto de granos (Fig. 25A) con la figura 19A, se observa que no hay correspondencia entre zonas porosas y homogéneas y los límites definidos por los mapas de contacto de grano y de orientaciones cristalográficas. Las líneas rojas que indican cambios de orientación de más de 10° atraviesan, en ocasiones, indistintamente ambas zonas. Incluso zonas más homogéneas que, aparentemente bordean una zona porosa, cambian bruscamente de orientación (parte central izquierda de la Fig. 24C, colores rojos y azules).

Esto es, también, claramente diferente a las texturas mostradas por los cristales de magnesioferrita de “San Manuel”, con núcleos porosos y regulares bordeados por zonas homogéneas también regulares, lo que indicaría que “Los Colorados” se vio afectado por procesos mucho más complicados que los más sencillos de tipo CDR y GBMR, típicos de ambientes hidrotermales. Además, la abundancia de subgranos incluyendo ambos tipos de magnetita, junto con la cantidad de dominios dentro de ellos que incluso opacan la textura del cristal, indican también rotaciones, quizá debidas a deformación, o por presión de fluidos al ascender éstos a zonas más someras. Esto coincide con la distribución altamente leptocúrtica de las desorientaciones intergranulares, indicando, por tanto, una rotación de los granos.

En cualquier caso, harían falta muchos más estudios de muestras recogidas a lo largo de la vertical del yacimiento, para poder ver su evolución y así poder definir los procesos que dieron lugar a su formación.

6. CONCLUSIONES

El EBSD ha demostrado ser una técnica que permite estudiar los aspectos relacionados con la cristalografía de los materiales geológicos, aportando en ocasiones, nuevos datos que permiten comprender los procesos que los han formado:

- “El Robledal”: Los granos prismáticos de magnesioferrita cristalizaron previos a la deformación dúctil que modificó su hábito. Su comportamiento dúctil, en vez de frágil, se vio favorecido, tanto por el tipo de ganga en el que se encuentran incluidos los cristales, como por la formación de orientaciones cristalográficas paralelas preferentes (CPO) en los granos, mediante procesos de flujos de dislocaciones (*dislocation creep*). Tras la deformación se produjo un reemplazamiento por magnetita mediante un proceso tipo CDR a partir de fracturas y bordes de grano.
- “San Manuel”: La mineralización de este yacimiento comenzó con la cristalización de magnesioferrita a partir de los fluidos hidrotermales del *skarn* progrado. En la etapa retrógrada, estos fluidos hidrotermales cambiaron su composición originando un proceso CDR que la sustituyó por magnetita porosa, y tras esto se produjo un evento de recrystalización de tipo GBMR que produjo la textura en mosaico.

- “El Laco”: La mineralización de este yacimiento presenta características propias de un yacimiento puramente magmático tales como la distribución aleatoria de la dirección cristalográfica y la cristalización en pequeños granos que aumentan en función del espacio que tienen para formarse
- “Los Colorados”: Los resultados de este estudio no son concluyentes, puesto que no se han encontrado características microtexturales lo suficientemente específicas como para poder corroborar alguna de las hipótesis propuestas para este yacimiento.

7. AGRADECIMIENTOS

Quería agradecer en primer lugar a mis tutores Dña. Isabel Fanlo González y D. José María González Jiménez, por sus enseñanzas, dedicación y paciencia conmigo. A D. Fernando Tornos por prestarme las muestras de los yacimientos tipo IOA. A Dña. Ana Cristina Gallego Benedicto por su ayuda en la técnica EBSD. A mis compañeras Ana Mayayo Lainez y Adina Blaj. Y no puedo terminar sin agradecer a mi familia por sus ánimos y ayuda en todo lo que he necesitado.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta - Vigil, A., Rubatto, D., Bartoli, O., Cesare, B., Meli, S., Pedrera, A., Azor, A. y Tajčmanová, L. (2014): Age of anatexis in the crystal footwall of the Ronda peridotites, S Spain. *Lithos*, 264: 147 – 167.
- Alam, M. N., Blackman, M. y Pashley, D. W. (1954): High – Angle Kikuchi Patterns. *Proceedings of the Royal Society of London*, 221: 224 – 242.
- Ares, G. (2017): La mina El Cañuelo (Cordillera Bética Occidental): ¿Un ejemplo de skarn de Fe y B no convencional? Trabajo de Fin de Máster, Universidad de Zaragoza, 58 p.
- Arévalo, C. y Welkner, D. (2008): Geología del área Carrizal Bajo – Chacritas, Región de Atacama. *Carta Geológica de Chile*, 111: 67.
- Balanyá, J. C., García Dueñas, V., Azañón, J. M. y Sánchez Gómez, M. (1997): Alternating contractional and expansional events in the Alpujarride nappes of the Alboran Domain (Betics, Gibraltar Arc). *Tectonics*, 16(2): 226 – 238.

