



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Génesis y contrastes mineralógicos del
cuerpo manganesífero de Naopa en el
distrito de Molango, Hidalgo, México.**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera Geologa

P R E S E N T A

Brenda Patricia Álvarez Romero

DIRECTOR DE TESIS

M. en C. Augusto Antonio Rodríguez Díaz



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



La presente tesis de investigación fue en gran parte sustentada y fue posible por las facilidades otorgadas por:

Compañía Minera Autlán, Unidad Naopa, Departamento de Control de Calidad.

¡Muchas Gracias!



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN
CIENCIAS DE LA TIERRA
OFICIO FING/DICT/0594/2017

SRITA. BRENDA PATRICIA ÁLVAREZ ROMERO
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento que la opción de titulación: **POR TESIS**, así como el tema y contenido propuestos por el **M.C. Augusto Antonio Rodríguez Díaz** en calidad de **Director de Tesis**, han sido aprobados por el comité de titulación de la carrera de **Ingeniería Geológica** y se muestran a continuación

GÉNESIS Y CONTRASTES MINERALÓGICOS DEL CUERPO MANGANESÍFERO DE NAOPA EN EL DISTRITO DE MOLANGO, HIDALGO, MÉXICO.

- I INTRODUCCIÓN
- II YACIMIENTOS DE MANGANESO
- III METODOLOGÍA
- IV MARCO GEOLÓGICO
- V YACIMIENTO DE MANGANESO DE NAOPA
- VI ANÁLISIS DE YACIMIENTO DE MANGANESO
- VII CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS
- ANEXOS

Por otra parte, le comunico que le ha sido asignado el siguiente jurado que tendrá como función básica, avalar su trabajo escrito y autorizar la réplica oral requerida para la obtención del título profesional, de acuerdo al Reglamento de Opciones de Titulación vigente.

PRESIDENTE: DR. CARLOS EDUARDO GARZA GONZÁLEZ VÉLEZ
VOCAL: M.C. AUGUSTO ANTONIO RODRÍGUEZ DÍAZ
SECRETARIO: DR. ENRIQUE ALEJANDRO GONZÁLEZ TORRES
1ER. SUPLENTE: M.C. GERARDO FERNANDO ARRIETA GARCÍA
2DO. SUPLENTE: DR. FERNANDO NÚÑEZ USECHE

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de Administración Escolar, en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar del trabajo escrito, el título de este.

Asimismo, le recuerdo que para optar por el título profesional, es necesario haber acreditado el 100% de los créditos establecidos en el plan de estudios, haber realizado el Servicio Social de acuerdo con la Legislación Universitaria y haber aprobado el examen de comprensión de lectura de un idioma extranjero, en términos de lo dispuesto por el Consejo Técnico.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, Cd. Mx., 31 de mayo 2017
El Presidente del Comité de Titulación de Ingeniería Geológica

DR. ENRIQUE ALEJANDRO GONZÁLEZ TORRES

ccp Coordinador de la Carrera
ccp Interesado

DEDICATORIA

A ti mamá por apoyarme en todo momento, por siempre estar a mi lado y creer en mí, por ayudarme en cada etapa de mi vida tanto escolar como personal, por escucharme y aconsejarme, simplemente... no sé qué haría sin ti mami, te amo.

A ti papi porque a pesar de tu trabajo siempre has estado a mi lado en cada momento de mi vida dándome todo lo que necesitaba y más, por apoyarme, consentirme y aconsejarme, gracias por ser el mejor papá del mundo, te amo.

A mis abuelos, porque la vida no me pudo premiar con mejor cosa que con ellos. Gracias porque siempre han estado a mi lado apoyándome, ayudándome y consintiéndome en todo momento, los amo mucho.

A mi tío Pablo y a mi tío Toño, por todos sus consejos, regaños e incondicional apoyo y cariño. Gracias a mis títos consentidos.

A mis compañeros y amigos, que han hecho de mi experiencia universitaria una de las más maravillosas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi casa desde el bachillerato, por sus enseñanzas y por todas las personas que pude conocer gracias a esta gran institución.

A la Facultad de Ingeniería, por brindarme a los mejores maestros y por todas las herramientas que me proveyó para desarrollarme como ingeniera.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT (IG100116) “Origen-transporte-depósito de las menas y fluidos mineralizantes de los yacimientos hidrotermales de manganeso en México: caso de Talamantes Chihuahua y Montala de Manganeso SLP, a cargo del Dr. Eduardo González Partida por el apoyo financiero para la visita a la zona mineralizada, hechura de láminas delgadas y análisis de muestras.

A mi asesor de Tesis el M. en C. Augusto Antonio Rodríguez Díaz, por su esfuerzo, apoyo, dedicación y por todos los conocimientos que me ha brindado, que han sido fundamentales para mi formación y realización de la tesis.

De manera especial agradezco a mi asesor el Dr. Fernando Núñez Useche, quien me brindó su apoyo y conocimientos para realización de este proyecto y en especial para la caracterización de microfacies.

A mis sinodales, por sus valiosas sugerencias a la tesis, las cuales contribuyeron al mejoramiento y ordenamiento del presente trabajo; así como a mi desarrollo profesional.

A la Compañía Minera Autlán, por la oportunidad, apoyo, acceso, alojamiento y facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

Al Gerente de Mina de la Unidad Naopa el Ing. Lino Pérez, por permitirme realizar mi campaña de campo en la unidad y después por brindarme la confianza y apoyo en la realización de esta trabajo.

Quiero agradecer especialmente a la M. en C. Claudia Deyanira Pérez Ángeles, quien me brindó su confianza, buena disposición y apoyo incondicional para llevar a cabo este proyecto, así como por su amistad, consejos, recomendaciones y su constante seguimiento.

Al Ing. Adrián Valencia por su apoyo, conocimientos y facilidades otorgadas para la realización de la tesis. Además, quiero agradecer a los auxiliares de geología Antonio y Chabelo quienes fueron mis maestros en campo y por brindarme su confianza y amistad.

A Don Aureliano por su amistad, apoyo, confianza y por ser parte esencial de mi campaña de campo. Así mismo, a Roberto por todo su apoyo.

Índice

Resumen	1
Capítulo I – Introducción	3
I.1 Objetivos	4
1.1.1 Principal	4
1.1.2 Particulares	4
I.2 Hipótesis	5
I.3 Justificación	5
I.4 Antecedentes	7
I.4.1 Historia minera	7
I.4.2 Geología.....	8
I.4.3 Yacimientos Minerales del Distrito de Molango	8
1.4.4 Clasificación de los yacimientos	9
I.5 Localización de la zona de estudio.....	9
1.5.1 Localización del Distrito Manganesífero	9
1.5.2 Localización del yacimiento de Naopa	10
Capitulo II – Yacimientos de manganeso.....	12
2.1 Propiedades del manganeso	12
2.2 Tipología de Yacimientos de Manganeso	13
2.3 Origen del Yacimiento de Molango	20
2.4 Mercado del manganeso y producción en Minera Autlán.....	22
Capítulo III – Metodología.....	24
3.1 Campaña de campo y muestreo.....	24
3.2 Petrografía	24
3.4 Microscopio electrónico de barrido.....	26
3.5 Difracción de rayos X	27
Capítulo IV – Marco Geológico.....	29
4.1 Geología Regional.....	29
4.1.1 Precámbrico.....	29
4.1.2 Pérmico	29
4.1.3 Mesozoico	29
4.1.3.1 Triásico - Jurásico	29
4.1.3.2 Jurásico Inferior.....	30

4.1.3.3 Jurásico Medio	30
4.1.3.4 Jurásico Superior	30
4.3 Geología Local	36
Capítulo V – Resultados.....	44
5.1 Geología de la zona mineralizada	44
5.2 Generalidades del yacimiento:	44
5.2.1 Unidades litológicas del yacimiento (contacto entre formaciones):.....	44
5.2.2 Roca encajonante:	47
4.2.4 Textura y fábrica general de la roca encajonante:	49
5.4.5 Mineralogía del yacimiento:.....	49
5.3 Asociaciones de microfacies en la Formación Chipoco.....	51
5.3.1 Mudstone-wackestone con filamentos y ostrácodos:	52
5.3.2. Packstone de litoclástos con restos de peces:	53
5.3.3. Packstone de ostrácodos:.....	54
5.3.3 Grainstone de ooides y oncoides:	54
5.4 Asociación mineralógica	55
5.4.1 Sulfuros y sulfatos.....	55
5.4.2 Óxidos y carbonatos.....	58
5.5 Variación del contenido de Fe en la mineralización de Mn	61
5.5.1 Zona 1 + 500:	61
5.4.1.1 Zona 1 + 500 –Baja ley.	61
5.4.1.2 Zona 1 + 500 – Alta ley.....	62
5.5.2 Zona 1 + 300:.....	63
5.4.2.1 Zona 1 + 300 – Alta relación.....	63
5.5.3 Zona 1+ 100:.....	66
5.5.4 Zona 0 + 980:.....	69
5.5.5 La Cueva.....	69
Capítulo VI - Discusión.....	72
6.1 Geología regional y ambiente tectónico.....	72
6.2 Generalidades del yacimiento	75
6.3 Aproximación de facies y ambiente sedimentario de depósito en el yacimiento.....	79
6.3.1 Aproximación de facies.....	79
6.3.1.1 Mudstone- wackstone con filamentos y ostrácodos (RMF 5).....	79

6.3.1.2 Packstone de litocláastos con restos de peces (RMF 9).....	80
6.3.1.3 Packstone de ostrácodos (RMF 18).....	81
6.3.1.4 Grainstone de ooides y oncoides (RMF 29).....	81
6.3.2 Ambiente sedimentario	84
6.4 Asociación mineralógica	88
6.5 Variación del contenido de Fe en la mineralización	90
Capítulo VII - Conclusión y recomendaciones	96
7.2 Recomendaciones.....	98
Referencias:.....	98

Resumen

El yacimiento de Naopa se ubica dentro del Distrito Manganesífero de Molango, Estado de Hidalgo, se localiza en la parte centro del mismo, en la zona se encuentran los depósitos de manganeso de grado metalúrgico más importantes de América del Norte. Su mineralización comprende principalmente carbonatos de manganeso y en menor cantidad óxidos de manganeso explotados a cielo abierto y mina subterránea. La zona mineralizada de Naopa está constituida principalmente por rocas sedimentarias carbonatadas pertenecientes a la Formación Chipoco del Jurásico Tardío (Kimmeridgiano-Tithoniano).

El yacimiento manganesífero se encuentra alojado en caliza manganesífera de alta densidad que contiene finas laminaciones de pirita y óxidos/hidróxidos principalmente. La mineralización sinsedimentaria de tipo estratiforme, tiene una actitud de sus estratos preferentemente hacia el SW.

La asociación mineralógica está compuesta principalmente por calcita-Mn + rodocrosita + kutnohorita + pirita + marcasita + hematita + goethita/ferrihidrita + calcopirita + esfalerita + birnessita + barita + titanomagnetita. La mineralización tardía en vetas y vetillas comprende calcita-Mn + rodocrosita + aragonito + dolomita + cuarzo + kutnohorita + rodonita. Por otro lado, las texturas dentro de la roca encajonante van desde mudstone hasta grainstone, siendo en la mudstone la mayor concentración de manganeso; mientras que su fábrica es laminar, nodular y estilo-laminar.

Con base en la distribución geográfica, litología y bioclastos, la zona mineralizada consta de cuatro microfacies que describen el posible ambiente de depósito de la Formación Chipoco: 1-Mudstone-wackstone con filamentos y ostrácodos. 2-Packstone de litoclásticos con restos de peces. 3-Packstone de ostrácodos. 4-Grainstone de ooides y oncoides. Esta formación comprende desde ambientes someros y de alta energía hasta sedimentos pelágicos de baja energía, abarcando casi todos los ambientes de depósito en una rampa.

El origen de este yacimiento ha sido controversial, sin embargo, se propone un modelo de depósito tipo SEDEX que involucra una nube hidrotermal como fuente del Mn proveniente del proceso extensional originado por la apertura del Golfo de México (Triásico-Jurásico). Una vez que el Mn es introducido a la cuenca, éste es afectado por cambios físico-químicos generados debido a la comunicación entre la fosa de Huayacocotla con el Golfo de México, esta comunicación es evidenciada por la presencia de calpionélidos en la roca encajonante.

Las cuencas anóxicas son escenarios de transporte-depósito eficientes para el manganeso, ya que las condiciones empobrecidas en oxígeno favorecen su solubilidad generando su movilización hacia arriba de la columna de agua, encontrándose con condiciones oxigenadas, volviéndose insoluble y favoreciendo su precipitación como óxidos-hidróxidos. Este cambio de oxigenación en la columna de agua es evidenciado por

la abundante presencia de filamentos en la roca encajonante, que indican una deficiencia de oxígeno durante el depósito; y por la presencia de restos de peces, indicando que la columna de agua se encontraba bien oxigenada. Para lograr la preservación de los óxidos-hidróxidos, el límite redox tuvo que haber variado para permitir que las fases minerales no se volvieran a disolver.

El enriquecimiento de Mn en los carbonatos se puede explicar debido a la sobresaturación de carbonatos en el medio junto con la presencia abundante de iones Mn^{2+} , favoreciendo su entrapamiento; o por reducción bacteriana de Mn-óxidos/hidróxidos durante su sepultamiento temprano.

Capítulo I – Introducción

El manganeso es un elemento de la tabla periódica con símbolo Mn y con número atómico 25. (Azareño, 2006; Calister, 2007). En sistemas geológicos se distingue por ser un metal bastante reactivo, a pesar de reaccionar lentamente, se oxida con facilidad en presencia de aire o ambientes oxidantes formando minerales de óxidos (Lenntch, 2007).

El Mn tiene diversas aplicaciones industriales. Para su uso, los minerales de mena de Mn suelen tener un tratamiento metalúrgico previo. Su mayor aplicación radica en la industria del acero, ya que el manganeso le da firmeza y resistencia a este tipo de aleaciones. También tiene muchas otras aplicaciones en la industria, por ejemplo, se usa como un agente catalizador en pinturas y barnices, como decolorante en la fabricación de vidrio, como suplemento en alimento para ganado, en la remediación de suelos y agua contaminada, etc. (Autlán, 2005; Lenntch, 2007). Además, en aspectos de salud es necesario su consumo para la vida de los humanos.

Este metal no se encuentra en la naturaleza en estado nativo, aun así está ampliamente distribuido en cerca de 300 minerales diferentes de los cuales cerca de doce son importantes comercialmente. Debido a su gran afinidad con el oxígeno generalmente se presenta en forma de óxidos, silicatos y carbonatos. La principal mena de manganeso es la pirolusita (MnO_2), pero también existen otras menas importantes como la romanechita (psilomelana) $[(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10}]$, la rodonita $[(\text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3]$, la rodocrosita ($\text{Mn}^{+2}\text{CO}_3$), braunita $[\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_6\text{SiO}_{12}]$, entre otras. (Briceño, 2007).

A pesar de sus aplicaciones industriales y de su importancia para la producción de acero, su explotación y mercado está a cargo de pocos países, por ejemplo China, India, Sudáfrica, Australia, Brasil, Kazakhstan, E.U.A. y Canadá, los cuales incrementaron la producción de acero en los últimos años, lo que produjo un alza en la demanda y continuamente una depresión en los precios, restringiendo la actividad minera como explotación y exploración. En el 2015 se manifestó un ligero repunte de la producción mundial de manganeso al pasar de 17.8 Millones de Toneladas en el 2014 a 18.1 Millones de Toneladas. En México los actuales productores de Mn se encuentran en Hidalgo, San Luis Potosí, Zacatecas, Chihuahua y Coahuila, siendo el primero el de mayor producción con 188,29 Ton, que representa el 90% de extracción de Mn nacional y el 99.7% de extracción en el Estado de Hidalgo (SGM, 2014; Minería en línea, 2017).

En México la actividad económica de extracción Mn se desarrolló a inicio del siglo XX debido a la demanda de E. U. A. durante la Primera Guerra Mundial, Segunda Guerra Mundial y mediado-finales de ese siglo por los conflictos bélicos de E.U.A. con Corea y Vietnam. En las últimas décadas el manganeso ha tomado importancia desde el punto de vista metalúrgico colocando a México como unos de los principales productores mundiales,

teniendo una significativa producción a inicios del siglo XXI por la creciente demanda de acero por parte de China, Japón e India (Comisión Chilena del Cobre, 2014; Autlán, 2006-2015).

Desde 1959 Minera Autlán es dueña del depósito manganesífero de Molango en el estado de Hidalgo, el cual es uno de los más ricos del mundo. Dada la dependencia nacional en la producción de Mn de un solo yacimiento (Molango, Hidalgo), y por el carácter estratégico de este metal, es indispensable contar con información geológica que caracterice y clasifique a la mineralización de Molango para detonar su potencial y orientar a la exploración de depósitos similares, sin embargo, no se tiene una amplia gama de estudios técnicos (Tavera Amezcua y Alexandri, 1962-1964; Moreno Ruiz, 1969) y es insuficiente la información científica sobre este yacimiento de clase mundial (e.g. Okita, 1992).

El yacimiento de manganeso del distrito de Molango se encuentra dentro de los depósitos más grandes del mundo, incluido en una franja potencial con unos 50 km de longitud por 25 km de anchura, siendo el yacimiento más importante de Norteamérica con un origen aún debatido (Okita, 1992). Este distrito cuenta con tres unidades repartidas y explotadas (Nonoalco, Naopa y Molango), ya que el manto manganesífero no se encuentra en forma continua.

Desde su reapertura en el año 2011, el tajo de Naopa se explota un manto con rumbo N45°W y recumbencia hacia el SW. Se encuentra emplazado en la Formación Chipoco la que consta de una alternancia de caliza y lutita calcárea (Hermoso de la Torre y Martínez-Pérez, 1972). En este trabajo se presentan los resultados geológicos, petrográficos, de microscopio electrónico de barrido, de difracción de rayos X y de microsonda electrónica que permitirán a caracterizar al yacimiento, contribuyendo con información relevante para poder reconocer los procesos que dieron origen a la mineralización.

I.1 Objetivos

1.1.1 Principal

Determinar a través de las asociaciones minerales así como de la evaluación en el contexto geológico del yacimiento, el origen de la mineralización mantiforme de manganeso de la mina Naopa en el Distrito Molango y las implicaciones del enriquecimiento de hierro en la mena manganesífera.

1.1.2 Particulares

Caracterizar la estructura mineralizada y las unidades litológicas asociadas con la mineralización.

Precisar las asociaciones minerales de mena y ganga en la estructura mineralizada y caracterizar sus texturas para definir una asociación mineral.

Realizar una aproximación de microfacies para interpretar su posible ambiente sedimentario.

Determinar el origen del contenido de hierro en la mena.

I.2 Hipótesis

Los depósitos estratiformes de óxidos y carbonatos de manganeso en el municipio de Molango están asociados a secuencias clásticas- carbonatadas mesozoicas lo que indica un ambiente marino durante la posible mineralización, luego entonces, el origen presumible del depósito es de tipo sedimentario o sedimentario-exhalativo depositado en una cuenca formada durante el proceso de la apertura del Golfo de México durante el Jurásico Medio, si y solo si las asociaciones minerales, texturas, y los resultados obtenidos en la asociación de facies son congruentes con este tipo de mineralizaciones en el contexto geológico donde se alojan los cuerpos mineralizados.

I.3 Justificación

México cuenta con uno de los diez yacimientos manganesíferos más grandes del mundo, solo por debajo de Sudáfrica, Georgia-Ucrania-Kazakhstan, India y Brasil. La producción en el 2015 de Mn en el Distrito de Molango tuvo un acumulado de ventas netas de 221 millones de dólares, 6% menos que las ventas del 2014 y en 2016 solo obtuvo \$179.9 millones de dólares. Este descenso fue ocasionado por la desaceleración de la economía y la caída en el consumo de acero en China (Autlán, 2015-2016). A pesar de esto, durante el primer trimestre del 2017, las ventas netas de Autlán ascendieron a 83.9 millones de dólares (Minería en línea, 2017).

El minado del yacimiento de Molango ha estado a cargo de la Compañía Minera Autlán (CMA) desde 1960. Su producción consta de varias minas, donde destaca el cuerpo mineralizado del Tajo Naopa con 1000 ton/día. El manganeso extraído de esta zona además del consumo nacional se exporta a E.U.A., Asia, Sudamérica y Europa. De acuerdo con las propiedades físicas y químicas, el manganeso tiene diversos usos; resulta un elemento importante debido a su gran variedad de aplicaciones en diferentes campos de la industria. En primera instancia el manganeso extraído del Distrito de Molango se destina a la industria del acero de forma directa o como materia prima para ferroaleaciones, además, desde hace varias décadas este producto también ha sido indispensable en la fabricación de pilas secas, como pigmento para la industria cerámica, en la fabricación de fertilizantes y de micronutrientes animales (Autlán, 2015).

En los últimos años estas aplicaciones han aumentado y se han diversificado. El manganeso ha sido ampliamente utilizado como fuente principal en la obtención de ferritas, las que tienen aplicación en la industria electrónica y en las tecnologías de información. Por otro lado, se ha encontrado que el Mn es un catalizador efectivo y de bajo costo para la oxidación de metano y de monóxido de carbono, lo cual es un método eficaz para controlar la contaminación del aire (Briseño y Rodríguez, 2007); así mismo, los minerales de manganeso pueden ayudar a mitigar la contaminación en agua y suelo, ya que tienen una gran capacidad de absorción de metales pesados. Por último, el manganeso es un elemento esencial del suelo, por lo que es de gran importancia como nutriente de plantas y animales, incluyendo en la dieta de los seres humanos.