- Barrie, C. D., Boyle, A. P. y Prior, D. J. (2007): An analysis of the microstructures developed in experimentally deformed polycrystalline pyrite and minor sulphide phases using electron backscatter diffraction. *Journal of Structural Geology*, 29: 1494 – 1511.
- Barton, M. D. (2014): Iron oxide (Cu – Au – REE – P – Ag – U – Co) systems. Elsevier, 13: 515 – 541.
- Barton, M. D. y Johnson, D. A. (1996): Evaporitic source model for igneous – related Fe oxide (REE – Cu – Au – U) mineralization. *Geology*, 24: 259 – 262.
- Burt, D. M. (1977): Mineralogy and petrology of skarn deposits. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 33: 859 – 873.
- Charrier, R., Pinto, L. y Rodríguez, M. P. (2007): Tectonostratigraphic evolution of the Andean Orogen in Chile. En: *The Geology of Chile* (T. Moreno y W. Gibbons, eds.). Geological Society, London, 21 – 114.
- Charrier, R., Farías, M. y MaksaeV, V. (2009): Evolución tectónica, paleogeográfica y metalogénica durante el Cenozoico en los Andes de Chile Norte y Central e implicaciones para las regiones adyacentes de Bolivia y Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 65(1): 5 – 35.
- Chen, H. Y. (2013): External sulphur in IOCG mineralization: implications on definition and classification of the IOCG clan. *Ore Geology Reviews*, 51: 74 – 78.
- Ciobanu, C. L. y Cook, N. J. (2004): Skarn textures and a case study: The Ocna de Fier – Dognecea orefield, Banat, Romania. *Ore Geology Reviews*, 24: 315 – 370.
- Corriveau, L., Potter, E. G., Acosta – Gongora, P., Blein, O., Montreuil, J. F., de Toni, A. F., Day, W., Slack, J. F., Ayuso, R. A. y Hanes, R. (2017): Petrological mapping and chemical discrimination of alteration facies as vectors to IOA, IOCG, and affiliated deposits within Laurentia and beyond. En: *SGA 2017. Comunicaciones*, 1: 851 – 855.
- Cotta, B. von. (1864): *Erlagerstätten im Banat und in Serbien*. W. Braunmuller, Viena, 105 p.
- Dare, S. A. S., Barnes. S. J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E. y Potvin – Doucet, C. (2014): Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49: 785 – 796.

- Dare, S. A. S., Barnes, S. J. y Beaudoin, G. (2015): Did the massive magnetite “lava flows” of El Laco (Chile) form by magmatic or hydrothermal processes? New constraints from magnetite composition by LA – ICP – MS. *Mineralium Deposita*, 50: 607 – 615.
- Dingley, D. J. (1984): Diffraction from sub – micron areas using electron backscattering in a scanning electron microscope. *Scanning Electron Microscopy*, 2: 569 – 575.
- Dingley, D. J. (2000): The development of automated diffraction in scanning and transmission electron microscopy. En: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams y D. P. Field, eds.). Springer US, Nueva York, 1 – 18.
- Doherty, R. D., Hughes, D. A., Humphreys, F. J., Jonas, J. J., Juul Jensen, D., Kassner, M. E., King, W. E., McNelley, T. R., McQueen, H. J. y Rollet, A. D. (1997): Current issues in recrystallization: a review. *Materials Science and Engineering*, 238: 219 – 274.
- Duda, R. O. y Hart, P. E. (1972): Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. *Communications of the Association for Computing Machinery*, 15(1): <https://doi.org/10.1145/361237.361242>.
- Dürr, S. H. (1967): Geologie der Serrania de Ronda und ihrer Südwestlichen Ausläufer (Andalusien). *Geologie Romana*, 6: 1 – 73.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D. y Newberry, R. J. (1981): Skarn deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary volume: 317 – 391.
- Einaudi, M. T. y Burt, D. M. (1982): Introduction – terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic Geology*, 77: 745 – 754.
- Esteban, J. J., Cuevas, J., Vegas, N. y Tubía, J. M. (2008): Deformation and kinematics in a melt – bearing shear zone from the Western Betic Cordilleras (Southern Spain). *Journal of Structural Geology*, 30: 380 – 393.
- Frost, B. R. y Lindsey, D. H. (1991): Occurrence of iron – titanium oxides in igneous rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25: 433 – 468.