La importancia de estudiar este yacimiento radica en que, a pesar de ser un depósito de relevancia tanto nacional como mundial, solo se cuenta con moderada información de carácter técnico y alguna de afinidad científica donde se presumen las características del yacimiento e interpretaciones sobre su origen. Es por esta razón que resulta importante estudiar a este tipo de depósito. La finalidad de hacer más estudios de carácter detallado, es para conocer los aspectos metalogénicos que definen el potencial de este yacimiento, así como plantear estrategias de exploración en la región y en otros lugares del país con contextos geológicos similares. Además de que presenta problemas con respecto al alto contenido de hierro en la mena, lo que causa que ciertas zonas ricas en manganeso sean difíciles de explotar y requieran mayor trabajo de la metalurgia para el separado de dicho mineral.

En particular el yacimiento del Tajo Naopa ofrece una oportunidad científica relevante en el conocimiento de los depósitos de manganeso por su contexto geológico y litológico para evidenciar y entender un ambiente de mineralización, lo que justifica la realización de estudios detallados de las características de la estructura, mena, paragénesis y la aplicación de técnicas más sofisticadas para determinar las condiciones físico-químicas durante los procesos de fuente-transporte-deposito.

Conocer el modelo genético del yacimiento implica generar el sustento de guías de exploración regional y, consecuentemente, ayuda a entender la geometría y condiciones de formación del cuerpo mineralizado sirviendo como un guía local para la ampliación de reservas. Dependiendo de la clasificación genética se adopta un método de exploración ya que cada depósito tiene una mineralogía característica y distintiva.

Dado que el manganeso tiene amplias aplicaciones y se siguen descubriendo nuevas, es evidente que su demanda aumentará en los próximos años y es recomendable empezar a darle más importancia a otras aplicaciones asociadas a este elemento, además del uso que tiene en la industria del acero.

I.4 Antecedentes

I.4.1 Historia minera

El comienzo de la exploración por manganeso en las zonas cercanas a Molango comenzó en 1960 por la Compañía Minera Autlán, S.A de C.V, una empresa mexicana fundada en 1953. En 1962 comenzó la explotación de óxidos de manganeso, cerca del poblado de Chipoco, al norte del distrito minero, y en 1964 se inició el desarrollo del proyecto Molango; pero fue hasta 1968 que comenzó la explotación a cielo abierto del tajo Tetzintla y en 1974 la explotación de la mina subterránea Acaxochitlán, ubicadas en el extremo norte del distrito. En 1964 se inició la explotación por bióxido de manganeso en la unidad Nonoalco ubicada en el extremo sur del distrito.

El depósito de Tetzintla fue clasificado como un yacimiento epigenético; allí el manganeso se presenta en forma de óxidos derivados de los carbonatos, resultado de una transformación secundaria de los sedimentos manganesíferos producidos por oxidación y lixiviación. Las rocas carbonatadas se lixiviaron con aguas meteóricas ácidas, que liberaron iones de Mn^{++} , Fe^{++} y Mg^{++} . Cuando se neutralizó la acidez y comenzó la presencia de oxígeno inició a precipitar el manganeso y algo de hierro en forma de hidróxido, que finalmente pudo cristalizar como óxido. Este yacimiento estaba compuesto por bióxidos demanganeso, se presentan minerales como nsutita $[(Mn^{2+})_x (Mn^{4+})_{1-x} (O)_{2-2x} (OH)_{2x}]$, pirolusita (MnO_2), criptomelano $[K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}]$, hausmanita y birnessita $[(Na,Ca)_{0.5}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1.5H_2O]$ con ocre (hematita y limonita). (Consejo de Recursos Minerales, 1992).

Actualmente Minera Autlán cuenta con tres unidades mineras en producción, Molango, Naopa y Nonoalco.

La unidad minera Molango cuenta con el único horno de nodulización en el mundo, en el que se producen los nódulos de manganeso, los cuales sirven perfectamente para fabricar ferroaleaciones. Gracias a un buen proyecto de exploración de la empresa las reservas de mineral garantizan el futuro de la operación continua por varias décadas.

La unidad de Nonoalco es una mina de cielo abierto en donde se extrae bióxido de manganeso natural (MnO_2). Se ha empleado tecnología avanzada para introducir al mercado el MnO_2 natural grado batería, como materia prima esencial en la fabricación de pilas secas. En la última década, la compañía introdujo el procesamiento de óxido manganeso (MnO), usado en fertilizantes y de micronutrientes animales a nivel mundial.

La Unidad Minera de Naopa se encuentra ubicada en el centro del Distrito Manganesífero de Molango. Dado que extraen carbonatos en su mayoría, su mineral se envía tanto al horno de nodulización como a la industria siderúrgica, por lo que sus reservas resultan estratégicas para la producción total del distrito (Autlán, 2015).

1.4.2 Geología

En la región de Molango aflora la Formación Huayacocotla representando al Jurásico Inferior. Dicha unidad está constituida por conglomerado, arenisca, limolita y lutita con presencia de amonites y plantas, lo que implica un cambio de ambiente marino a continental.

El Jurásico Medio está representado por dos unidades, la Formación Cahuwasas compuesta de areniscas, conglomerados y limolita de color rojo, y por la Formación Tepéxic constituida de calizas arenosas, margas y lutitas con fósiles de trigonias y ostras.

El Jurásico Superior contiene a las formaciones Santiago, Chipoco y Pimienta. La Formación Santiago está formada de limolita negra y calcárea y caliza negra con amonites. La Formación Chipoco está compuesta de cuatro miembros, el primero consta de caliza manganesífera y lutita calcárea, el segundo contiene arenisca y lutita calcáreas, la tercera consta de limolita y lutita calcáreas con intercalaciones de caliza arcillosa, y el cuarto miembro está compuesto de caliza y lutita negra. Esta formación es de suma importancia porque es en la cual se encuentra alojada la mineralización de manganeso.

El ambiente de depósito de la Formación Chipoco es controversial, existen varias teorías propuestas por diferentes autores, como Maynard (1990) que propone un depósito de facies de talud, Okita (1992) sugiere un origen relacionado a cargas de sedimentos fluviales o a actividad hidrotermal asociada con la apertura del Golfo de México, etc.

Por último, la Formación Pimienta está conformada por caliza y lutita negra con nódulos, lentes de pedernal y amonites. (Ochoa-Caramillo et al., 1998).

1.4.3 Yacimientos Minerales del Distrito de Molango

Desde 1960 Minera Autlán emprendió un trabajo de exploración en el área de Molango para localizar yacimientos que se pudieran explorar inmediatamente y para localizar todos los cuerpos de baja ley que fueran posibles, con el propósito de conocer sus características y que en algún momento pudieran ser explotables (Tavera Amezcua y Alexandri, 1962-1964).

Actualmente las tres obras mineras: Unidad Molango, Unidad Naopa y Unidad Nonoalco presentan una morfología estratiforme con una orientación preferencial de NW-SE, y de aproximadamente 30 km de ancho. El espesor del horizonte de manganeso es de aproximadamente 65 m y se encuentra encajonado en una secuencia sedimentaria del Jurásico Superior, conformada por caliza, lutita, limolita y arenisca (Azpeitia, 2007).

Es posible reconocer dos paragénesis; la primera al norte de Otongo (Unidad Molango) con un espesor aproximado de ± 65 m compuesta de calcita manganesífera (MnCaCO_3), kutnahorita $[\text{Ca}(\text{Mn}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{CO}_3)_2]$, rodocrosita (MnCO_3) y calcita (CaCO_3) con arcilla, cuarzo (SiO_2), pirita (FeS_2) y magnetita (Fe_3O_4) con un ley de 25-30%

de Mn, y la segunda en la parte de Nonoalco compuesta de nsutita $[(Mn^{2+})_x (Mn^{4+})_{1-x} (O)_{2-2x}(OH)_{2x}]$ y cantidades menores de psilomelano $[(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}]$, pirolusita $(Mn^{+4}O_2)$, criptomelana $[K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}]$ y hausmannita $(Mn^{+2}Mn^{+3}_2O_4)$ con una ley de 12-18% de Mn dentro de una caliza manganesífera (Okita, 1992).

1.4.4 Clasificación de los yacimientos

Existen varias formas para clasificar a los yacimientos minerales de Mn. Las dos más generales son con base en su origen y en la litología, aunque en los últimos años se ha empleado la clasificación geoquímica con base en datos mineralógicos y geoquímicos tomados de distintos yacimientos de manganeso de todo el mundo. Rodríguez-Díaz en 2005, realizó un trabajo en el que presentó de manera resumida las clasificaciones de los yacimientos minerales: 1) clasificación genética: se pueden subdividir en depósitos sedimentarios (factores exógenos), hidrotermales (estructura de vetas, stockworks y brechas), metamorfizados (producto de metamorfismo de contacto o regional), por intemperismo (producto de descomposición química o infiltración de aguas superficiales), 2) clasificación litológica de los yacimientos minerales y 3) clasificación de los depósitos de manganeso por sus características mineralógicas y geoquímicas (Supergénico e Hidrotermal).

En este trabajo, se toma como referencia para la clasificación del depósito el trabajo de Rodríguez-Díaz et al. (2005) con algunas modificaciones. Se clasificará al yacimiento desde el punto de vista genético.

1.5 Localización de la zona de estudio

1.5.1 Localización del Distrito Manganesífero

El Distrito Manganesífero de Molango se encuentra en el noreste del Estado de Hidalgo, cubriendo un área de aproximadamente 1250 km², 50 km en dirección norte-sur y 25 km en dirección oriente-poniente. El centro del distrito queda aproximadamente a 160 km al noreste de la Ciudad de México y a unos 85 km en línea recta al norte de Pachuca. Las coordenadas geográficas del Distrito de Molango son 98° 55' L.W.G y 20° 55' L.N., comprendiendo los municipios de Molango de Escamilla, Xochicotlán, Lolotla, Tepehuacán de Guerrero y Tlanchinol. Se localiza dentro de la provincia de la Sierra Madre Oriental y dentro de la subprovincia Carso Huasteco (Figura 1.1).

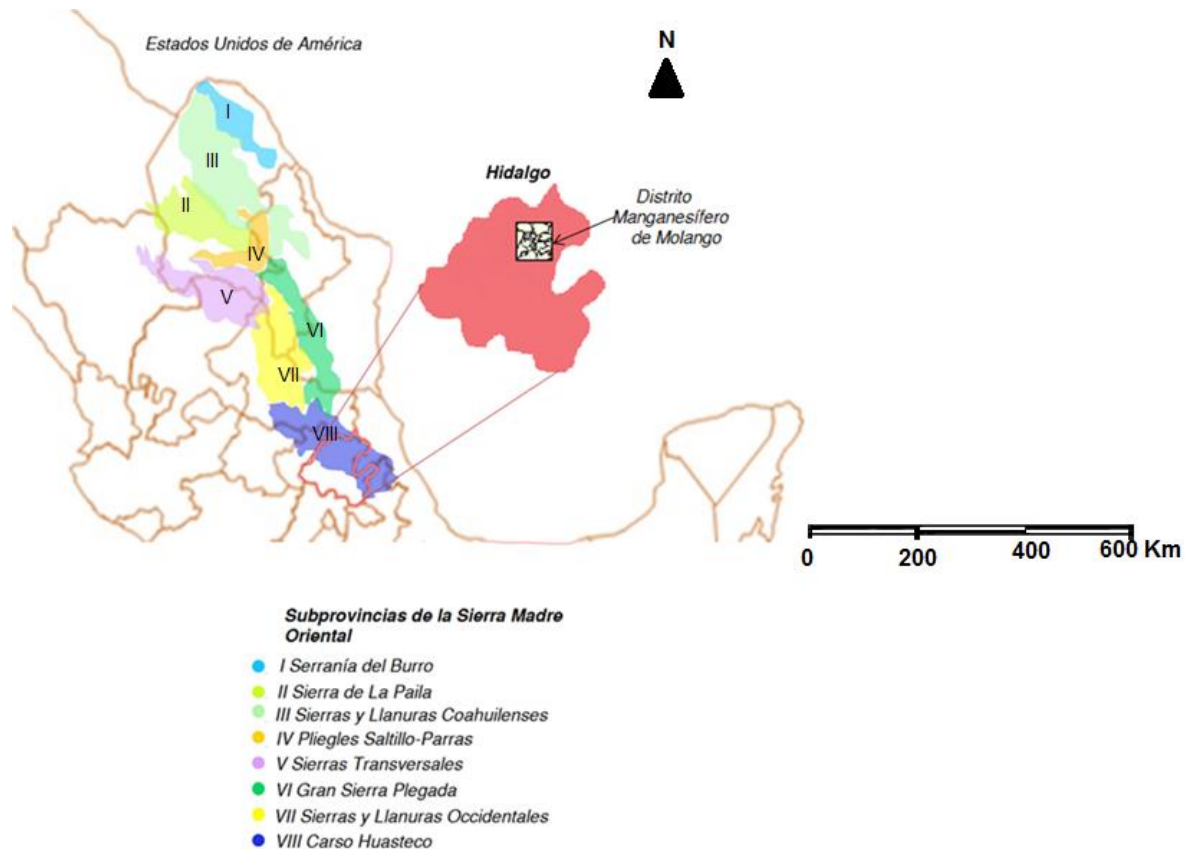


Figura 1.1 Mapa de la ubicación del Distrito Manganésífero de Molango (Modificado de sierra-madre-oriental.blogspot.mx)

1.5.2 Localización del yacimiento de Naopa

El yacimiento de Naopa cubre un área de 90.1ha aproximadamente, y está localizado dentro del Municipio de Molango, Hidalgo, en la parte central del Distrito Manganésífero; a 10 km al noroeste de Molango de escamilla y a 11 km al suroeste de Otongo.

El yacimiento de Naopa se nombró así debido al pequeño poblado que se localiza a menos de 1 km del tajo hacia la parte noroeste. Sus coordenadas geográficas son 98° 45' L.W.G. y 20° 54' L.N.

Para llegar a la unidad se toma la carretera federal N° 105 México-Tampico hasta el kilómetro 140, donde se encuentra la desviación hacia Naopa, que es una carretera de terracería que cubre 9 km a partir del poblado de Tlaxcango (Figura 1.2).

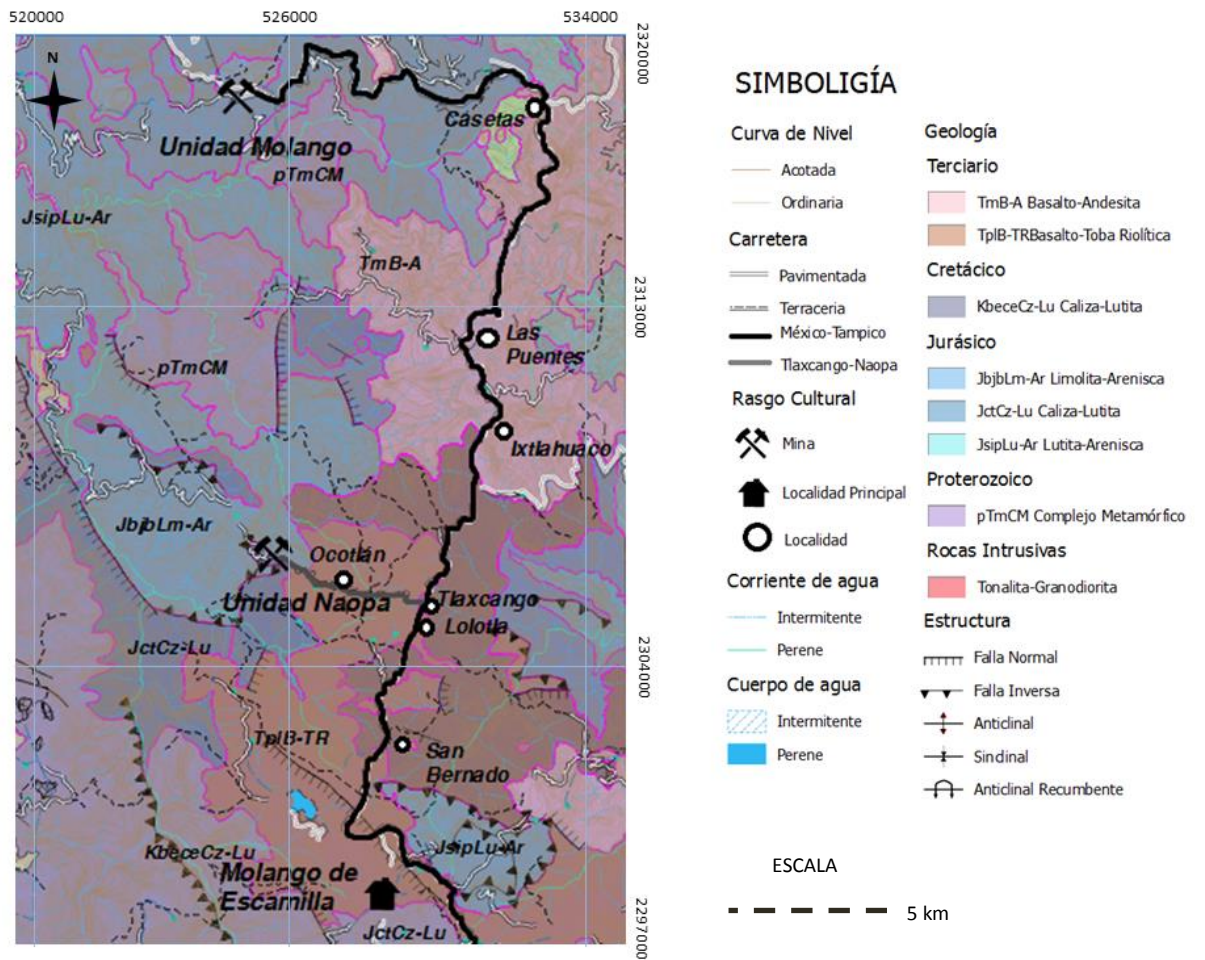


Figura 1.2 Mapa de la ubicación del tajo Naopa.

Capítulo II – Yacimientos de manganeso

2.1 Propiedades del manganeso

Para entender cómo se distribuye el manganeso en la corteza terrestre es importante conocer sus propiedades químicas y físicas, ya que estas rigen su comportamiento en el sistema Tierra. Algunas de sus propiedades más importantes son:

1. El Mn es un metal de transición con comportamiento análogo al hierro.
2. El estado natural del manganeso es sólido (generalmente no magnético).
3. Su punto de fusión es de 1517 °K, mientras que su punto de ebullición es de 2235 °K (Elementos, 2011).
4. Presenta estados de oxidación de 1⁺ hasta de 7⁺, siendo los más comunes 2⁺, 4⁺ y 7⁺.
5. El manganeso se oxida con facilidad en presencia de aire formando una capa castaña de óxido y/o a temperaturas altas (Lenntech, 2007).
6. Es fácilmente soluble en aguas que contengan CO₂.
7. Es transportado en solución bajo condiciones reductoras y ácidas.
8. La precipitación de los óxidos e hidróxidos de Mn tiene lugar en forma escalonada, es decir, primero precipitan fases precursoras transitorias que gradualmente dan lugar a especies más estables.
9. Los depósitos recientes de Mn se localizan predominantemente en los fondos oceánicos, especialmente en dorsales, y menos frecuente en aguas someras.
10. En su forma primaria está ligado a magmas básicos y de acidez media, y puede ser fraccionado y transportado mediante soluciones acuosas hidrotermales (Rodríguez–Díaz et al., 2005).
11. Su abundancia en la corteza terrestre es de 0.09% ocupando la posición número 13, mientras que su abundancia en el manto es de .02% y en el océano es de .0004%. (Lenntech, 2007; Varela, 2014; El agua de mar, 2014)
12. El Mn²⁺ es soluble en condiciones reductoras, mientras que Mn³⁺ y Mn⁴⁺ son menos solubles y forman óxidos en condiciones relativamente oxidantes y alcalinas.

2.2 Tipología de Yacimientos de Manganeso

Debido a la demanda del Mn, su producción en todo el mundo llegó en 2015 a 18 millones de toneladas, cifra superior a 17,8 millones de toneladas que se obtuvieron en 2014. Su explotación y mercado está a cargo de pocos países, por ejemplo Sudáfrica, China, Australia, Gabon e India, los cuales incrementaron la producción de acero en los últimos años, lo que produjo un alza en la demanda y continuamente una depresión en los precios (INN, 2017). Dentro de los yacimientos más grandes del mundo se encuentran los del campo Kalahari en Sudáfrica y Botswana, Moanda en Gabón, Molango en México, y Nikopol en Ucrania (Figura 2.1) (Laznicka, 2010).

México cuenta con uno de los yacimientos más grandes del mundo, es por esto que la clasificación y caracterización de los yacimientos se vuelve cada vez más importante. Es vital conocer bajo qué condiciones geológicas se puede esperar la acumulación de un mineral para su prospección, exploración y explotación.

La clasificación de los yacimientos de manganeso se hace con base en sus características geológicas y estructurales específicas, pero esto varía dependiendo de cada autor. La geoquímica ha estado tomando importancia en la clasificación, basándose en evidencias mineralógicas y geoquímicas, provenientes de caracterizaciones de distintos yacimientos de todo el mundo.

A continuación se expone la clasificación de los yacimientos de manganeso más importantes con base en sus características genéticas.

- Depósitos sedimentarios: El depósito de manganeso se origina por procesos exógenos como intemperismo, erosión y diagénesis en las rocas (Rodríguez-Díaz et al., 2005). Generalmente se acumula en cuencas sedimentarias poco profundas (50-300 m) donde la anoxia juega un papel fundamental, el metal precipita principalmente junto con carbonatos, arcillas y areniscas, frecuentemente con capas de coquinas. Los depósitos están asociados a bordes de cuencas intracratónicas marinas someras donde las aguas estancadas carecen de oxígeno. Esta ausencia de oxígeno provoca el aumento de Mn disuelto en las aguas más profundas de la cuenca, dando origen al depósito de lutitas negras en la parte más profunda y la precipitación de Mn en la zona poco profunda y oxidante de la plataforma marina (Figura 2.2).

El origen del manganeso disuelto en las cuencas se cree que podría ser el resultado del lixiviado de las rocas debido a efectos de meteorización, como la descomposición de minerales manganesíferos, y/o transportado por corrientes de aguas a cuencas cerradas (Figura 2.2) (U.Chile, sin fecha).

Porcentaje de mena de Mn en el mundo

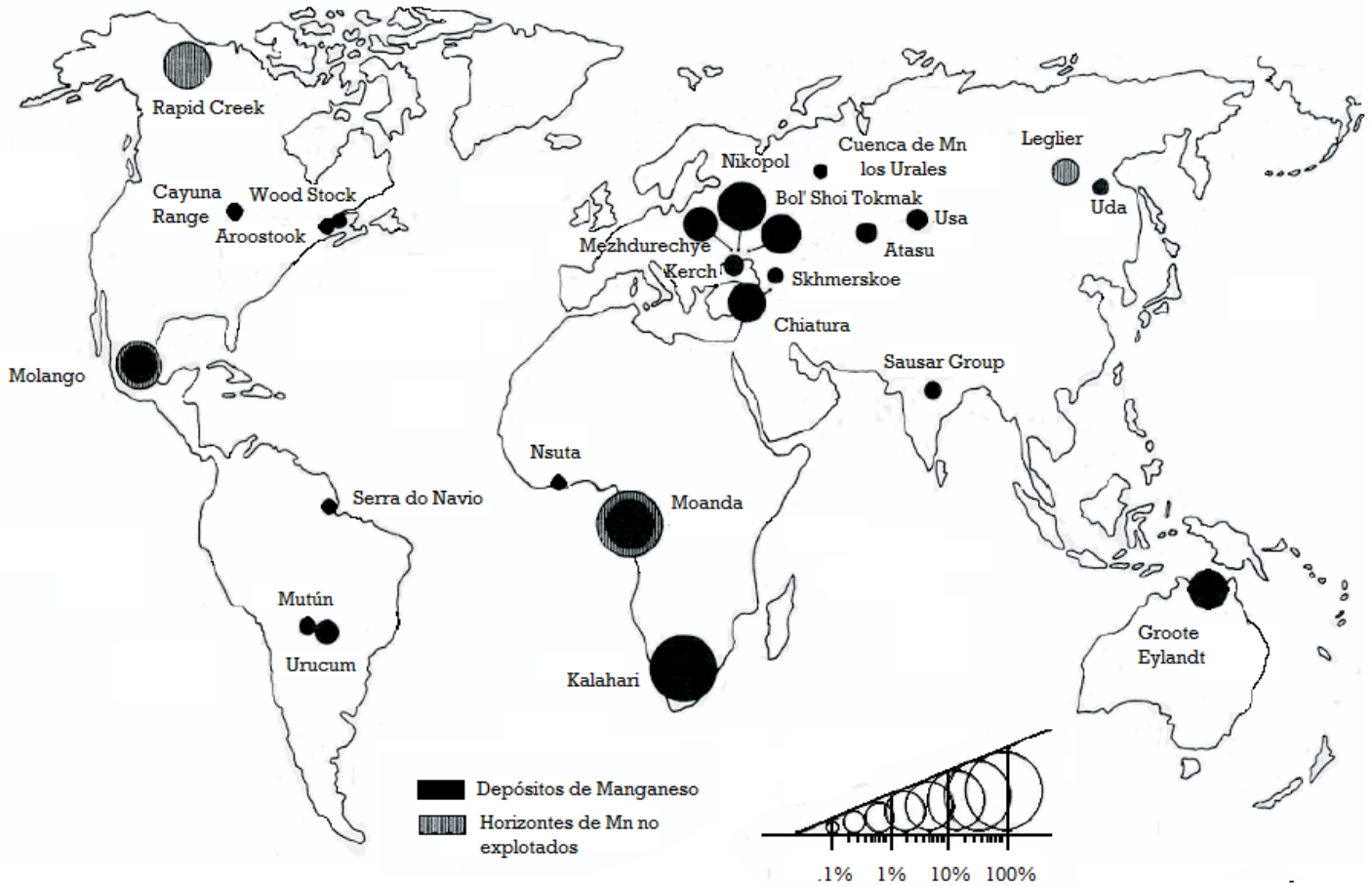


Figura 2.1. Mapa que muestra los lugares en el mundo con mayores acumulaciones de Mn, explotadas y sin extraer. (Modificado de Rodríguez-Díaz, 2009)

Este modelo lo proponen Klein y Beukes (1993), quienes explican que el Fe o en este caso el Mn (comportamiento análogo) proveniente de una fuente profunda (océano reducido) es introducido a un ambiente más somero de plataforma por corrientes de surgencias (*upwelling*). Dichas corrientes interactúan con aguas más someras donde el Mn es oxidado (niveles someros donde la luz solar puede penetrar) y posteriormente ocurre su precipitación.

Otro aspecto muy importante es que la mayoría de los depósitos sedimentarios de manganeso se formaron en ambientes similares a los ambientes formadores de BIFs (*Banded Iron Formations*) e *ironstones*. Esto no es de sorprenderse, ya que las propiedades químicas del Fe son muy similares, su comportamiento geoquímico está controlado por su potencial de oxidación: el Mn^{2+} es soluble en condiciones reductoras y acidas, mientras que Mn^{3+} y Mn^{4+} son menos solubles y forman óxidos en condiciones relativamente oxidantes y alcalinas. Estos depósitos se encuentran estratificados, es decir, las bandas con alto contenido en Fe están separadas de las bandas ricas en Mn, esto se debe a que el Fe^{2+} se oxida más fácilmente que el Mn^{2+} ,

generando que el Fe precipite más rápido mientras que el Mn permanece en solución. Uno de los ejemplos más representativos se encuentra en Kalahari, Sudáfrica (óxidos de Mn estratificados) (Robb, 2005).

Los minerales más comunes presentes en los depósitos sedimentarios y de origen supergenético son la pirolusita (MnO_2), romanechita (psilomelana) $[(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10}]$, manganocalcita (calcita con Ca y Mn), rodocrosita (MnCO_3), calcofanita $[(\text{Zn},\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, coronadita $[\text{Pb}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$, crednerita (CuMnO_2), groutita $[\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})]$, hollandita $[\text{Ba}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}]$, litioforita $[(\text{Al},\text{Li})\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2]$, manganita $[\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})]$, nsutite $[\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_{2x}\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}]$, quenselita $[\text{PbMn}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})]$, ramsdellita (Mn^{4+}O_2), todorokita $[(\text{Mn}^{+2},\text{Ca},\text{Na},\text{K})(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+2},\text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ y woodruffita $[(\text{Zn},\text{Mn}^{+2})\text{Mn}^{+4}_3\text{O}_7 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}]$. (Nicholson, 1992; U.Chile, Sin fecha).

Este tipo de depósitos son de gran importancia debido a que tanto los depósitos sedimentarios de Mn como sus equivalentes metamórficos producen la mayor parte del Mn en el mundo. Contienen cerca del 30% de las reservas de manganeso del Fanerozoico y más del 70% en rocas del Cenozoico. En 2015 el primer productor mundial de manganeso fue Sudáfrica con 6,200 (MTm) seguido por China con 3,000 (MTm) y Australia con 2,900(MTm). México ocupó el puesto número 9 con 240 (MTm) (SGM, 2015). Algunos ejemplos de yacimientos a nivel mundial son “Nikopol” en Ucrania y “Chiatura” en Georgia (Figura 2.1) (Rodríguez-Díaz et al., 2005).

Con respecto a la geoquímica, el comportamiento tanto el hierro como el manganeso está gobernado por los procesos de óxido-reducción; al pH del agua de mar (elementos, 2011) o de las aguas superficiales frescas (~ 5-7), el Mn debe ser soluble, a menos que se encuentre en condiciones fuertemente oxidantes.

Existen minerales como la todorokita $[(\text{Mn}^{+2},\text{Ca},\text{Na},\text{K})(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+2},\text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ y la birnessita $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ que se comportan de manera muy similar al de los óxidos más simples, es decir, la adición de azufre al sistema no cambia su comportamiento apreciablemente debido al pequeño campo de estabilidad para la alabandita (MnS), pero la adición de carbonatos al sistema crea una gran región en la que las especies sólidas de Mn son estables bajo condiciones reductoras. Así, el comportamiento de Mn a bajo potencial de oxidación-reducción Eh está controlado por minerales de carbonato, en contraste con el Fe, que es controlado más por los sulfuros. Para la rodocrosita, el pH del agua dulce es normalmente demasiado bajo para su precipitación, pero en el agua de mar hay un ligero aumento en la cantidad de CO_3^{2-} , y esto puede conducir a la formación de rodocrosita si hay un suministro de Mn (Maynard, 2012).

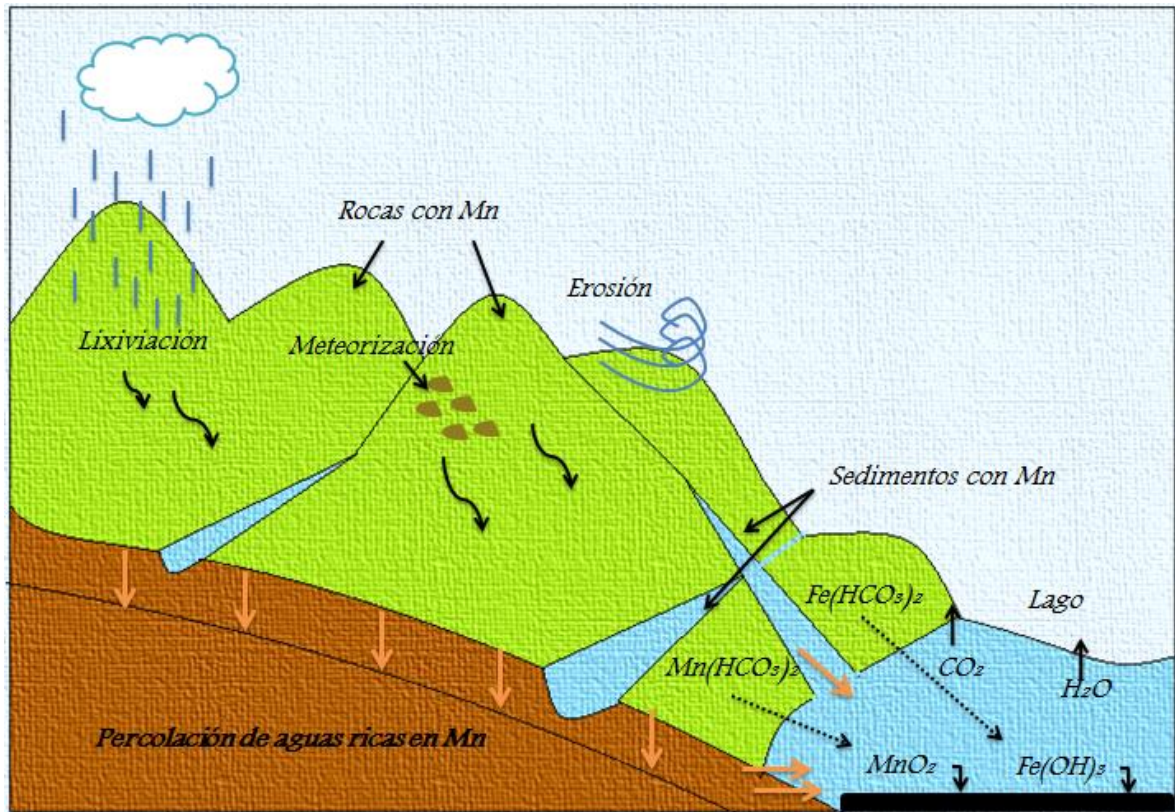


Figura 2.2. Modelo de la formación de depósitos sedimentarios de Mn. (Modificado de Rodríguez–Díaz, 2009)

- Depósitos magmático-hidrotermales: Formados por la circulación de soluciones hidrotermales procedentes del proceso de cristalización de un magma. Estas soluciones se enriquecen en manganeso y su precipitación se da como consecuencia de cambios de temperatura, presión, reacciones entre la roca encajonante y las soluciones o por cambios químicos por mezcla de fluidos. Para su depósito es necesario un sistema de fallas, fracturas o litología permeable para que los fluidos calientes se enfríen y precipiten, por lo que su arreglo se da en vetas, *stockworks* y brechas mineralizadas (Robb, 2005; Rodríguez–Díaz et al., 2005).

Este tipo de yacimientos incluye a los sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) formados por emanaciones de fluidos hidrotermales asociadas a volcanismo submarino generando cuerpos estratiformes o lenticulares. Se encuentran ubicados en regiones donde ha ocurrido intenso desarrollo de volcanismo submarino o zonas de *rift*, el cual se caracteriza por la acumulación de lavas y tobas con menor cantidad de rocas sedimentarias. Como ejemplos se tiene a la mina de “La Margarita” en México y “Los Chivos” en Cuba son representativos de las mineralizaciones vulcanogénicas de manganeso (Cazañas et al., 1998; Rodríguez–Díaz et al., 2005; Vassallo L.F., 2008).

- Deposito sedimentarios-hidrotermales: Este tipo de yacimientos incluye los depósitos formados a partir de manantiales termales (*hot springs*) en el piso oceánico, la estructura mineralizada espacialmente no guarda una relación tan directa con el vulcanismo. A este tipo de yacimientos se le conoce como tipo sedimentario exhalativo (SEDEX) y se originan al igual que los VMS por fluidos hidrotermales descargados en el piso oceánico a una mayor distancia de su fuente, típicamente formados en cuencas de *rift* intracratónicas alojados en rocas clásticas o químicas, por lo que la mayoría de estos depósitos ocurren con poca o ninguna exposición de rocas ígneas (Rodríguez-Díaz et al., 2005; Shanks et al., 2012). Por otro lado, su formación tarda millones de años generando cuerpos estratiformes, por lo que son mucho más grandes que los depósitos VMS (10 veces más grandes generalmente) y con mayor contenido mineral, haciéndolos un gran objetivo para la exploración (Metallurgist, 2012-2017).

Dado que los fluidos descargados pueden ser más densos o menos densos que el agua marina, esto en función de su temperatura, salinidad y su grado de mezcla con agua marina fría, puede haber tres posibilidades al momento del depósito de los sedimentos en el piso oceánico,:

Caso 1 (el fluido mineralizante es más denso que agua marina): La precipitación es proximal al origen de la emanación y explica la formación de cuerpos tabulares de alta ley.

Caso 2 (el fluido mineralizante tiene densidad similar a la del agua marina): La precipitación ocurre cerca de la ventila o en depresiones cercanas.

Caso 3 (el fluido mineralizante es de menor densidad al agua marina): La precipitación se da en zonas distales a la emanación, son como nubes ricas en metales que se dispersan y distribuyen en zonas alejadas de la fuente de origen. Explica la formación de depósitos de menor ley (Robb, 2005).

Como ejemplo de yacimientos tipo SEDEX se tiene al yacimiento de “Priorato en Sierra de Miramar”, España (Melgarejo et al., 1992).

La morfología de los depósitos SEDEX está controlada por la proximidad de la depósito de mineral en el fondo marino con respecto a la ventila de descarga, además de la temperatura y la salinidad de los fluidos. Con base en la cercanía del depósito con la ventila de descarga se clasifican en dos grupos (Figura 2.3):

Depósitos de ventila proximal: Suelen formarse a partir de la difusión de fluidos hidrotermales cercanos al origen del flujo, formando depósitos tabulares o estratiformes de sulfuros directamente encima de la fuente. Pueden sufrir infiltración y reemplazamiento de las asociaciones minerales

Depósitos de ventila distal: Forman depósitos estratiformes sin ninguna evidencia de la fuente de los fluidos hidrotermales. Es importante señalar que el 80% de los depósitos SEDEX son distales (Metallurgist, 2012-2017).

La clasificación de la geoquímica para la mineralización de manganeso de origen hidrotermal fue propuesta por Hewett & Fleisher (1960) y Hewet et al. (1963). Estos autores notaron que los depósitos hidrotermales de manganeso mostraban enriquecimientos de As, B, Ba, Be, Ge, Pb, Sb, Sr, Tl, y W. Posteriormente se descubrió que algunos de estos elementos junto con Li, Cd, Mo, V, y Zn se enriquecen constantemente en los óxidos depositados a partir de fuentes hidrotermales en medios terrestres y marinos, y la asociación de As- Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn puede ser considerada como una firma geoquímica para la identificación de manganeso de origen hidrotermal (Nicholson, 1992).

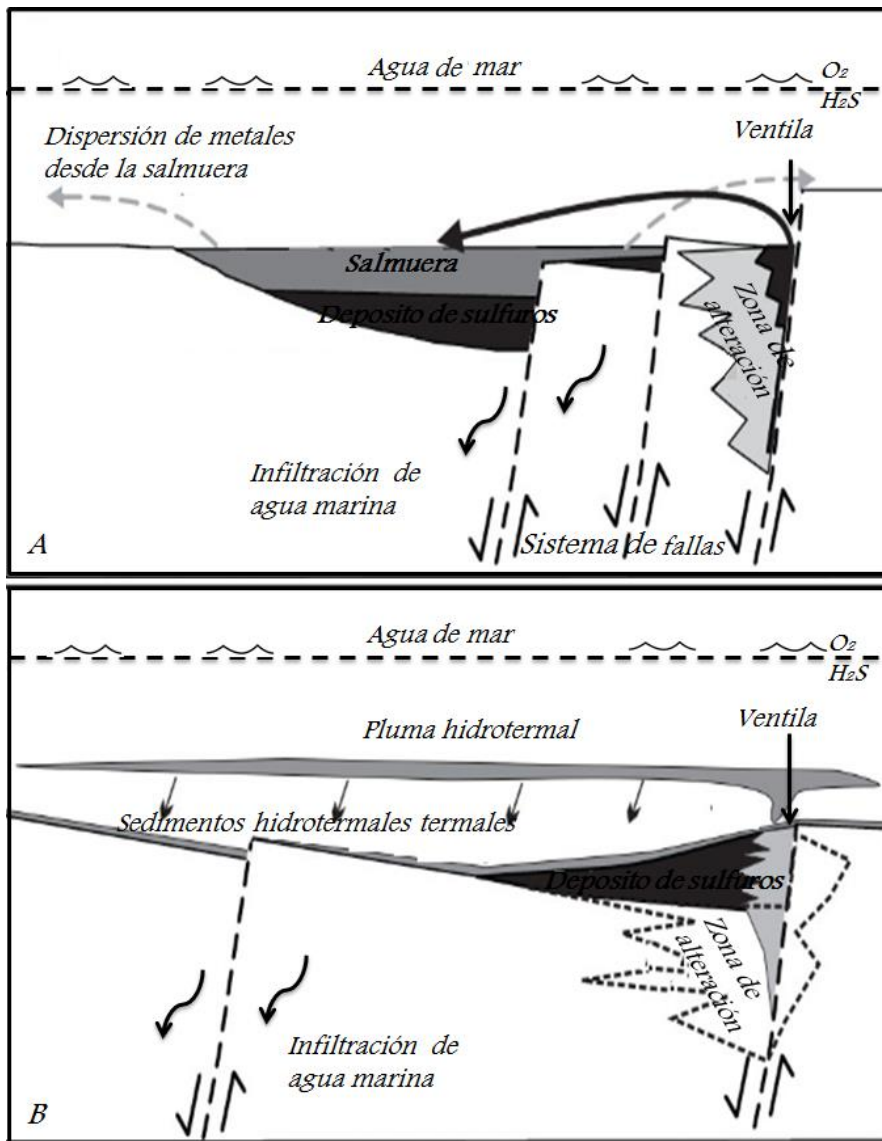


Figura 2.3. Modelo de clasificación de depósitos SEDEX dependiendo de su proximidad con la ventila de descarga. A) Depósito distal. B) Depósito proximal (Modificada de Goodfellow y Lydon, 2007).