- Frutos, J. y Oyarzún, J. (1975): Tectonic and geochemical evidence concerning the genesis of El Laco magnetite lava Flow deposits, Chile. *Economic Geology*, 70(5): 988 – 990.
- Gana, P. Lazo, I., Suárez, y Marinovic, S. (2004): Mapa Geológico de Chile: Versión Digital. Servicio Nacional de Geología y Minería, Santiago. 8.
- Geijer, P. y Magnusson, N. H. (1952): The iron ores of Sweden. En: 19th International Geological Congress. Algiers, 2: 545 – 564.
- Groves, D. I., Bierlein, F. P., Meinert, L. D. y Hitzman, M. W. (2010): Iron oxide copper – gold (IOCG) deposits through Earth history: Implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. *Economic Geology*, 105: 641 – 654.
- Gubbels, T. L., Isacks, B. L. y Farrar, E. (1993): High – level surfaces, plateau uplift, and foreland development, Bolivian central Andes. *Geology*, 21(8): 695 – 698.
- Herbs, J. F., Lee, R. W. y Pinkerton, F. E. (1986): Rare earth – iron – boron materials: a new era in permanent magnets. *Annual Review of Materials Science*, 16: 467 – 485.
- Hitzman, M. W., Oreskes, N. y Einaudi, M. T. (1992): Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu – U – Au – REE) deposit. *Precambrian Research*, 58: 241 – 287.
- Hough, P. (1962): Method and means for recognizing complex patterns. Patente. Estados Unidos.
- Hu, H., Lentz, D., Li, J. W., McCarron, T., Zhao, X. F. Hall, D. (2015): Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits. *Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 110(1): 1 – 8.
- Huang, X. W. y Beaudoin, G. (2019): Textures and chemical compositions of magnetite from iron oxide copper – gold (IOCG) and Kiruna – type iron oxide – apatite (IOA) deposits and their implications for ore genesis and magnetite classification schemes. *Society of Economic Geologist*, 114: 953 – 979.
- Huberty, J. M., Konishi, H., Heck, P. R., Fournelle, J. H., Valley, J. W. y Xu, H. (2012): Silician magnetite from the Dales Gorge member of the Brockman iron formation, Hamersley Group, Western Australia. *American Mineralogist*, 97: 26 – 37.

- Knipping, J. L., Bilenker, L. D., Simon, A. C., Reich, M., Barra, F., Deditius, A. P., Lundstrom, C., Bideman, I. y Munizaga, R. (2015): Giant Kiruna – type deposits form by efficient flotation of magmatic magnetite suspensions. *Geology*, 43: 591 – 594.
- Knipping, J. L., Fiege, A., Simon, A. C., Oeser, M., Reich, M. y Bilenker, L. D. (2019): In – situ iron isotope analyses reveal igneous and magmatic hydrothermal growth of the magnetite at the Los Colorados Kiruna – type iron oxide – apatite deposit, Chile. *American Mineralogist*, 104: 471 – 484.
- Korzhinskii, D. S. (1946): Metasomatic zonation near fractures and veins. *Zapiski of All – union Mineralogical Society*, 75, 4: 321 -332.
- Mahmoudi, S., Mahmoudi, A. y Mehrabi, B. (2016): Microstructure and geochemical evidences of the Gol – Gohar iron deposit. *Journal of Economic Geology*, 9: 45 – 46.
- Maitland, T. y Sitzman, S. (2006): Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples. En: *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (W. Zhou y Z. L. Wang, eds.). Springer US, Nueva York, 1 – 40.
- Maldonado, A., Somoza, L. y Pallarés, L. (1999): The Betic orogen and the Iberian – African boundary in the Gulf of Cadiz: geological evolution (central North Atlantic). *Marine Geology*, 155: 9 – 43.
- Meinert, L. D. (1992): Skarns and skarns deposits. *Geoscience Canada*, 19, 4: 145 – 162.
- Meinert, L. D. (2020): The genesis and exploration of skarn deposits. *Geochemical Perspectives*, 9(1): 17 – 41.
- Mesa Grajales, D. H. (2010): Principios y aplicaciones de la técnica de Difracción de electrones retro – proyectados (EBSD, Electron Back – Scattering Diffraction). *Informador Técnico*, 74: <https://doi.org/10.23850/22565035.9>.
- Moreno Abril, A. J., González Jiménez, J. M., Gervilla, F., Colás, V., Tornos, F., Fanlo, I. y Subías, I. (2019): Chemistry of magnetite in a Mg – skarn iron deposit from the Serranía de Ronda, SW Spain. En: 15th SGA Biennial Meeting, (IGEO) *Comunicaciones congresos*, 1: 408 – 411.
- Mpodosis, C. y Allmendinger, R. W. (1993) Extensional tectonics, Cretaceous Andes, northern Chile (27°S). *GSA Bulletin*, 105(11): 1462 – 1477.