- Depósitos metamorfizados: Se generaron debido al metamorfismo (regional o de contacto) de secuencias sedimentarias con mineralizaciones de manganeso preexistentes, por lo que no pueden considerarse como un producto del metamorfismo ya que el manganeso no se originó por metamorfismo, solo se aloja en una roca metamórfica. Los depósitos metamorfizados están relacionados (en su mayoría) con rocas silicatadas proterozoicas que contienen manganeso y están distribuidos en amplias áreas de cientos de kilómetros cuadrados, donde la longitud de las capas manganosíferas llegan a medir de 3 a 8 km, con espesores de 3-60 m y con un promedio de contenido de Mn de 10-20%. Como ejemplo se encuentra el caso del distrito minero “Postmasbury”, en Sudáfrica, cuyos depósitos de Mn se encuentran en pizarras y cuarcitas (Rodríguez–Díaz et al., 2005; Vassallo, 2008)
- Depósitos por intemperismo: Los depósitos por intemperismo se forman a partir de rocas que contienen manganeso, se trata de acumulaciones residuales o formadas por infiltración como lateritas o productos de lixiviación intensa. Se originan en climas tropicales, por ejemplo en la India las costras del intemperismo son de gran importancia económica, se formaron a partir de las gonditas y conduritas (rocas silicatadas Proterozoicas, las cuales contienen Mn de 30-50%. Otro ejemplo son los nódulos de Fe-Mn, que se originan en suelos que presentan periodos alternantes de humedad y sequía (Rodríguez–Díaz et al., 2005; Vassallo, 2008).
- Depósitos hidrogenéticos: Corresponden a nódulos de manganeso con concentraciones de óxidos de manganeso y otros metales (Fe, Cu, Co, Ni, etc) de diámetro promedio de 0.5 a 3 cm (algunos hasta 10 cm), que se presentan en los pisos oceánicos profundos, entre 2000 y 6000 m de profundidad, de los océanos Pacífico, Atlántico e Indico. Existen dos teorías para explicar su formación: 1) Teoría hidrogenética (los nódulos se forman mediante un proceso lento de precipitación de los componentes metálicos a partir de agua de mar, Figura 2.4), y 2) Teoría diagenética (el Mn precipita en la interfase agua-sedimento). En 2016, a 1.850 kilómetros al sur de Tokio en Japón se descubrieron nódulos de Mn con metales raros (Rodríguez–Díaz et al., 2005; U.Chile, Sin fecha; U.Chile, Sin fecha).

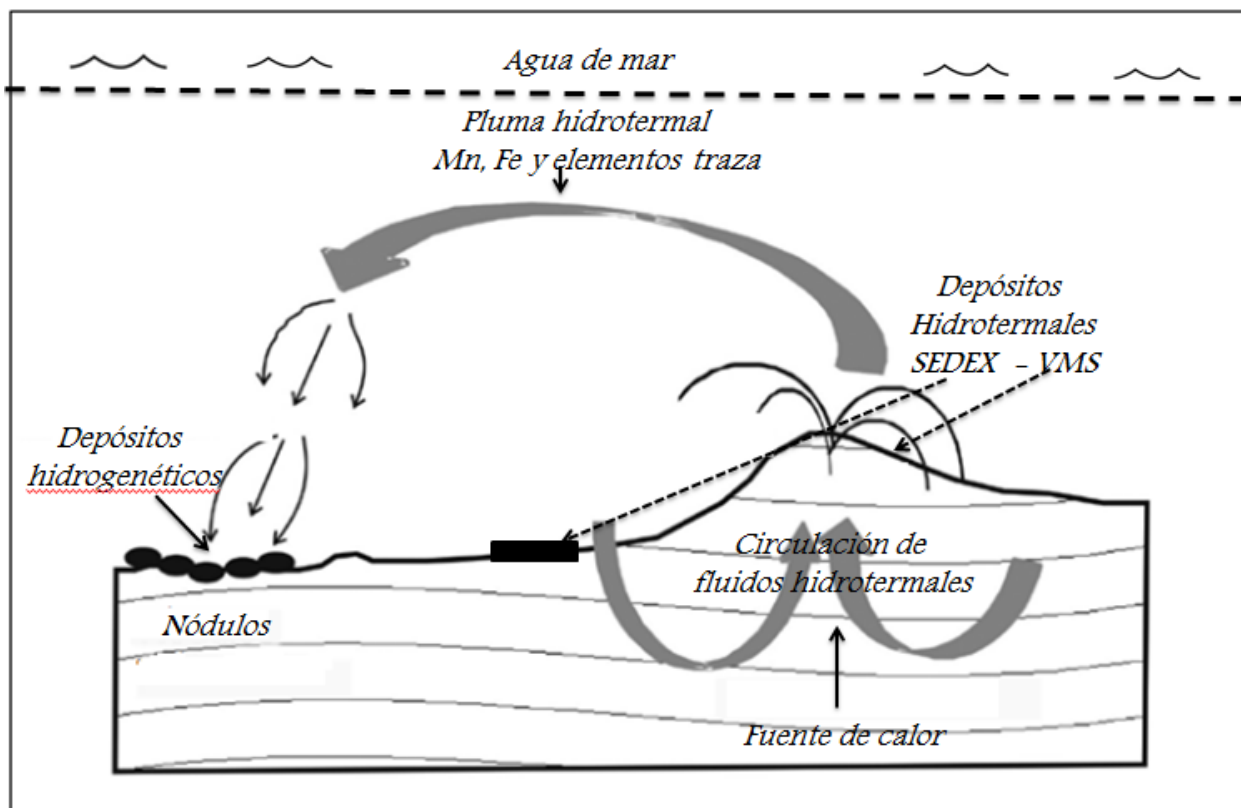


Figura 2.4. Modelo hidrogenético de los nódulos ferromanganesanos con fuente magmática de metales (Modificado de Olivares Cruz et al., 2010).

2.3 Origen del Yacimiento de Molango

La génesis de las formaciones manganesíferas de Molango es controversial, pues mientras Maynard (1990) propone un depósito de facies de talud, Okita (1992) propone un origen asociado a cargas de sedimentos fluviales o a actividad hidrotermal relacionado con la apertura del Golfo de México. Por otro lado según Ochoa-Camarillo (1996) interpreta que lo que le dio origen a la capa de manganeso fue un cambio súbito en las condiciones físicas y en composición química del agua, relacionado con la posible comunicación de la fosa de Huayacocotla con la apertura al Golfo de México. En este escenario el manganeso se tuvo que depositar en un ambiente de cuenca. Aguayo-Camargo (1997) propone que se depositó en un ambiente marino, somero de plataforma.

A pesar de tantas diferencias Okita (1992), Force y Cannon (1988) y Maynard (1990), concuerdan en un modelo hidrotermal exhalativo que sugiere el origen de la precipitación de manganeso. Estos autores proponen que el Mn se encontraba disuelto en un ambiente reductor, debido a que bajo estas condiciones es soluble, mientras que en condiciones oxidantes es insoluble, dando como resultado la precipitación de óxidos de

manganeso. El Mn precipitó debido a que la fosa con ambiente reductor (donde se encontraba el Mn) entró en comunicación con el mar abierto por medio de un canal.

Hacia finales del Oxfordiano y principios del Kimmeridgiano la fosa de Huayacocotla se encontraba conectada con el Golfo de México. Debido a esta repentina comunicación con el mar abierto, las aguas oxigenadas se mezclaron con las aguas anóxicas del fondo de la cuenca, dando como resultado la sobresaturación en su parte inferior y consecuentemente la precipitación masiva de los óxidos de Mn (Figura 2.5) (Okita, 1992; Pérez-Tello, 2009; Ochoa-Camarillo en 1996).

De acuerdo con el modelo anterior, el manganeso que se depositó en el distrito de Molango es de origen hidrotermal generado por emisiones exhalativas termales en ambiente marino, que se pudieron haber formado debido a las fallas normales que dieron origen al sistema de fosas y pilares tectónicos de la fosa de Huayacocotla, o bien por algunas dorsales submarinas formadas por la ruptura de la Pangea (Figura 2.5) (Pérez-Tello, 2009; Okita, 1992).

Además de encontrar yacimientos tipo sedimentario hidrotermal en Distrito de Molango, en zonas donde aflora el horizonte manganesífero, también existen depósitos de intemperismo (yacimientos epigenéticos) derivados de procesos de meteorización como fenómenos de oxidación y lixiviación de los sedimentos manganesíferos, lo que genera la transformación de carbonatos a óxidos, dando como resultado el enriquecimiento secundario del horizonte manganesífero.

Su origen se atribuye a rocas carbonatadas que se lixiviaron con aguas meteóricas ácidas y pusieron en solución iones de Mn^{++} , Fe^{++} y Mg^{++} . Esta acidez que se genera, se neutraliza al entrar en contacto con oxígeno, dando lugar a la precipitación del manganeso y algo de fierro en forma de hidróxidos, que finalmente cristalizan en óxidos. El clima en la región de Molango favorece el proceso de infiltración de agua ya que existe exceso de humedad y vegetación y gran permeabilidad de las capas superiores, y poca en la inferior (Pérez-Tello, 2009).

Estos yacimientos epigenéticos están compuestos por bióxidos de manganeso, predominando la nsutite [$Mn^{4+}_{1-x} Mn^{2+}_x O_{2-2x} (OH)_{2x}$], la pirolusita (MnO_2), criptomelana [$K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8 O_{16}$], hausmanita [$Mn_3 O_4$ ($MnO + Mn_2 O_3$)], birnessita [$(Na,Ca)_{0.5} (Mn^{4+}, Mn^{3+})_2 O_4 \cdot 1.5H_2O$], con arcilla interestratificada, hematita y limonita en fracturas y cavidades (Okita, 1992; Pérez-Tello, 2009).

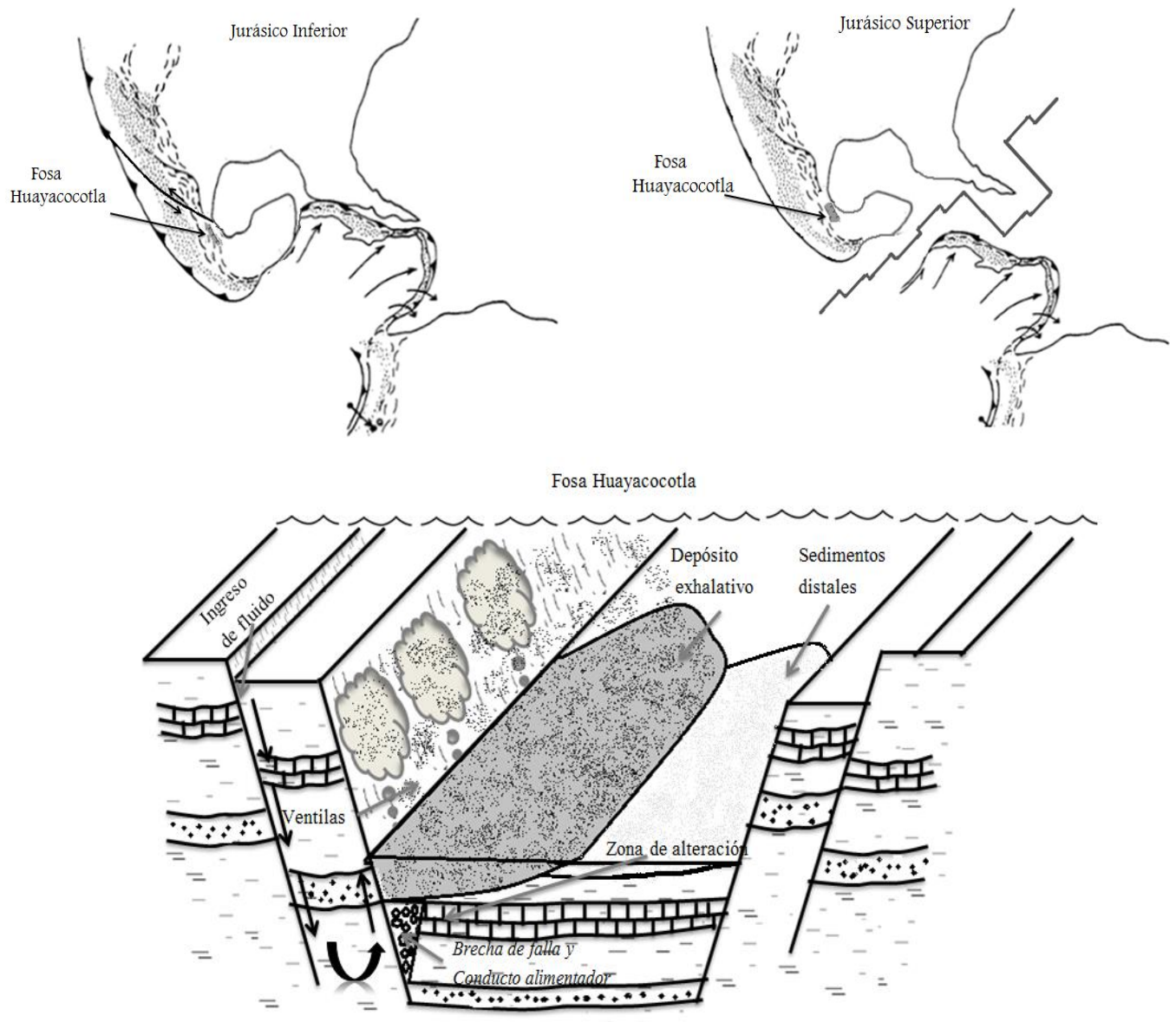


Figura 2.5. Modelo de la formación de la fosa del Huayacocotla que dio origen al depósito de manganeso de Molango (modificado de Frazier et al., 1987 y Dickinson y Coney, 1980)

2.4 Mercado del manganeso y producción en Minera Autlán

El Distrito Manganesífero de Molango en el Estado de Hidalgo es el depósito de manganeso de grado metalúrgico más importantes de América del Norte y uno de los más grandes de mundo, solo por debajo de Sudáfrica, Georgia-Ucrania-Kazakhstan, India y Brasil; su mena puede contener hasta más del 39% de este metal. Su explotación está a cargo de la compañía Minera Autlán y el principal comprador del manganeso es la industria

del acero, tanto de forma directa en las acerías como materia prima para ferroaleaciones. Además el MnO_2 se vende como materia prima para la fabricación de pilas secas, MnO para la producción de fertilizantes y de micronutrientes animales (Autlán, 2015).

El 2015 fue un año bastante complejo para la industria del acero debido a la desaceleración de la economía mundial, causada por diversos factores como la caída del precio del petróleo y la desaceleración de la economía de China, los que afectaron negativamente al sector siderúrgico frenando muchos proyectos en el consumo del acero dando como resultado una menor demanda mundial del Mn. Aunado a esto la sobreoferta en el mercado del acero por las altas exportaciones de China y en general de Asia hacia todo el mundo contribuyó a que la demanda del manganeso cayera en diversos países. Actualmente China es el responsable de más de la mitad de la sobreoferta mundial de acero (Autlán, 2015).

El escenario en México no fue diferente, a pesar de que actualmente las minas de Molango, Naopa y Nonoalco (pertenecientes a la compañía Autlán) en el Estado de Hidalgo cuentan con reservas probables de 256 millones de toneladas con ~38 % de Mn (siendo las mayores productoras de Mn en el país), las ventas netas en 2015 alcanzaron solo 222.2 millones de dólares, teniendo una baja comparado con el 2014 con 236.2 millones de dólares. Esto debido a la vulnerabilidad del sector internacional acerero, México se vio afectado por una caída en la producción nacional de acero de cerca del 4% (Autlán, 2015; Rodríguez-Díaz, 2009).

Para compensar estas bajas, en 2015 la compañía minera Autlán se enfocó en optimizar las operaciones de las tres unidades mineras, consiguiendo cambios positivos en la producción. En la unidad Molango se consiguió el segundo mejor año de producción de la historia con la obtención de 464 mil toneladas de nódulos de manganeso, incrementando su exportación. En la unidad Nonoalco se logró obtener la pre-factibilidad a nivel industrial del óxido manganeso de alta pureza con potencial de ventas de 500 toneladas por año. Por último, en la unidad Naopa se rompió el record de producción de carbonatos de manganeso, con un alcance de 456 mil toneladas con un mayor contenido de Mn al esperado y con un costo de obtención por debajo del pronosticado (Autlán, 2015).

Capítulo III – Metodología

El trabajo de investigación empezó con el planteamiento de los objetivos por alcanzar, seguido de la metodología para conseguirlos. Posteriormente, se comenzó con la búsqueda bibliográfica, se consultaron trabajos previos como libros, artículos, tesis, boletines, cartas topográficas y geológicas, gacetas y páginas web relacionadas con el Estado de Hidalgo y de la localidad de Molango para obtener información de la geología regional y local, de los yacimientos y mineras de manganeso que operan en ese estado. Los instrumentos, técnicas y procedimientos que se utilizaron para caracterizar y determinar el origen de la mineralización mantiforme de manganeso del Tajo Naopa en el Distrito Molango se describen a continuación:

3.1 Campaña de campo y muestreo

Las muestras analizadas corresponden al trabajo de campo realizado en la unidad minera de Naopa, Molango perteneciente a la empresa Autlán por un periodo de 18 días. Se trabajó con la carta topográfica de INEGI y del Servicio Geológico Mexicano, SGM, F14-D51 escala 1:50, 000. El trabajo consistió en el levantamiento secciones geológicas y colecta de muestras de diferentes unidades estratigráficas y de cuerpos mineralizados (Anexo 1). En total se recolectaron 20 muestras de mano para estudios de petrografía, minerografía, DRX y SEM que representan diferentes partes del cuerpo mineralizado a lo largo del depósito, así como de las formaciones asociadas a la roca encajonante. Para la descripción del cuerpo mineralizado se tomaron muestras de las distintas zonas en las que se divide el tajo.

3.2 Petrografía

El estudio petrográfico comenzó con la descripción macroscópica de las muestras recolectadas en la localidad de “Naopa” identificando su mineralogía, textura y estructura para dar así una clasificación preliminar de la muestra (Anexo 1).

Para el estudio petrográfico y minerográfico se realizaron cortes a las muestras para obtener las esquirlas o galletas y posteriormente prepararlas en resina en los laboratorios de preparado de muestras de Paleontología en el Instituto de Geología, UNAM. Posteriormente, las esquirlas se enviaron al Laboratorio Wagner Petrographic en Utah, EUA y a Petroanálisis en México para la elaboración de láminas delgadas pulidas, con el propósito de estudiar las muestras con luz transmitida para minerales transparentes y con luz

reflejada para minerales opacos. En la identificación mineralógica y textural de las muestras en láminas delgadas se utilizó microscopía óptica de luz reflejada y transmitida (Ramdohr, 1980; Craig y Vaughan, 1994).

Se laminaron un total de 17 muestras, de las cuales 15 pertenecen a la Formación Chipoco, 1 a la Formación Santiago y 1 a la Formación Tepexic.

Se determinó el porcentaje modal de cada fase mineral presente en las secciones por medio de tablas de estimación visual de Bacelle L. y Bosellini A. (1965).

El equipo utilizado fue un microscopio Zeiss modelo Axiolab del Laboratorio de Petrografía y Microtermometría del Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM (Figura 3.1). Se tomaron microfotografías de las asociaciones minerales presentes mediante un analizador de imágenes Carl Zeiss Axiocam Emulation, con software AxioVision 3.1 en el mismo laboratorio.



Figura 3.1. Microscopio Axiolab ubicado en el Laboratorio de Petrografía y Microtermometría del Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM.

La descripción de los colores de las rocas en muestras de mano y petrografía de utilizó el “Geological rock-color chart” de Munsell Color (2009), mientras que la clasificación de las rocas sedimentarias carbonatadas se realizó de acuerdo a Dunham (1962), "Clasificación de las rocas de carbonato de acuerdo a la textura deposicional”.

Por otro lado se realizó un análisis de microfacies preliminar, el cual se comparará con el modelo de Flügel, E., (1982), “Microfacies Analysis of Limestones” para obtener el posible ambiente de depósito.

Es importante señalar que debido a la semejanza de propiedades de los diferentes minerales de óxidos de Mn presentes en la mayoría de las muestras, fue necesario aplicar otras técnicas para la identificación de los minerales de Mn y otros no identificados por minerografía.

3.4 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es de gran utilidad para examinar superficies pulidas de rocas ya que mientras que las observaciones ópticas están limitadas por la longitud de onda de la luz visible con una resolución del orden de una fracción de micrón (μm) y magnificaciones de unos 2.000x, una micrografía electrónica de barrido alcanza a resolver detalles de unos 4 nanómetros (nm) con magnificaciones del orden de los 100.000 aumentos. Además cuenta con una gran profundidad de foco, lo cual permite la obtención de micrografías en foco de superficies irregulares como las de una fractura (Ipohorski, 2011). Debido a estas características, esta técnica es de gran importancia para complementar los resultados obtenidos en la microscopía óptica.

El estudio de las muestras se puede trabajar de dos modos, del modo SE-BSE (Secondary Electrons - Backscattered Electrons) o sólo con BSE. El primero se usa para examinar materiales rugosos, poco consolidados, es decir, para estudios en los que son más importantes los aspectos morfológicos que los composicionales. El segundo se usa cuando el microscopio lleva incorporado un sistema de análisis puntual, el cual permite diferenciar componentes por sus diferentes reflectividades y determina la composición química en diferentes puntos estudiados de la muestra (Carretero-León y Pozo-Rodríguez, 2007).

Para este trabajo se emplearon dos equipos para los estudios, el primero fue un SEM acoplado a la microsonda Jeol JXA-8900R, el cual consta de analizadores de longitud de onda dispersiva de rayos X (WDS). Este se encuentra en el Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica (UNAM) y fue utilizado para obtener microanálisis por microsonda electrónica de los minerales seleccionados. El segundo fue un SEM portátil TM-1000, marca Mitsubishi, en el Laboratorio de Petrografía y Minerografía del Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM (Figura 3.2).

Es importante mencionar que con el primer equipo se analizaron las muestras de la zona 1+ 100 con mediciones puntuales y un mapeo elemental, mientras que con el segundo se analizaron las muestras de las zonas 1+ 500, 1+ 300, 0+ 980 y La Cueva aplicando únicamente mediciones puntuales de carácter comparativo. En total se analizaron 12 láminas, 11 pertenecientes a la Formación Chipoco y 1 a la Formación Santiago.



Figura 3.2. SEM portátil TM-1000 ubicado en el Laboratorio de Petrografía y Minerografía del Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM.

3.5 Difracción de rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética cuya longitud de onda corta presenta longitudes en el rango de $\sim 0.1 \text{ \AA}$ a $\sim 100 \text{ \AA}$, localizados entre la radiación gama y ultravioleta. La región que más comúnmente se utiliza en la técnica de difracción de rayos X (DRX), abarca de $\sim 0.5 \text{ \AA}$ a $\sim 2.5 \text{ \AA}$ (Dolores-Reyes, 2014). La técnica de DRX permite identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras debido a que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, es decir, cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X particular.

Existen varios métodos para determinar cada fase cristalina, por ejemplo, el método de Laue por transmisión o reflexión y el método de polvo o Debye-Scherrer es el que se utiliza con mayor frecuencia. Este último consiste en tener en el centro de una placa fotográfica una muestra del polvo cristalino, y cuando los rayos X o el haz inciden en el polvo los rayos se refleja sobre la placa fotográfica. Con esto, además de identificar las fases cristalinas presentes se puede determinar la proporción de cada fase y conocer información acerca del grado de ordenamiento y cristalinidad de los minerales estudiados (Hernández, 2011; Melgarejo et al., 2013).

Esta técnica se basa en la ley de Bragg, esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados

por un material con estructura atómica periódica. La fórmula que Bragg W.L. propuso en 1915 interpretó es la siguiente:

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

Dónde:

λ = Longitud de onda de los rayos X.

θ = Es el ángulo que se crea cuando los rayos X se difractan sobre los planos reticulares de los cristales.

d_{hkl} = distancia interplanar de un plano cristalográfico con índices de Miller hkl.

Esta fórmula permite convertir el ángulo de difracción a la distancia interplanar de los cristales en unidades de Å o nm, y posteriormente identificar el mineral comparando los resultados obtenidos con una base de datos digital. (Dolores-Reyes, 2014; Bárcenas y Juárez, 2011)

Capítulo IV – Marco Geológico

4.1 Geología Regional

La columna estratigráfica de la región de Molango en el estado de Hidalgo se puede separar en cuatro paquetes generales: 1) basamento Precámbrico, 2) secuencia marina del Pérmico, 3) rocas marinas y no marinas del Mesozoico y 4) rocas ígneas del Cenozoico (Figura 4.2).

4.1.1 Precámbrico

Formación Huiznopala: Constituye el basamento y está conformado por rocas de tipo gneises de cuarzo-feldespato y biotita, metaconglomerado y por el gneis Huiznopala. Estas rocas constituyen un complejo metamórfico definido por granulitas grenvillianas, ortogneises granítico y gabroico, paragneis calcáreo pelítico y psamítico. Este se encuentra expuesto en tan solo 5 km² al norte de Molango, Hidalgo (Ochoa-Camarillo, 1996; Okita, 1992; INEGI, 2000; Pérez-Tello, 2009). Según Ortega y Gutiérrez (1997), el Gneis Huiznopala puede dividirse en cuatro tipos diferentes de gneises: el gneis psamítico; un gneis charnokítico, un gneiss granítico y, por último, un cuerpo gabro-anortosítico cercano al tajo Tetzintla, al NW de la localidad de Chipoco (Ortega-Gutiérrez, 2001).

4.1.2 Pérmico

Formación Guacamaya: Las rocas Pérmicas consisten en una secuencia marina de lutita con arena negra, arenisca y conglomerado de color gris oscuro, negro y gris verdoso con clastos de cuarzo y lutita negra que afloran en el Anticlinorio de Huizachal-Peregrina. Estas rocas contienen fósiles marinos como fusilínidos, crinoideos, corales, braquiópodos, pelecípodos, trilobites y horizontes de plantas terrestres. (Okita, 1992; Eguía, 1979; SGM, 2013). Su localidad tipo se encuentra en el Estado de Tamaulipas cerca de Ciudad Victoria (Arellano et. al. 1998)

4.1.3 Mesozoico

Las rocas Mesozoicas están agrupadas en las Formaciones Huizachal, Huayacocotla, Cahuasas, Tepexic, Santiago, Chipoco y Pimienta.

4.1.3.1 Triásico - Jurásico

Formación Huizachal: Se encuentra entre el Triásico Superior y el Jurásico Inferior y consiste en una serie de estratos rojos a pardos de lutita calcárea, lutita arenosa, arenisca cuarcítica, limolita y conglomerado de origen continental. Además, en esta formación aflora rocas de coloración rojiza con apariencia de limolita (Imlay, 1948). La localidad tipo se sitúa al suroeste del Valle de Huizachal a aproximadamente a 20 Km al suroeste de Ciudad Victoria, Tamaulipas. (Okita, 1992, Eguía, 1979; SGM, 2006).

4.1.3.2 *Jurásico Inferior*

Formación Huayacocotla: Aflora en los estados de Hidalgo, Puebla y Veracruz, compuesta de base a cima por conglomerado con fragmentos de cuarzo de diferentes tamaños y de arenisca cementada por material arcillo-arenoso, lentes de caliza arenosa con pelecípodos, areniscas marinas de grano fino a medio de color gris con pelecípodos, lutita marina cementadas por material arcillo-arenoso de color gris a negro intercaladas con capas delgadas de arenisca calcárea y pequeñas capas de carbón (Carrillo-Bravo, 1965). Además, se distingue por su color rojizo amarillento, su pseudofoliación ondulada y la presencia ocasional de helechos, amonites y fósiles reabajados de fusulinidos y crinoides; se intemperiza a color amarillento. Su localidad tipo se encuentra cerca del río Vinazco cerca de Huayacocotla, Veracruz. (Ochoa Camarillo, 1998; Eguia, 1979; SGM, 2012).

4.1.3.3 *Jurásico Medio*

Formación Cahuwasas: Sobreyace en discordancia angular a la Formación Huayacocotla. Se ha definido como una secuencia de estratos rojos de origen continental de arenisca, conglomerado mal clasificado compuestos por fragmentos subangulares de arenisca de cuarzo, fragmentos angulosos de cuarzo y limolita, careciendo de fósiles. Su edad se ha estimado por la relación de las formaciones encajonantes fechadas con amonites, se cree que su edad esta entre el Aaleniano y Batoniano. Además la estratificación cruzada es común en la arenisca y en el conglomerado (Ochoa Camarillo, 1998; Pérez-Tello, 2009; SGM, 2007a). La localidad tipo se encuentra en el Rancho Cahuwasas, Hidalgo (Carrillo-Bravo, 1965).

4.1.3.4 *Jurásico Superior*

Formación Tepexic: Abarca específicamente el Calloviano, descansa concordantemente sobre la Formación Cahuwasas y, en otras áreas donde no aflora esta unidad, está en discordancia angular sobre la Formación Huayacocotla. Está representada por una secuencia de calcarenita gris oscuro, margas con intercalación de lutita y limolita calcáreas con coquinas, bivalvos (*Gryphaea*), braquiópodos y amonites en la parte superior. Además se puede observar conglomerado lenticular de cuarzo. En muchas ocasiones la base de esta secuencia está formada por una caliza conglomerática con abundantes granos de cuarzo. Se depositó en un ambiente marino somero ya que se encuentran evidencias de horizontes oncolíticos y estratificación ondulada. Por otro lado la presencia de carbonatos indica un cambio de sedimentación entre el Jurásico Inferior y el Jurásico Medio debido a la apertura del Golfo de México. Su localidad tipo se encuentra en la Presa Encasa, Puebla. (Ochoa-Camarillo, 1998, Eguia, 1979; Hermoso de la Torre y Martínez Pérez, 1972; SGM, 2007b).

Formación Santiago: Descansa concordantemente sobre la Formación Tepexic en contacto transicional. Está conformada por una secuencia laminada de color gris oscuro a negro de limolita calcárea con pirita diseminada que intemperiza de pardo café a pardo ocre con amonites piritizadas intercaladas con caliza negra y caliza arcillosa de color negro.

Además se ha documentado lutita carbonosa de color negro a gris oscuro con intercalaciones de tobas y arenas de origen volcánico; dentro de este cuerpo se observa un horizonte fosilífero con abundantes pelecípodos y algunos amonites. En la parte superior es donde se encuentran los amonites con los que se ha fechado una edad del Calloviano-Oxfordiano en concreciones negras calcáreas. En el área de Naopa la Formación Santiago presenta un espesor estimado de 100 metros. La ausencia de fósiles en la parte media indica un depósito marino en condiciones reductoras en facies de cuenca. Su localidad tipo se ubicada al oeste del Río Moctezuma, San Luís Potosí. Esta formación es de gran importancia en la exploración regional ya que se encuentra distribuida ampliamente en todo el distrito y subyace al horizonte manganesífero (Eguia, 1979; Okita, 1992; Ochoa-Camarillo, 1998; ;Tarango, 2013). Inmediatamente después de la Formación Santiago se encuentra la mineralización de manganeso dentro de una secuencia de facies llamada por algunos autores unidad Chipoco (Okita, 1992) o por otros Formación Chipoco (Ochoa-Camarillo, 1998). En este trabajo se le llamará como Formación Chipoco.

Formación Chipoco: El nombre de Formación Chipoco se propone debido a que es un cuerpo de roca cartografiable de aproximadamente 207 metros de espesor, compuesto por un conjunto de rocas sedimentarias, dispuestas en una alternancia de caliza manganesífera y de lutita de color gris oscuro a negro. Además, el contacto con la Formación Santiago es un capa brechoide de 50 cm de espesor aproximadamente con muy bajo contenido en manganeso (Eguia, 1979).

Esta formación conforma las unidades litológicas de mayor importancia desde el punto de vista económico, ya que en su base se localiza uno de los más importantes depósitos manganesíferos del mundo. La Formación Chipoco descansa concordantemente sobre la Formación Santiago, está constituida por caliza tipo *grainstone* intercalada con lutita calcárea de estratos delgados y medianos. Ocasionalmente presenta laminaciones de 1 a 2 mm con fracturas rellenas de cuarzo, calcita y en ocasiones rodocrosita que es el carbonato de manganeso predominante. Además es común encontrar concreciones calcáreas con amonites y bandas laminares de pirita interestratificada. Su localidad tipo se encuentra en el Tajo de Tetzintla, Hidalgo. (Hermoso de la Torre y Martínez Pérez, 1972).

Por otro lado en 1972 E. Aguilera propuso que la Formación Chipoco pertenecía a la facies clástico-calcáreo-arcillosa, donde los tipos litológicos más importantes son *mudstones* arcillosos y piritizados, en ocasiones se observan *grainstones* con sedimentación gradual, interestratificaciones de lutita negra, calcárea y laminar, *wackstones* y *packstones*. Además se han encontrado radiolarios, espículas de esponjas, pelecípodos, cefalópodos y equinoides. Con respecto a las estructuras sedimentarias se ha documentado microlaminación, sedimentación gradual, laminación ondulada por deslizamientos, estructuras de corte y relleno, nódulos y almohadillas asociadas flujos de lodo.

Ochoa Caramillo (1996) dividió la Formación Chipoco en cuatro unidades de acuerdo a su litología con ayuda de núcleos de sondeo y una estratigrafía detallada (Figura 4.1): (1) La primera unidad está compuesta por caliza manganesífera intercalada con lutita calcárea, (2) la unidad siguiente está compuesta por arenisca calcárea con intercalaciones de lutita calcárea arenosa, (3) la unidad tres está compuesta de limolita y lutita calcárea y caliza arcillosa intercaladas, (4) por último una unidad calcárea arcillosa constituida por estratificación rítmica de caliza con lutita negra.

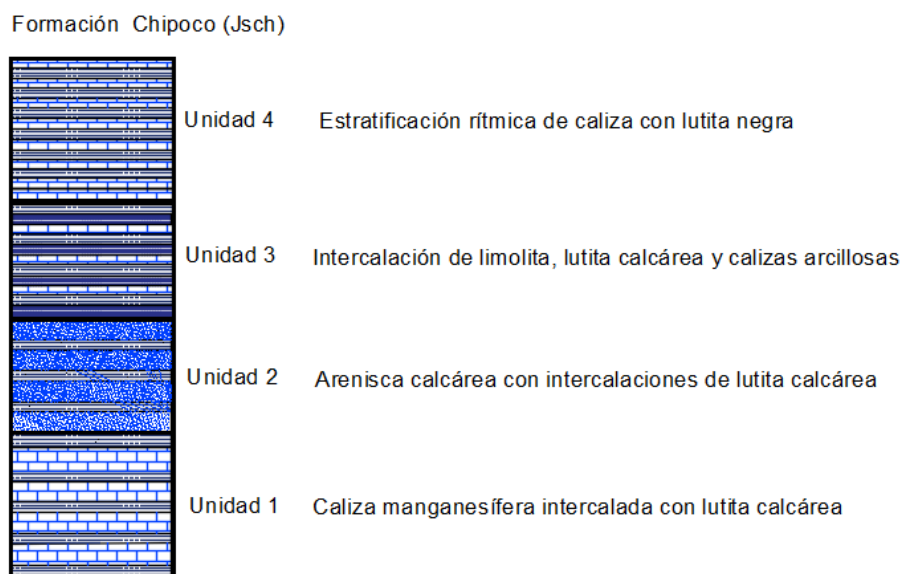


Figura 4.1. Unidades que conforman a la Formación Chipoco de acuerdo a Ochoa Caramillo, 1996.

Con respecto a la mineralogía de la formación, además de la rodocrosita (MnCO_3), existen otras especies de carbonatos presentes como la kutnohorita [$\text{Ca}(\text{Mn}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{CO}_3)_2$], mineral análogo de la dolomita en el que el manganeso ha venido a ocupar totalmente el lugar del magnesio y la manganocalcita: ($\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$) a la cual se le conoce de esta manera porque en la estructura de la calcita existe algo de manganeso en solución sólida. La predominancia de uno u otro componente depende del contenido de manganeso en la roca, siendo en general la rodocrosita la que más contribuye a dar a la roca un valor económico, pues tiene un contenido de 61% de Mn. Como minerales accesorios se distinguen: arcillas, cuarzo, magnetita, pirita y “serpentina” (Pérez-Tello, 2009).

De acuerdo con su contenido manganesífero, la Formación Chipoco se compone de base a la cima por (a) una capa brechoide de caliza manganesífera con porcentajes bajos de Mn (10%-22%) con aproximadamente 0.50 m de espesor, sobre ésta se encuentra (b) estratos menores a 1 m de espesor de caliza manganesífera con matriz de grano fino y estratificación laminar con 7 m de espesor en total, (c) hacia la parte superior, conforme los estratos tienden a engrosar hasta 1 m, el contenido de Mn disminuye hasta 10% con 18 metros de espesor total, sobreyaciendo (d) a este paquete de rocas se encuentra una

secuencia rítmica de caliza cristalina y limolita calcárea de color gris claro y gris oscuro respectivamente y al finalizar (e) aproximadamente a 50 m sobre el contacto Santiago-Chipoco la ley de manganeso decae abruptamente hasta desaparecer, por otro lado aumenta el contenido de calcio (CaO). (Pérez-Tello, 2009).

Formación Pimienta: Se encuentra suprayaciendo a la Formación Chipoco en contacto transicional concordante. Esta formación consiste de dos unidades litológicas: la unidad inferior está compuesta de calizas negras arcillosas de estratificación delgada, que alternan con capas de lutita de color negro, así como con capas delgadas de bentonita y pedernal negro indicando un ambiente de cuenca pelágico. La unidad superior está compuesta por calizas arcillosas de color pardo oscuro, con intercalaciones de lutita y nódulos de pedernal negro. La diferencia entre la Formación Chipoco y Pimienta es que esta última cuenta con la presencia de pedernal y de pliegues tipo chevrón. Además al intemperizarse presenta un aspecto poroso y liviano, de color arena. Con base en el fechamiento de amonites, esta unidad pertenece al Titoniano. Su espesor es de 200 y 300 metros y su localidad tipo se encuentra en poblado La Pimienta, San Luis Potosí (Hermoso de la Torre y Martínez Pérez, 1972; Eguia, 1979; Suter, 1990, Ochoa-Camarillo, 1998;).

4.1.4 Cenozoico

Las rocas del Terciario consisten en derrames de basalto con depósitos de rocas piroclásticas cubriéndolos que descansan discordantemente con las rocas del Mesozoico. Existen diques y stocks de composición intermedia evidenciando la actividad intrusiva. Estas estructuras cortan y truncan el depósito de manganeso. De acuerdo con Okita (1992) la mineralización de manganeso no está relacionada con la actividad intrusiva, pero localmente parece haber removilización de la mineralización. También se han hallado rocas de composición andesítica, relativamente escasas debido a que están cubiertas por los derrames basálticos. Gracias a barrenos con diamante realizados en 1976 se descubrió un cuerpo de composición diorítica de forma irregular, el cual provocó alteraciones en las rocas adyacentes (Okita, 1992; Pérez-Tello, 2009). En la figura 4.2 se puede observar el mapa regional geológico del área de Molango modificado de Pérez-Tello (2009).

Geología del Distrito Manganesífero de Molango

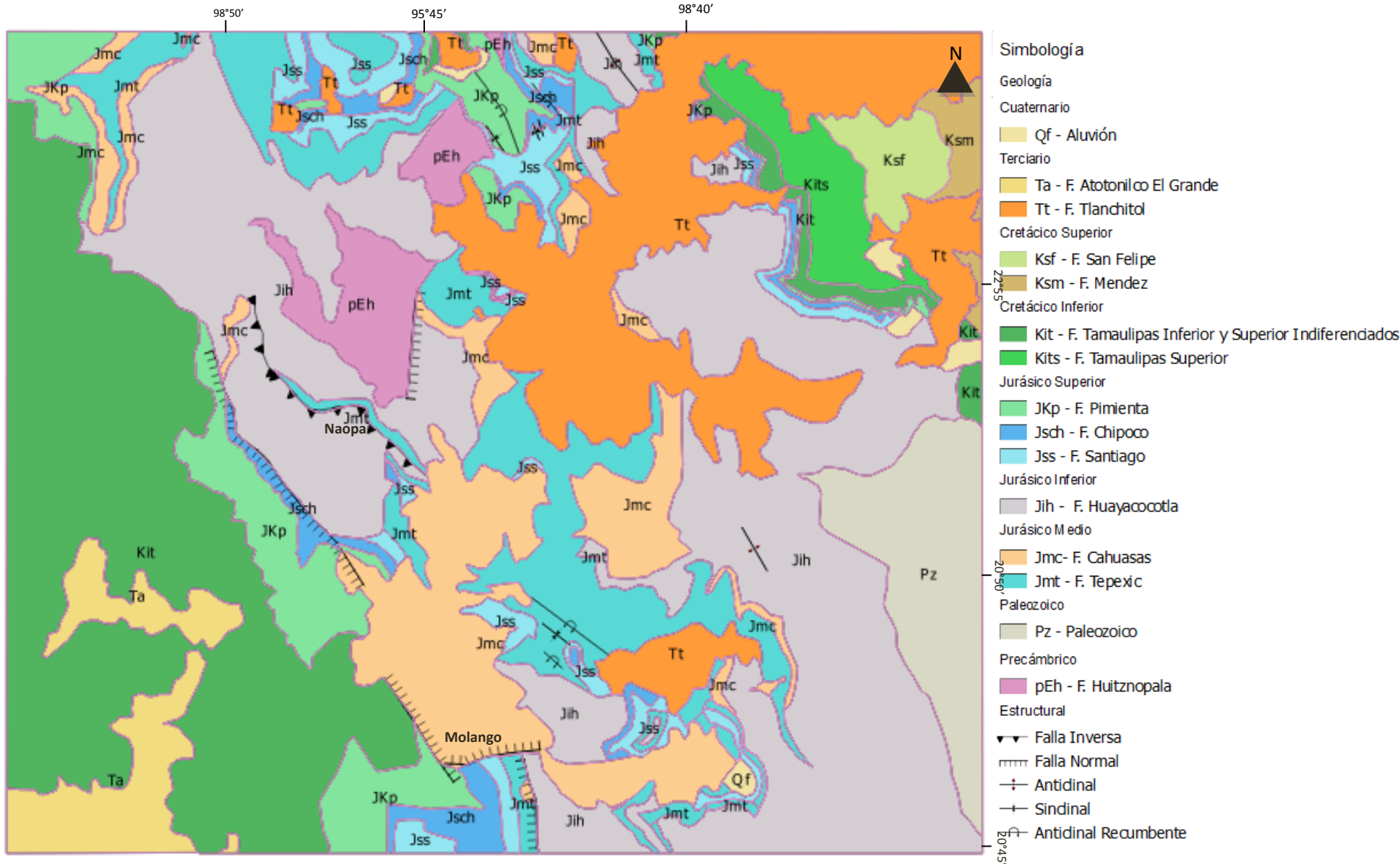


Figura 4.2 Geología local de la región de Molango. Modificado de Pérez-Tello, 2009

4.2 Marco Tectónico

Ochoa Caramillo (1998) propuso 3 episodios tectónicos que dieron origen a la configuración actual de la región de estudio:

1. Un periodo de extensión que generó pilares y fosas tectónicas (Figura 4.3), delimitadas por fallas normales de orientación NNW-SSE y N-S, que inicio en el Jurásico Temprano y terminó en el Jurásico Medio. Las reconstrucciones paleogeográficas de la región central-este de México durante el Kimmeridgiano indican la presencia de masas de tierra al oeste del área de estudio y otras dos al norte llamadas: Península de Coahuilla y Arco de Tamaulipas. Estos máximos topográficos fueron sitios de depósito de carbonatos y evaporitas marinas de poca profundidad ya que el relieve era un complejo patrón de cuencas marinas (Figura 4.3) (Okita, 1992; Ochoa-Camarillo, 1998)

Posteriormente durante la estabilidad tectónica que caracterizó al Jurásico tardío, la subsidencia de la parte central de la cuenca del Golfo de México fue bordeada por extensas rampas y plataformas estables en las cuales se depositó las secuencias marinas del Jurásico Superior (Hernández de la Fuente, 1996).