- Navarro – Vilá, F. y Tubía, J. M. (1983): Essai d'une nouvelle différenciation des Nappes Alpujarrides dans le secteur occidental des Cordillères Bétiques (Andalousie, Espagne). *Académie des Sciences de Paris*, 296(2): 111 – 114.
- Niemeyer, H. y Urrutia, C. (2009): Strike – slip along the Sierra de Varas (Cordillera de Domeyko Fault - System), northern Chile. *Andean Geology*, 36 (1): 37 – 49.
- Nishikawa, S. y Kikuchi, S. (1928): Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature*, 122: 726.
- Nolze, G. y Winkelmann, A. (2014): Exploring structural similarities between crystal phases using EBSD pattern comparison. *Crystal Research & Technology*, 49(7): 490 – 501.
- Odom, I. E. (1976): Microstructure, mineralogy and chemistry of Cambrian glauconite pellets and glauconite, Central USA. *Clays and Clay Minerals*, 24: 232 – 238.
- Oxford Instruments Analytical, versión en inglés (en línea). EBSD Explained. Oxford Instruments Nanoanalysis (fecha de consulta 14/05/2020). Disponible en: <https://nano.oxinst.com/products/ebsd/>
- Park, C. F. (1961): A magnetite “Flow” in Northern Chile. *Economic Geology*, 56: 431 – 436.
- Pearce, M. A., Timms, N. E., Hough, R. M. y Cleverly, J. S. (2013): Reaction mechanism for the replacement of calcite by dolomite and siderite: implications for geochemistry, microstructure and porosity evolution during hydrothermal mineralization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166: 995 – 1009.
- Putnis, A. (1992): An introduction to mineral sciences. Cambridge University Press, Cambridge, 480.
- Putnis, A. (2002): Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 66: 689 – 708.
- Reich, M., Simon, A. C., Deditius, A., Barra, F., Chrysoulis, S., Lagas, G., Tardani, D., Knipping, J. L., Bilenger, L., Sánchez – Alfaro, A., Roberts, M. P. y Munizaga, R. (2017): Trace element signature of pyrite from the Los Colorados iron oxide – apatite (IOA) deposit, Chile: A missing link between Andean IOA and iron oxide copper – gold systems?. *Economic Geology*, 111: 743 – 761.