La ausencia de manganeso en la parte superior de la Formación Santiago, la repentina aparición de manganeso en la base de la Formación Chipoco, el cambio litológico de limolita calcárea con intercalaciones de caliza negra y caliza arcillosa a caliza *grainstone* y lutita calcárea, así como la presencia de fragmentos de madera y los fósiles de aguas poco profundas que se encuentran en la parte superior de la Formación Santiago (justo debajo de la zona regional de manganeso) sugiere un cambio en las condiciones fisicoquímicas de la fosa tectónica donde se depositó la Formación Santiago (Okita, 1992; Ochoa-Camarillo, 1998). Este proceso se presume que ocurrió por la comunicación entre la fosa de Huayacocotla y el Golfo de México, proceso que permitió la comunicación entre los océanos Atlántico y Pacífico.

2. Las rocas sedimentarias marinas Jurásicas y Cretácicas que se depositaron en las rampas sufrieron esfuerzos de compresión por la Orogenia Laramide durante el Cretácico Tardío y el Eoceno Tardío generando un complejo de pliegues y cabalgaduras llamado el Anticlinorio de Huayacocotla. El depósito de manganeso de Molango entre las rocas sedimentarias se encuentra aflorando con un complejo control estructural (fallas, pliegues, cabalgaduras a nivel regional y local), entre las formaciones Santiago y Chipoco.

Otro fenómeno laramídico es la reactivación de las fallas normales Jurásicas como fallas inversas, que delimitan al horst Jurásico de Huiznopala (Ochoa-Camarillo, 1998).

3. El horst Jurásico de Huiznopala se originó por una extensión pospliocenica, generando fallas normales con dirección NW-SE que están delimitando al graben de

Molango. Este graben tiene una longitud de más 10 km y un escarpe de 200 m (Ochoa-Camarillo, 1998).

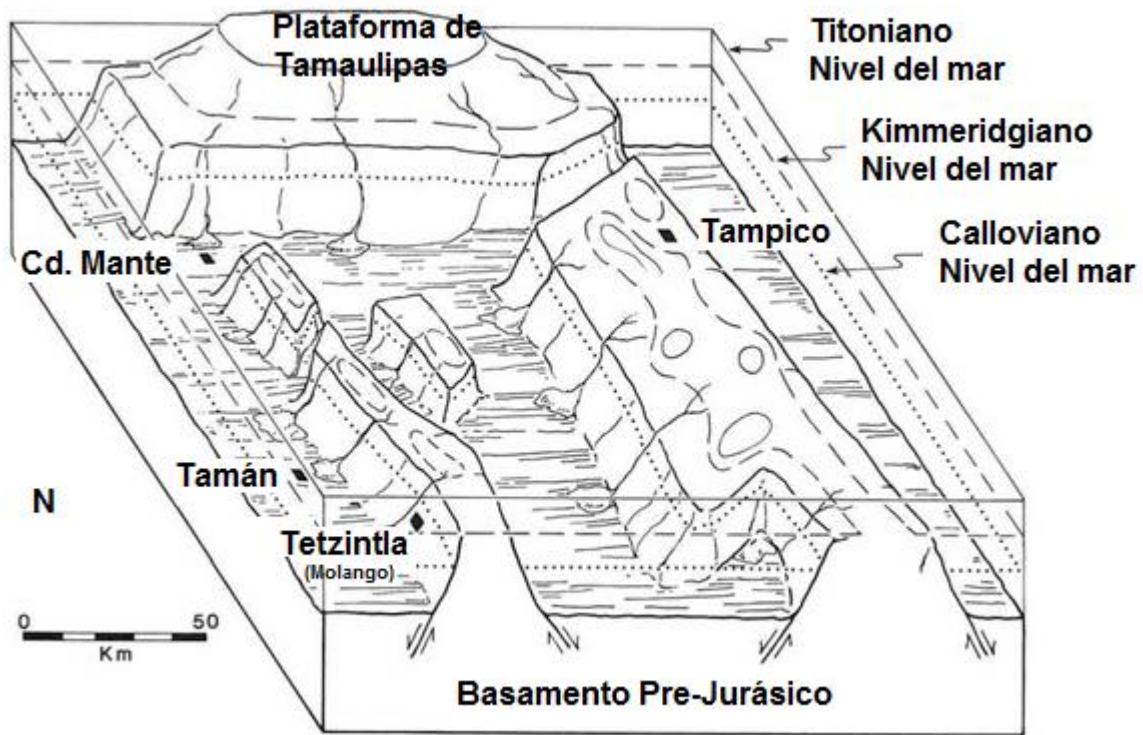


Figura 4.3. Modelo de reconstrucción paleogeográfica de la región central-este de México durante el Jurásico Tardío. El depósito de manganeso quizá comenzó al comienzo del Kimmeridgiano, reflejando el acceso de la cuenca a una fuente externa como el recién inaugurado Golfo de México. La mina de Tetzintla se encuentra dentro del distrito manganesífero de Molango, estado de Hidalgo, aproximadamente a 12 Km al NE de Naopa. Modificado de Maynard et al., 1990.

4.3 Geología Local

La Unidad Minera Naopa explota manganeso de un depósito mantiforme a través de un tajo a cielo abierto, con menas de carbonatos y óxidos de manganeso. En este depósito se puede apreciar la secuencia estratigráfica invertida del Distrito Manganesífero de Molango, debido a esfuerzos estructurales que tuvieron lugar en esta zona formando pliegues y la Cabalgadura de Naopa.

Se levantaron secciones con brújula y cinta y se realizó un muestreo para la descripción de la geología local (Figura 4.4) (Anexo 1). Las formaciones que se encuentran aflorando en el depósito de Naopa son:

Mapa del Tajo Naopa

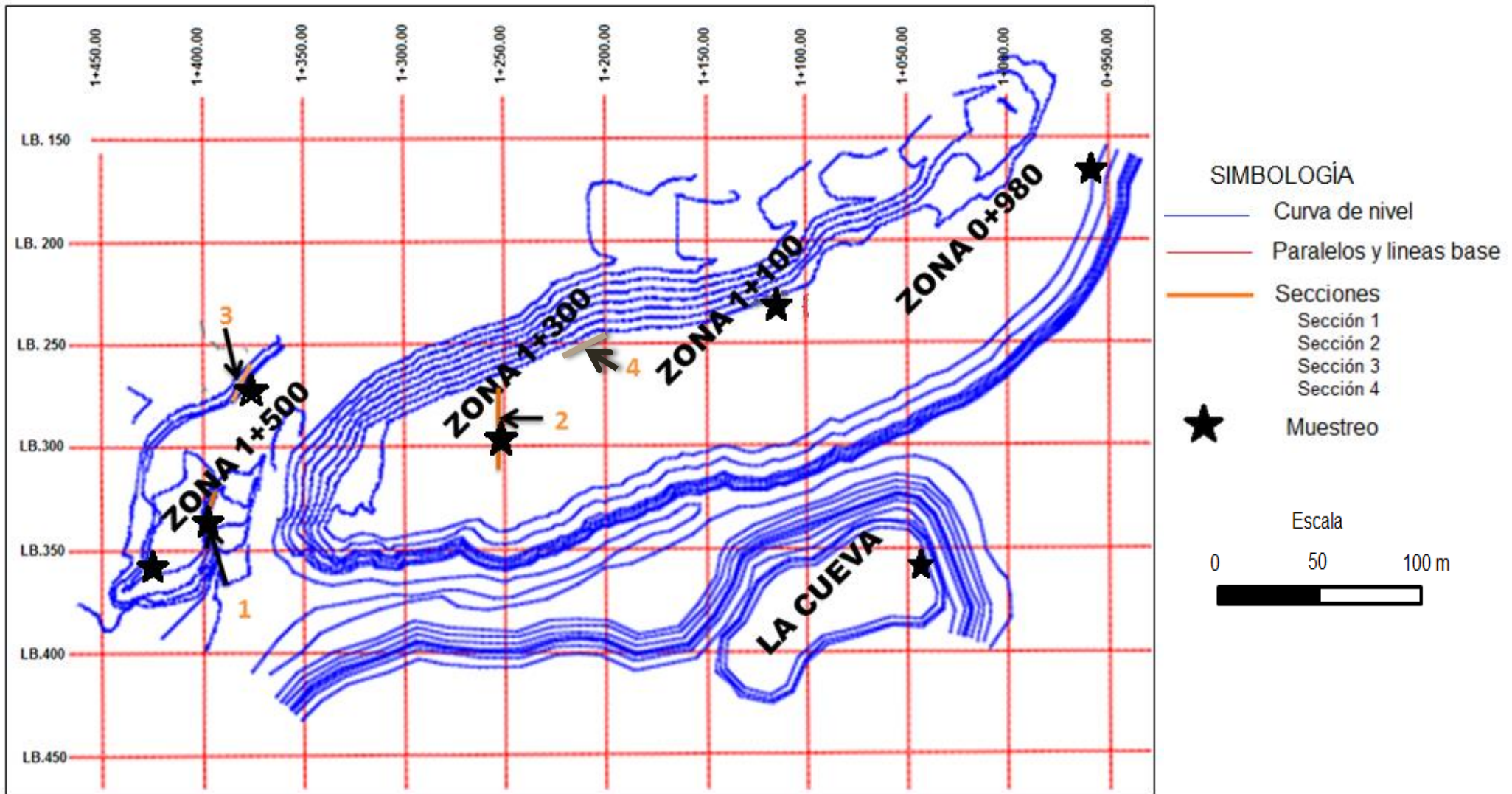


Figura 4.4 Mapa del Tajo Naopa en el cual se muestran las diferentes zonas donde se levantaron las 4 secciones geológicas para el muestreo del tajo.

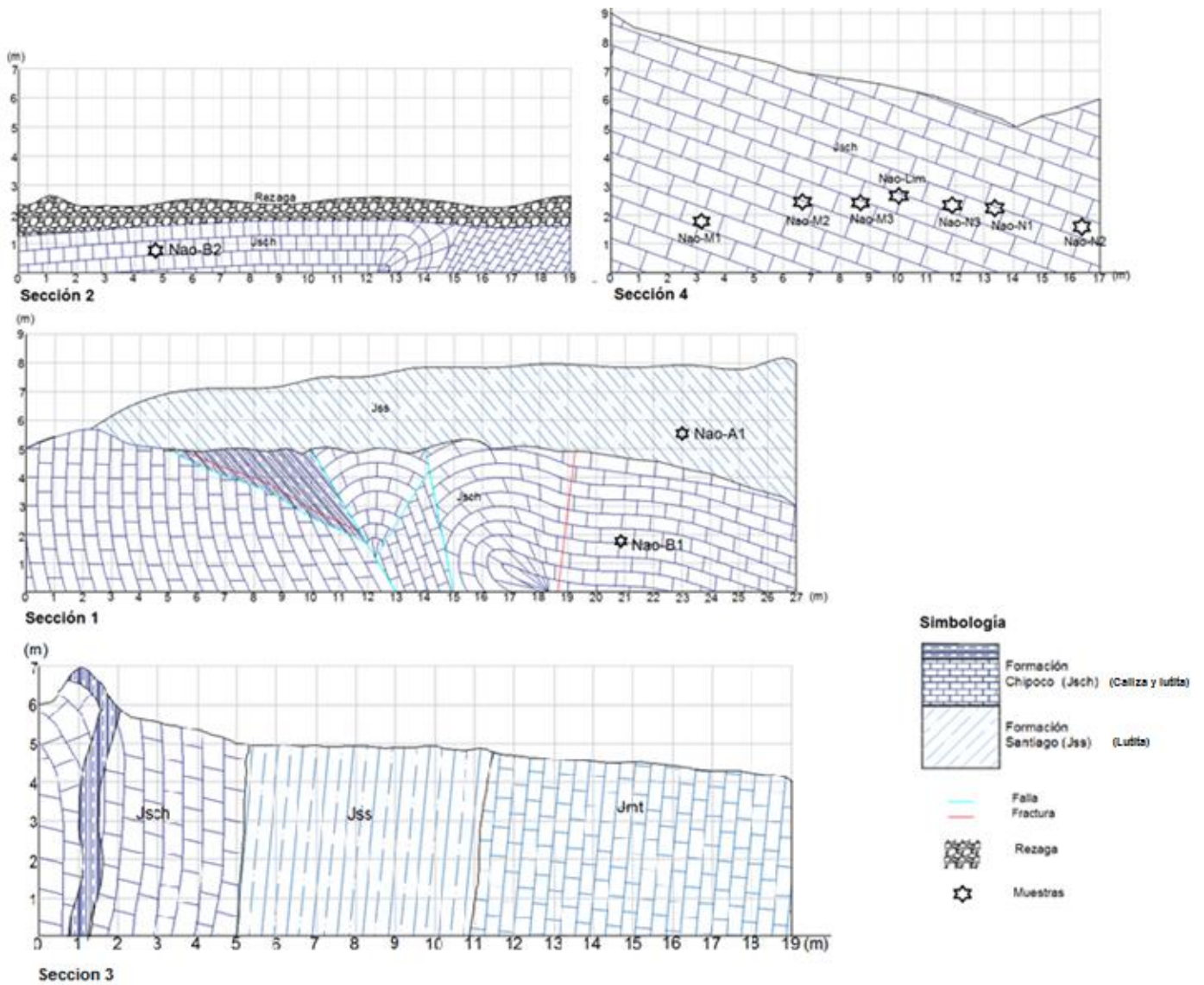


Figura 4.5. Secciones descritas en el Tajo Naopa con sus respectivos muestreos.

Formación Huayacocotla: Por estudios previos se sabe que esta Formación afloraba en el tajo y se ha descrito como arenisca y lutita cementadas por material arcillo-arenoso y arenisca de color gris claro que intemperiza a color rojizo. En su mayoría está compuesta por láminas y estratos de hasta 15 cm de espesor de lutita cementada por material arcillo-arenoso de color marrón y de gris claro a oscuro. Toda la formación presenta abundante fracturamiento relleno de cuarzo y pliegues anticlinales. Se encuentra subyaciendo concordantemente a la Formación Tepexic (Santander de la Rosa, 2016).

Formación Tepexic: Está constituida por una intercalación de calizas arenosas de color gris oscuro a negra que intemperizan a color amarillo-ocre y lutita calcárea que en

algunas partes presentan colores rojizos (Figura 4.6 A). Los estratos de caliza tienen un espesor de 45 - 20 cm y los de lutita de 30 - 20 cm; en los estratos de lutita hay presencia de vetillo de calcita en la misma dirección que los estratos, mientras que la caliza presenta fracturamiento en forma de lajas. Hacia la parte superior de la formación se observa una gran cantidad de bivalvos y conchas de hasta 4 cm de espesor en la caliza (Figura 4.6 B). Se encuentra subyaciendo concordantemente a la Formación Santiago.

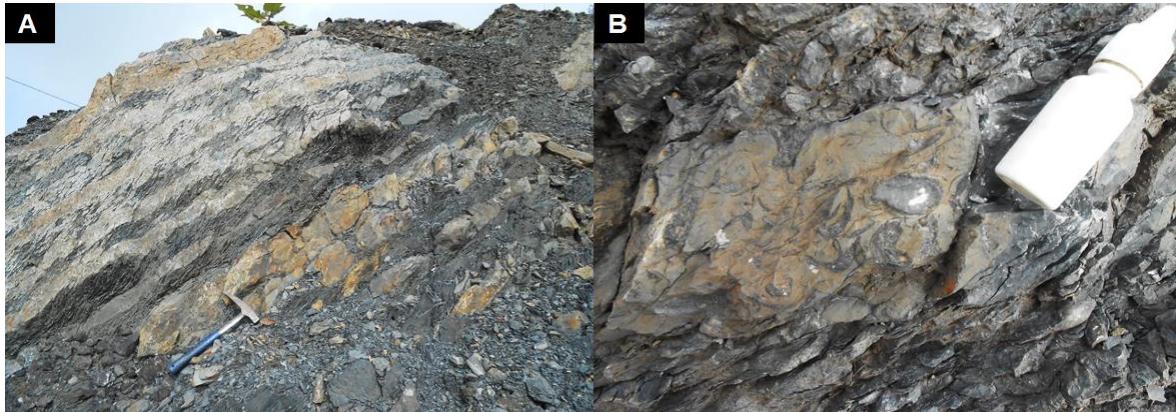


Figura 4.6. Formación Tepexic. A) Intercalación de estratos de caliza con lutita. B) Bivalvos (Fragmentos y completos) en estrato de caliza.

Formación Santiago: Conformada por limolita calcárea en estratos abundantemente fracturados con tendencia en lajas con orientación preferencial al SW (Figura 4.7 B), de color gris oscuro a negro al fresco y algunos tonos rojizos a la intemperie. Contiene abundante pirita diseminada en algunas zonas y abundantes vetillas de calcita (euedral a subedral) de hasta 5 cm de espesor y ocasional cuarzo con una orientación preferencial NE-SW. Dentro de las vetillas de calcita se observa un brechamiento hacia sus bordes con clastos de lutita y calcita como cementante (Figura 4.7 A). Se encuentra subyaciendo concordantemente a la Formación Chipoco.

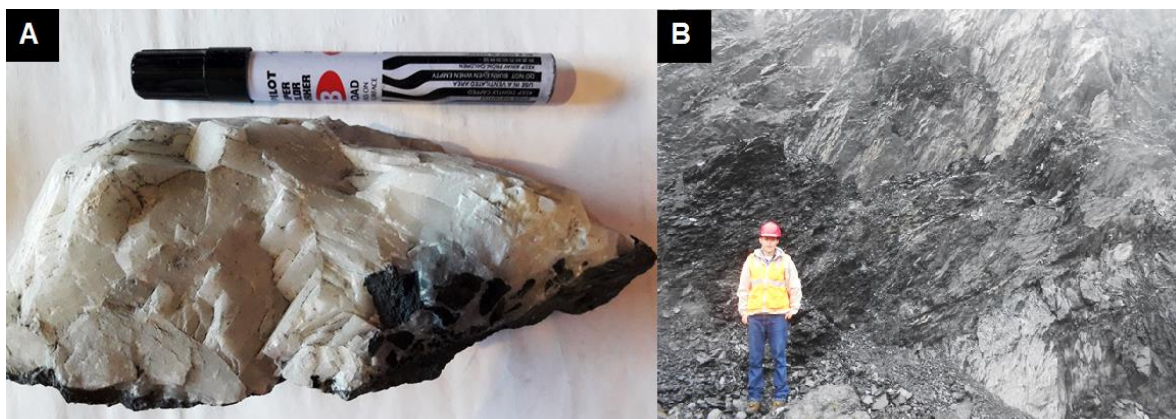


Figura 4.7 Formación Santiago A) Calcita en vetilla, se aprecia el brechamiento en la parte inferior con clastos de lutita. B) Lutita carbonatada con abundante fracturamiento.

Formación Chipoco: Con ayuda de las secciones 1, 2, 3 y 4 (Anexo 1) se realizó una descripción general de la formación dependiendo del contenido de manganeso en la roca, ya que las características pueden variar con respecto a los contenidos de este. A continuación se describe brevemente la formación de acuerdo a su ley:

Chipoco de baja ley: Intercalaciones de estratos de caliza y lutita calcárea (Figura 4.8). La caliza es de color gris oscuro al fresco y tonos amarillos a la intemperie con moderado a intenso vetilleo de calcita. Se observa pátinas interestrato con oxidaciones, lo que indica altas concentraciones de Fe, además, existe la presencia de pirita diseminada (micropartículas y en nódulos) y en vetillas en forma de láminas paralelas (Figura 4.9). Su fracturamiento es en forma de lascas de 4-7 cm de espesor. La limolita calcárea es de color gris claro a oscuro con coloraciones pardas en forma de láminas, ambas litologías reaccionan al entrar en contacto con el ácido clorhídrico.



Figura 4.8. Caliza de baja ley con lente de lutita de la Formación Chipoco.



Figura 4.9. Morfología de la pirita A) Laminada. B) Diseminada.

Chipoco ley intermedia: Roca caliza manganesífera de color gris oscuro al fresco y pardo a ocre a la intemperie con vetilleo grueso de mm hasta 8 cm de calcita en forma de *stockwork* (Figura 4.10), presenta pliegues cerrados con fracturamiento en lajas de 1 cm de espesor. Presencia discreta o nula de pirita fina en laminaciones y sin oxidación aparente. Las fracturas y fallas en la roca se encuentran rellenas de cuarzo lechoso y usualmente brechado.



Figura 4.10. Vetilleo de calcita en forma de *stockwork*.

Chipoco de alta ley: Caliza manganesífera de color gris oscuro a negro con poco a nulo vetilleo de calcita de 1 mm a 1 cm de espesor, con orientación preferencial NW-SE. Los estratos son de 15 a 50 cm de espesor con laminación interna y presenta una alta densidad de aproximadamente 3.2 (gr/cm³). El color a la intemperie es rojizo a ocre por el alto contenido de Fe. En su mayoría, las fracturas están rellenas de calcita y rodocrosita (Figura 4.11), mientras que las fallas están rellenas de rodocrosita y arcilla verde (gauge de falla o salbanda). La roca no reacciona al entrar en contacto con el ácido clorhídrico, únicamente con muestra triturada de granulometría fina.



Figura 4.11. Presencia de rodocrosita en fracturas y como rellenos de falla en Formación Chipoco de alta ley.

En la siguiente sección se aprecia la secuencia estratigráfica de la Formación Tepexic, Santiago y Chipoco (Figura 4.12). Los estratos se encuentran basculados hacia el SW debido a un gran plegamiento donde la Formación Chipoco es la charnela del pliegue (Figura 4.13).

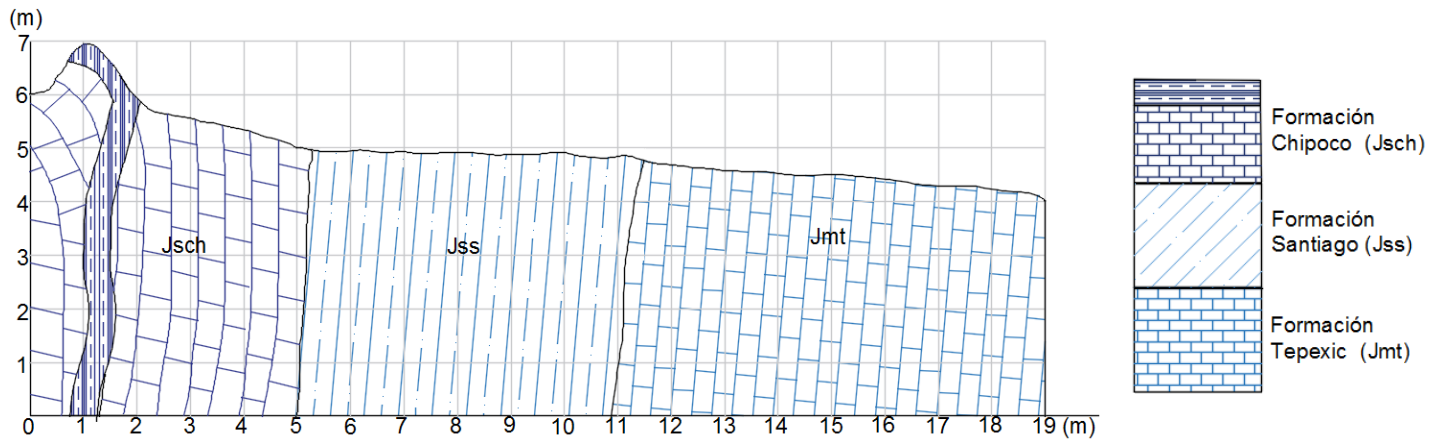


Figura 4.12. Sección 3 - Secuencia estratigráfica del Tajo Naopa.



SIMBOLOGÍA

- Plegamiento comprobado
- - - - Plegamiento inferido
- Falla

Figura 4.13. Plegamiento de la secuencia mineralizada en el Tajo Naopa. Nótese que el tajo principalmente se desarrolla en un anticlinal y sinclinal que abarca las formaciones Huayacocotla, Tepexic, Santiago y Chipoco. Dentro de este plegamiento se encuentran pliegues menores y abundantes fallas, además la secuencia estratigráfica se encuentra invertida.

Capítulo V – Resultados

5.1 Geología de la zona mineralizada

El yacimiento de manganeso de Naopa se localiza al centro-norte del Distrito manganesífero de Molango, en los pliegues y cabalgaduras de la provincia de la Sierra Madre Oriental. La región pertenece a la parte central del anticlinorio de Huayacocotla, formado por la Orogenia Laramide (Ochoa-Camarillo et al., 1998, Eguiluz de Antumaño et al., 2000). Este intenso plegamiento dio origen a estructuras de deformación complejas como el caso de la cabalgadura de Naopa (SGM, 2002). Así mismo, el área ha sufrido una deformación extensiva postpliocénica (Ochoa-Caramillo, 1998) que ha reactivado estructuras previas, lo que genera un escenario estructural complicado que afecta la mineralización, evidenciado por fallas normales que delimitan a un *graben* conocido como *graben* de Molango.

En la localidad de Naopa afloran rocas del Jurásico Superior (Formación Tepexic, Santiago y Chipoco), más específicamente se sabe que las rocas de la Formación Chipoco son de la edad del Jurásico Tardío, Kimmeridgiano–Tithoniano y está compuesta por caliza tipo *grainstone*, *wackestone* y *packstone* interestratificada con lutita negra, calcárea y laminar de estratos delgados y medianos. Estas rocas Mesozoicas se formaron en ambientes transgresivos, superficiales y marinos en plataformas estables dentro de cuenca tectónica originada a la apertura del Golfo de México (Cannon y Force, 1983; Okita, 1992; SGM, 2007).

La superficie total del Tajo Naopa es de 279.94 Ha, mientras que el área total de explotación es de 23.82 Ha (com. per. Topógrafo de minera Autlán, 2016). Presenta dos áreas de explotación, una activa la cual presenta 3 niveles de explotación desarrollados en bancos, y otra inactiva debido a los altos valores de hierro en la mena. El desarrollo de la obra obedece a la disposición de los estratos plegados de la Formación Chipoco.

5.2 Generalidades del yacimiento:

A continuación, se describen las principales características del yacimiento, con base en las observaciones de campo y los resultados de las pruebas de laboratorio, tales como la petrografía (Anexo 2), los análisis EDS (Anexo 3) y DRX (Anexo 4):

5.2.1 Unidades litológicas del yacimiento (contacto entre formaciones):

(1) La **Formación Tepexic** consiste en la roca basal en el tajo y subyace a la Formación Santiago. Está conformada por caliza con abundante contenido de

fragmentos de bivalvos y conchas. Con la petrografía se identificó en la matriz cristales de pirita de forma anedral y diseminada y algunos óxidos. Además, en esta unidad se pueden apreciar bioclastos de gasterópodos, ostreidos de diferente tamaño, que llegan a medir hasta 3 mm de largo (Figura 5.1 B), tubos de gusanos, ostrácodos, filamentos y fragmentos de bivalvos (Figura 5.1 A). Además, estos organismos se encuentran rellenos casi en su totalidad por calcita. En las fracturas se encuentran rellenas de calcita y de framboides de pirita.

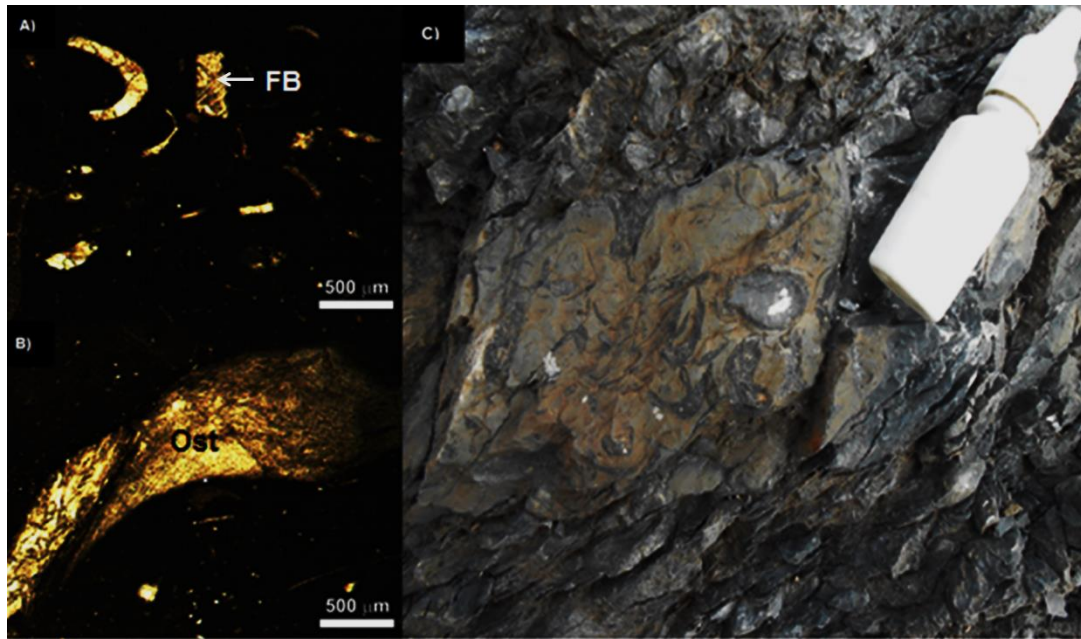


Figura 5.1. Bivalvos presentes en la Formación Tepexic. A) *Wackestone* con fragmentos de bivalvos (FB). B) Ostreido (Ost) en matriz carbonatada. C) Bivalvos (Fragmentos y completos) en estrato de caliza.

La estructura manganesífera se encuentra relacionada espacial y estructuralmente a dos unidades principales (Formación Santiago y Pimienta):

Apartado especial caracterización de la Formación Santiago

(2) La **Formación Santiago** está conformada por limolita de matriz carbonatada y laminada, con minerales como pirita diseminada y frecuentes como framboides, partículas de sílice amorfo, arcillas, cuarzo y escasas ilmenita (Figura 5.3) (Anexo 3). Además, presenta fracturas paralelas a la laminación rellenas de calcita. La matriz está compuesta por materiales arcillosos, minerales de sílice y carbonatados (Figura 5.2 C y D), con S (< 38% peso), probables microsulfuros, y con hasta 14.4% en peso de Fe, a través de análisis EDS (Tabla 5.1). Minerales como muscovita, birnessita e indicios de filosilicatos tipo clorita (Anexo 4) fueron identificados con DRX (Figura 5.2).

Tabla 5.1 Resultados de mediciones puntuales con EDS en matriz.

Elemento	Peso %			
	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4
Aluminio	20.8	27.4	23.0	55.7
Sílice	35.9	33.9	11.6	17.7
Azufre	4.3	16.8	37.6	7.4
Potasio	6.8	4.8	1.9	2.0
Calcio	23.7	10.9	11.4	11.7
Hierro	8.6	6.1	14.4	5.4

Esta formación subyace estratigráficamente a la Formación Chipoco. Aunque por la deformación en la zona se puede apreciar que las formaciones se encuentran invertidas (Figura 5.4).

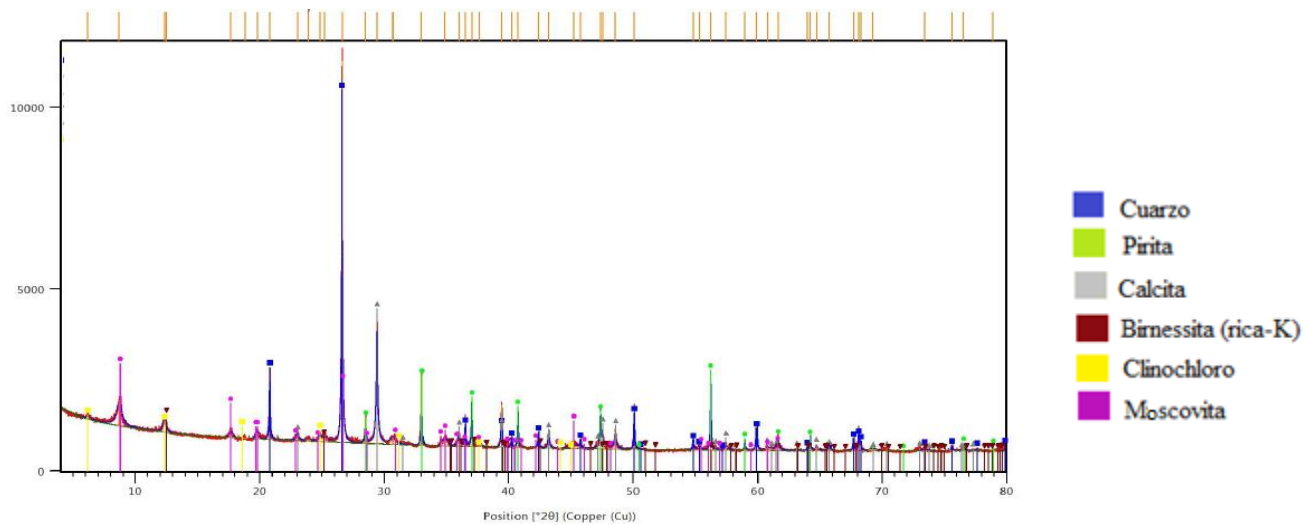


Figura 5.2. Diffractograma de la Formación Santiago donde se identificó cuarzo, pirita, calcita, birnessita rica en K, clinocloro y moscovita.

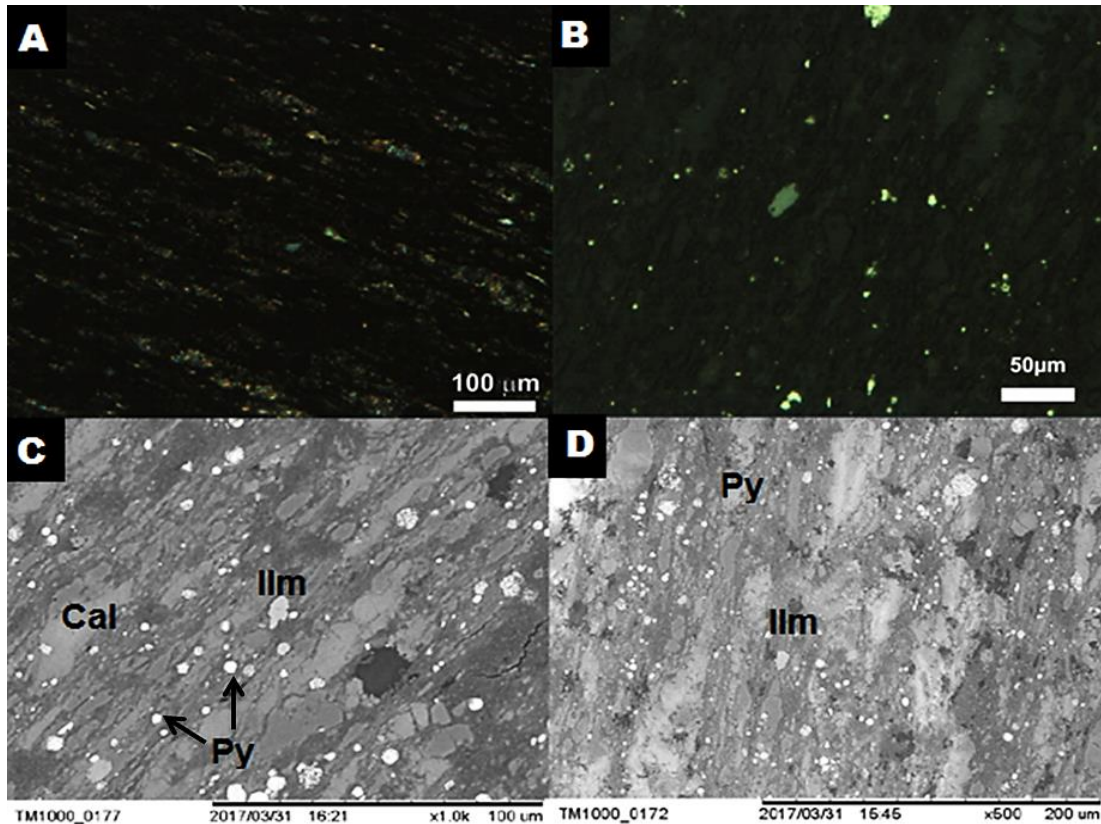


Figura 5.3. Micrografías de la Formación Santiago: A) Laminación de matriz, carbonatos, cuarzo y sílice amorfo. B) Se observa posible hematita con pirita diseminada en los bordes- Imágenes de SEM BSE: C) Ilmenita (Ilm) y pirita (Py) en una matriz arcillosa, carbonatada y silicificada pseudolaminada . Además de algunos fragmentos de calcita (Cal). D) Cristales ocasionales de ilmenita (Ilm) en matriz carbonatada, arcillosa y silicificada con pirita (py) diseminada..

(2) La **Formación Chipoco** está compuesta de caliza manganesífera con abundantes carbonatos, óxidos y escasos sulfuros además de y cuarzo, calcita manganesífera y rodocrosita relleno de fracturas y fallas.

(3) Estratigráficamente, sobreyaciendo a la Formación Chipoco se tiene a la **Formación Pimienta**, que no aflora en el tajo, pero aflora en la región.

5.2.2 Roca encajonante:

Está conformada por una sucesión de estratos de espesor medio a grueso de caliza manganesífera alternado con lutita calcárea de la Formación Chipoco. Estos tienen color gris oscuro (N3) a negro (N1), alta densidad, laminaciones internas de sulfuros y óxidos altamente deformados con pliegues, fallas y fracturas rellenas de calcita, aragonita, dolomita, rodocrosita y cuarzo (Figura 5.5).

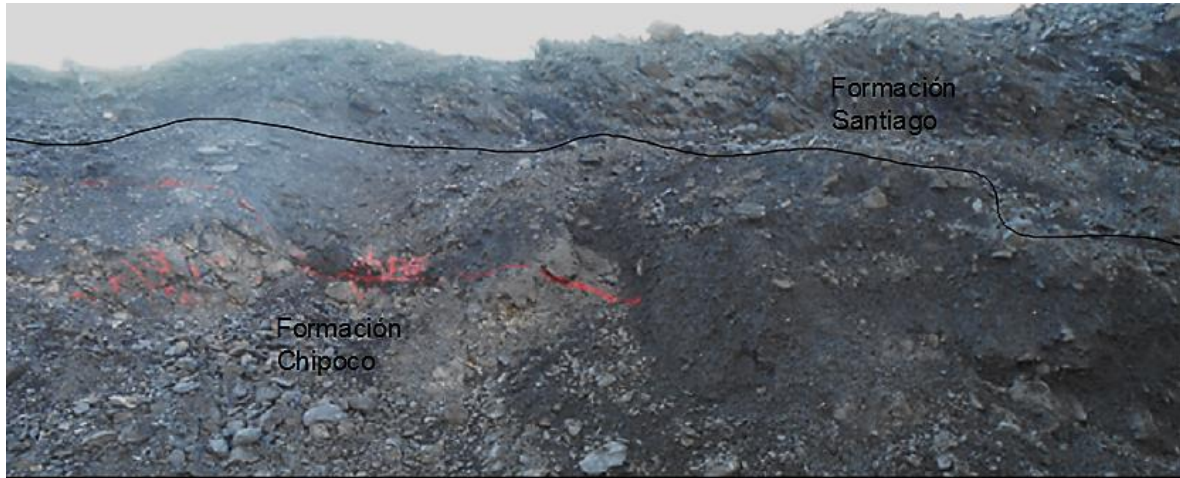


Figura 5.4 Muestra el Contacto por deformación entre las Formaciones Chipoco y Santiago.

5.2.3 Estructura del yacimiento:

El yacimiento presenta una morfología tabular de tipo estratiforme (Figura 5.5 B) en contacto concordante con la Formación Santiago, hacia la base de la Formación Chipoco. A pesar que la disposición de los estratos es compleja debido a grandes eventos estructurales que resultaron en fallas normales, fallas inversas, cabalgaduras, reactivación de fallas y pliegues (Figura 5.5D). La estratificación se encuentra preferentemente inclinados al SW. El bajo de la estructura no aflora, sin embargo, para el yacimiento se estimar en un ancho aparente de 240 metros y una extensión longitudinal de 528 metros.