- Reisberg, L. y Lorand, J. P. (1995): Longevity of sub – continental mantle lithosphere from osmium isotope systematics in orogenic peridotite massifs. *Nature*, 376, 159.
- Roberts, D. E. y Hudson, G. R. T. (1983): The Olympic Dam copper – uranium -gold – silver deposit, Roxby Downs, South Australia. *Economic Geology*, 78: 799 – 822.
- Serrano, F. y Guerra, A. (2005): Geología de la provincia de Málaga. Diputación de Málaga, Málaga. 294.
- Schwarzer, R. A. (2008): Spatial resolution in ACOM – What will come after EBSD. *Microscopy today*, 16(1): 34 – 37.
- Schwarzer, R. A., Field, D. P., Adams, B. L. y Kumar, M. (2009): Present state of Electron Backscatter Diffraction and prospective developments. En: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, y D. P. Field, eds.). Springer, Boston, 1 – 20.
- Schmidt, N. H. y Olesen, N. O. (1989): Computer – aided determination of crystal lattice orientation from electron channeling patterns in the SEM. *Canadian Mineralogist*, 27: 15 – 22.
- Shimazaki, H. (1998): On the occurrence of Sicilian magnetite. *Resource Geology*, 48: 23 – 29.
- Sillitoe, R. H. y Burrows, D. R. (2002): New field evidence bearing on the origin of the El Lago magnetite deposit, northern Chile. *Economic Geology*, 97(5): 1101 – 1109.
- Simancas, J. F. (2018): A reappraisal of the Alpine structure of the Alpujárride Complex in the Betic Cordillera: Interplay of shortening and extension in the westernmost Mediterranean. *Journal of Structural Geology*:
<https://doi.org/10.1016/j.jsg.2018.08.001>.
- Till, J. L., Moskowitz, B. M. y Jackson, M. J. (2012): High-temperature magnetic fabric development from plastically deformed magnetite in experimental shear zones. *Geophysics*, 189: 229 – 239.
- Tornos, F., Velasco, F. y Hanchar, J. M. (2016): Iron rich melts, magmatic magnetite and superheated hydrothermal systems: The El Lago deposit, Chile. *Geology*, 44: 427 – 430.

- Tornos, F., Velasco, F. y Hanchar, J. M. (2017): The magmatic to magmatic – hydrothermal evolution of the El Laco deposit (Chile) and its implications for the genesis of magnetite – apatite deposits. *Economic Geology*, 112: 1595 – 1628.
- Tornos, F., Hanchar, J. M., Munizaga, R., Velasco, F. y Galindo, C. (2020): The role of the subducting slab and melt crystallization in the formation of magnetite – (apatite) systems, Coastal Cordillera of Chile. *Mineralium Deposita*: <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00959-9>.
- Urai, J. L., Means, W. D. y Lister, G. S. (1986): Dynamic recrystallization of minerals. En: *Mineral and rock deformation: Laboratory studies* (B. E. Hobbs y H. C. Heard, eds.). *Geophysical Monograph Series*, Washington, D. C., 161 – 199.
- Venables, J. A. y Harland, C. J. (1973): Electron Back – Scattering Patterns. A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscopy. *Philosophical Magazine*, 27: 1193.
- Vernon, R. H. (2018): *A practical guide to rock microstructure*. Cambridge University Press, Cambridge, 1 – 7.
- Wallmach, T. y Hatton, C. J. (1989): Extreme facies of contact metamorphism developed in calc – silicate xenoliths in the Eastern Bushveld complex. *The Canadian Mineralogist*, 27: 509 – 523.
- Webmineral (en línea). 07.02 Multiple Oxides (A⁺ B⁺⁺)₂ X₄ Spinel group. 07.02.02 (Iron subgroup) (fecha de consulta: 8/11/2019). Disponible en: <http://webmineral.com/dana/dana.php?class=07&subclass=02&group=02#.X75JYumg-Uk>
- Williams, P. J., Barton, M. D., Johnson, D. A., Fontboté, L., de Haller, A., Mark, G., Oliver, N. H. S. y Marschik, R. (2005): Iron oxide copper – gold deposits: Geology, space – time distribution and possible modes of origin. *Economic Geology*. 100th Anniversary volume: 371 – 405.
- Žák, J., Verner, K. y Týcová, P. (2008): Grain – scale processes in actively deforming magma mushes: New insights from electron backscatter diffraction (EBSD) analysis of biotite schlieren in Jizera granite, Bohemian Massif. *Lithos*, 106: 309 – 322.

- Zarayskiy, G. P., Zharikov, V. A., Stoyanovskaya, F. M. y Balashov, V. N. (1987): The experimental study of bimetasomatic skarn formation. *International Geology Review*, 29: 761 – 858.
- Zharikov, V. A. (1970): Skarns. *International Geology Review*, 12: 541 – 559, 619 – 647, 760 – 775.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, L. y Joy, D. (2006): Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). En: *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (W. Zhou y Z. L. Wang, eds.). Springer US, Nueva York, 1 – 40.