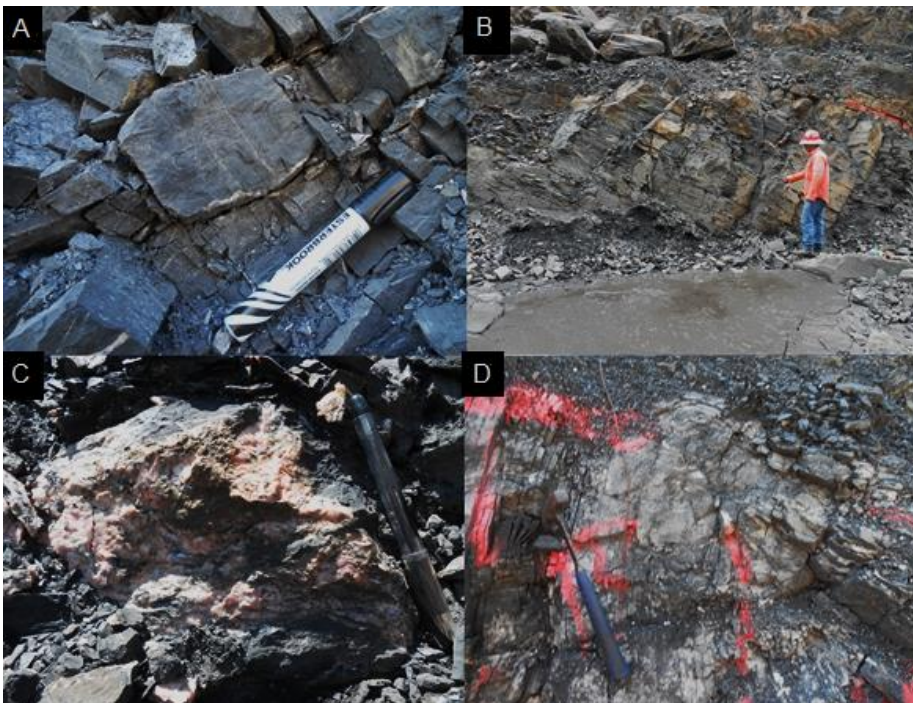


Figura 5.5 Rasgos generales de la Formación Chipoco (roca encajonante). A) Laminación de pirita. B) Intercalación de estratos de caliza. Nótese la morfología estratiforme del yacimiento. C) Fractura rellena de rodocrosita. D) Pliegue cerrado e inclinado.

4.2.4 Textura y fábrica general de la roca encajonante:

Las rocas carbonatadas que conforman la roca encajonante presentan texturas que van desde *mudstone* hasta *grainstone* y contienen bioclastos como ostrácodos, filamentos, calpionélidos, braquiópodos, (Tabla 5.2) y granos revestidos como oncoides y ooides. Su matriz está compuesta por microesparita, resultado de la recristalización y compactación de la matriz de la roca. Las rocas presentan una fábrica bandeada con láminas microcristalinas de hematita y goethita/ferrihidrita mezclados con carbonatos y arcillas predominantes, frecuente pirita diseminada y escasa esfalerita y calcopirita (1% modal); fábrica nodular y estilolitas (Figura 5.6). La fábrica bandeada contiene carbonatos con hierro evidenciados bajo el microscopio por sus reflectividades y reflexiones internas en tonos rojizos, además de la presencia ocasional de algunos óxidos (Figura 5.6 F).

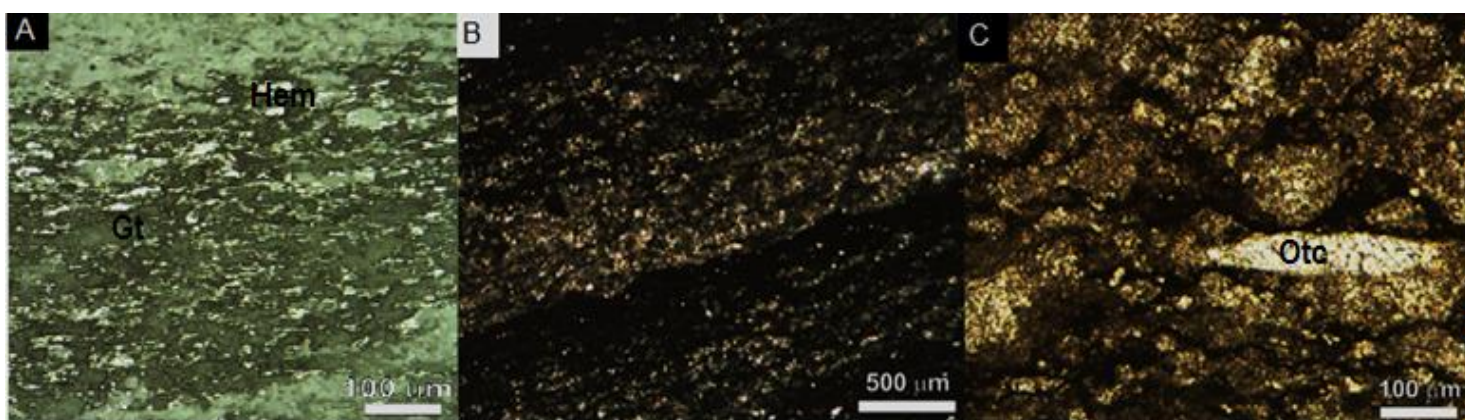


Figura 5.6 Fábrica de la roca encajonante A) Fotomicrografía en el SEM que muestra laminación de la matriz. Nótese las bandas intercaladas de goethita (Gt) y hematita (Hem). B) Fotomicrografía de la laminación de la matriz con óxidos y sulfuros. C) Micrografía de la matriz estilo.-laminada con un ostrácodo (Otc) deformado debido a la compactación.

5.4.5 Mineralogía del yacimiento:

En general, la matriz que es mayoritaria, contiene abundantes carbonatos (calcita-Mn, rodocrosita y kutnohorita); pirita diseminada tanto en framboides como en cristales euedrales y anedrales; marcasita siendo remplazada por pirita; escasa hematita de forma irregular; barita microcristalina con bordes subredondeados; apatito microcristalino asociado a restos orgánicos (p.e. restos de peces) y de manera ocasional monazita, titanomagnetita, ilmenita y zircón detrítico. Cabe remarcar que en la roca se encontraron indicios de oxidación puntual en la matriz y ocasional hematita oxidada, así como carbonatos con hierro y con reflectividades en tonos rojizos (Figura 5.6).

Las bandas y láminas están compuestas principalmente por carbonatos y arcillas, acompañadas de microlaminaciones de hematita y goethita/ferrihidrita (Figura 5.19 C) anedrales. Las laminaciones más sobresalientes son de pirita (Figura 5.14), en las

laminaciones ricas en pirita se aprecia ocasionalmente calcopirita de forma irregular con algunos bordes subredondeados y con textura de intercrecimiento (Figura 5.14); esfalerita subanedral, en algunos casos con inclusiones de calcopirita y pirita, con tamaño variable (hasta 300 μm de ancho) (Figura 5.15).

A través de DRX se identificaron fases carbonatadas como kutnohorita [$\text{Ca}(\text{Mn}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{CO}_3)_2$] que puede estar presente tanto en la matriz como en vetillas; óxidos como la birnessita [$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$] y zeolita del tipo mordenita [$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4(\text{Al}_8\text{Si}_{14})\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$] presentes en la matriz; y silicatos de manganeso como bustamita [$\text{CaMnSi}_2\text{O}_8$] presente posiblemente en vetillas.

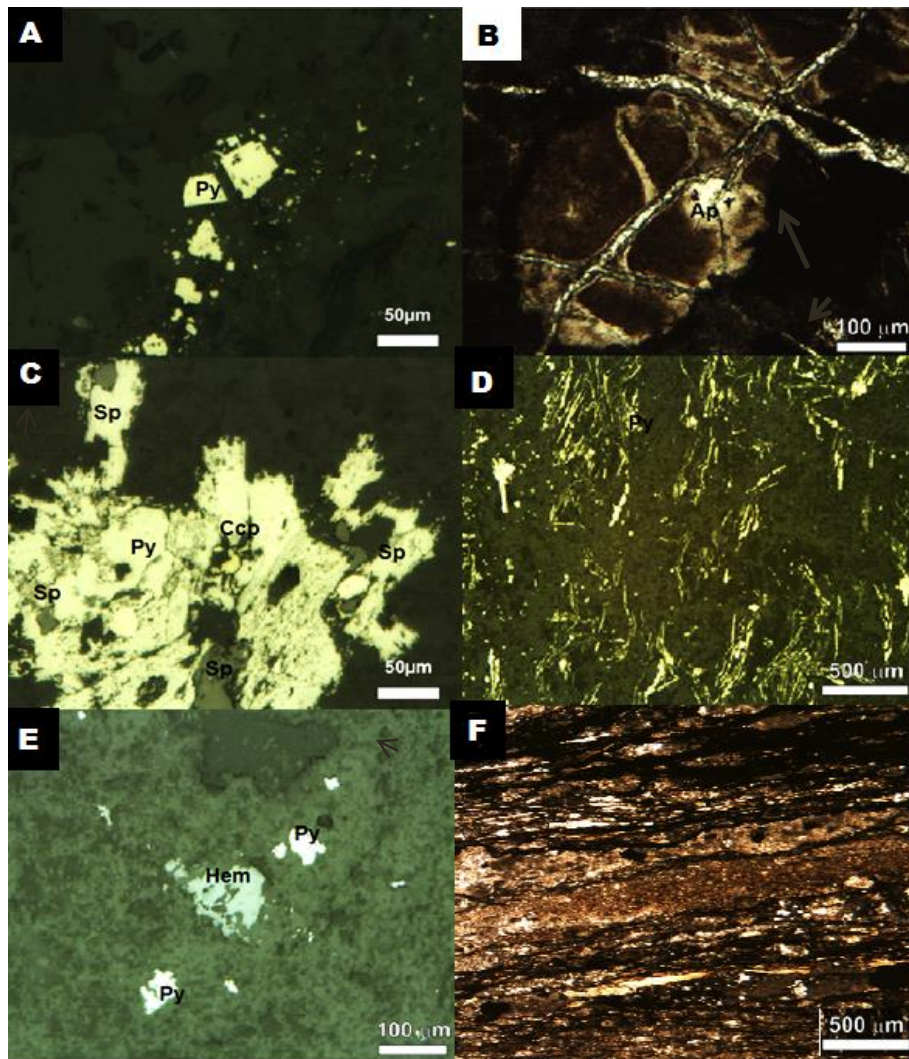


Figura 5.7. Mineralogía general de la roca encajonante A) Pirita (Py) euedral en matriz carbonatada. B) Apatito (Ap). C) Calcopirita (Ccp) y esfalerita (Sp) rodeadas de pirita (Py) masiva. D) Pirita (Py, pseudomorfa) remplazando marcasita. E) Hematita (Hem) y pirita (Py) en matriz carbonatada. F) Matriz oxidada con láminas de carbonatos con hierro y reflectividades en tonos rojizos.

Las fracturas y fallas se encuentran rellenas en su mayoría por calcita manganesífera, y en menor proporción por aragonita acicular, dolomita, cuarzo, rodocrosita, piritita, kutnohorita y escasa rodonita, además de cristales no identificados compuestos de azufre y manganeso (Figura 5.7). Algunas de las vetillas presentan un relleno de calcita microcristalina en los bordes y cuarzo hacia el centro.

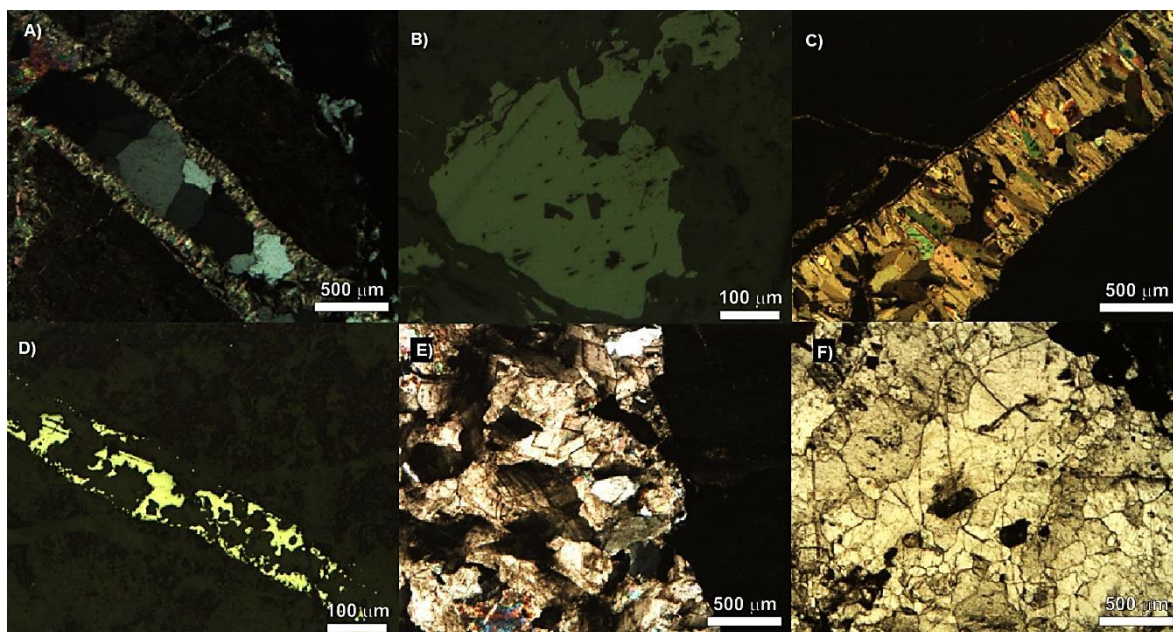


Figura 5.8 Relleno de Fracturas en la roca encajonante A) Fractura rellena de calcita microcristalina en los bordes y cuarzo hacia el centro. B) Sulfuro de manganeso no identificado presente en los bordes de las fracturas rellenas de rodocrosita. C) Fractura rellena de aragonita acicular. D) Piritita tardía. E) Vetilla de dolomita. F) Vetilla de rodocrosita.

5.3 Asociaciones de microfacies en la Formación Chipoco.

Las láminas estudiadas se categorizaron en cuatro asociaciones de microfacies debido a sus diferencias texturales y contenido fosilífero (Tabla 5.2):

Tabla 5.2 Contenido fosilífero del yacimiento Naopa.

Clave	Clasificación	Contenido fosilífero									
		Otcs	Fmt	F B	F C	R P	Cpnd	Bqpd	Clsf	Gstd	Eqnd
Norte 1100	Wackestone	✓	✓								
Norte 1177	Wackestone	✓	✓	✓	✓						
Bno 115	Wackestone	✓	✓								
Nao-ooides	Grainstone	✓	✓					✓			✓

Nao-F1	Packstone	✓	✓	✓						✓	
Nao-M1	Mudstone	✓	✓								
Nao-M2	Mudstone	✓									
Nao-M3	Mudstone	✓			✓						
Nao-N1	Mudstone	✓	✓								
Nao-N2	Mudstone	✓	✓								
Nao-N3	Mudstone	✓	✓								
Nao-Lim	Packstone	✓	✓		✓	✓	✓				
Nao-Cue	Mudstone	✓	✓						✓		
Nao-B1	Wackestone	✓	✓								
Nao-B2	Mudstone	✓	✓				✓				
Nao-P1	Marga	✓	✓	✓							

Nota: Simbología de la tabla 5.2:

Otes – Ostrácodo

Cpnd – Calpionélido

F C- Fragmento de concha

Eqnd - Equinidermo

R P – Resto de pez

F B – Fragmento de bivalvo

Clstf – Calciesfera

Fmt- Filamento

Bqpd- Braquiópodo

Gstd – Gasterópodo

5.3.1 Mudstone-wackestone con filamentos y ostrácodos:

Esta asociación de microfacies se caracteriza por texturas lodo-soportadas variando de *mudstone* a *wackestone*. Contiene abundantes filamentos delgados y curvos, y ostrácodos rellenos de calcita (articulados y desarticulados) (Figura 5.9 B). En algunas pueden aparecer escasos fragmentos de bivalvos y restos de conchas. Las fracturas son escasas, paralelas a la laminación y están rellenas en su mayoría por calcita manganesífera y poca pirita hidrotermal. La marcasita con hábito tabular se presenta dispersa, en nódulos y como láminas. Además, la matriz presenta estilolitas debido a la disolución y compactación de la roca, dando como resultado una fábrica nodular y estilo-laminar (Figura 5.9 C y D).

Las rocas con textura *wackestone* presentan una fábrica estilo-laminar más marcada y presentan framboides de pirita, abundante pirita remplazando marcasitas tabulares (pseudomorfismo) tanto en nódulos como en láminas, y piritas con sobrecrecimiento (zonación). Por otro lado, las rocas con textura *mudstone* presentan una marcada laminación. Las láminas tienen contactos irregulares y discontinuos, diferentes espesores y color negro (N1). Están compuestas de frecuente pirita, moderada goethita y hematita, y escasa esfalerita y calcopirita. Los filamentos son paralelos a la laminación (Figura 5.9 A) y se suelen asociar a calpionélidos y escasas calciesferas. Contienen también algunos fragmentos detríticos de monazita, zircón e ilmenita y barita antigénica en la matriz.

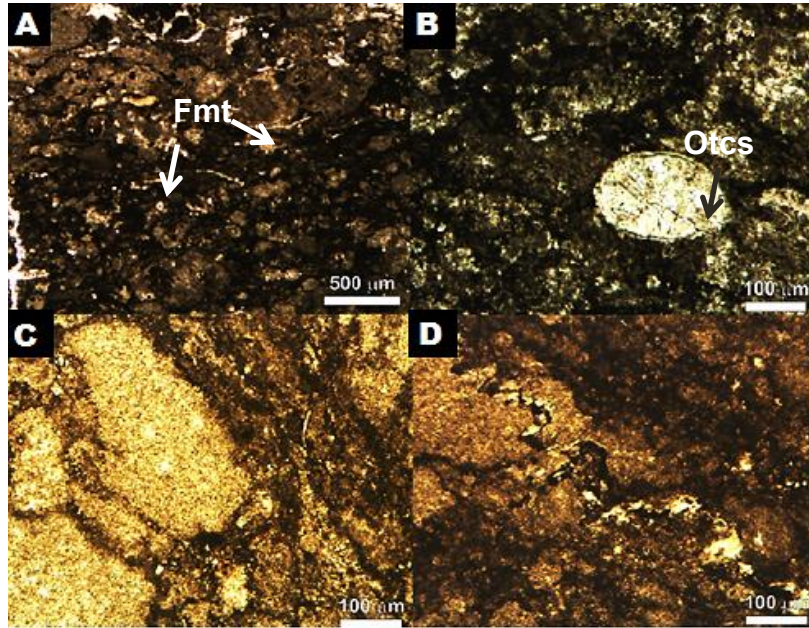


Figura 5.9 Asociación de microfacies *mudstone-wackestone* con filamentos y ostrácodos
 A) Filamentos (Fmt) paralelos a la laminación. B) Ostrácodo (Otcs) articulado relleno de calcita. C) Fábrica nodular. D) Estilolita en la matriz.

5.3.2. *Packstone de litocláustos con restos de peces:*

Esta asociación está compuesta por rocas con textura *packstone* de matriz carbonatada y con abundantes litocláustos, comunes calpionélidos, restos de peces, fragmentos de conchas y raros filamentos (Figura 5.10 A y B). Es importante mencionar que se encuentra compuesta por intracláustos de matriz carbonatada, estos se encuentran bien seleccionados, tienen forma sub-angulosa y con contactos biconvexos. La asociación contiene abundantes fracturas rellenas de aragonito, calcita y pirita hidrotermal cortadas por algunas fallas de tipo normal. Además, presenta pirita diseminada como framboides y cristales anedrales. La mayor parte de la matriz presenta signos de oxidación.

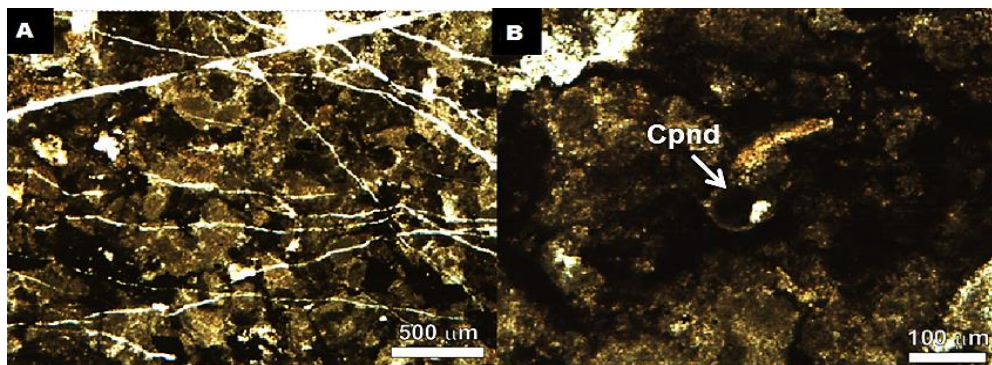


Figura 5.10 Asociación de microfacies *packstone* de intracláustos. A) Clastos sub-angulosos en contacto biconvexo con abundantes fracturas. B) Calpionélido (Cpnd) en matriz carbonatada.

5.3.3. *Packstone de ostrácodos:*

Esta asociación de microfacies se caracteriza por una textura grano-soportada con matriz poca micrítica y abundantes ostrácodos tanto articulados como desarticulados, con un tamaño que oscila entre menos de 1 mm hasta 4 mm (Figura 5.11 A). Además, contiene gasterópodos, filamentos y fragmentos de otros bivalvos (Figura 5.11 B) en menor proporción. Los fragmentos de ostrácodos se encuentran parcialmente rellenos con cuarzo y calcita, mientras que los fragmentos de gasterópodos están recristalizados con calcita. Esta asociación de microfacies muestra una fábrica nodular y una laminación incipiente, y presenta pirita pseudomorfa remplazando marcasitas tabulares, framboides y pirita tanto anedral como euedral. Cabe mencionar que en ella se observan distintos patrones de fracturamiento rellenos de calcita manganesífera, cuarzo y arcillas, sin un arreglo preferencial.

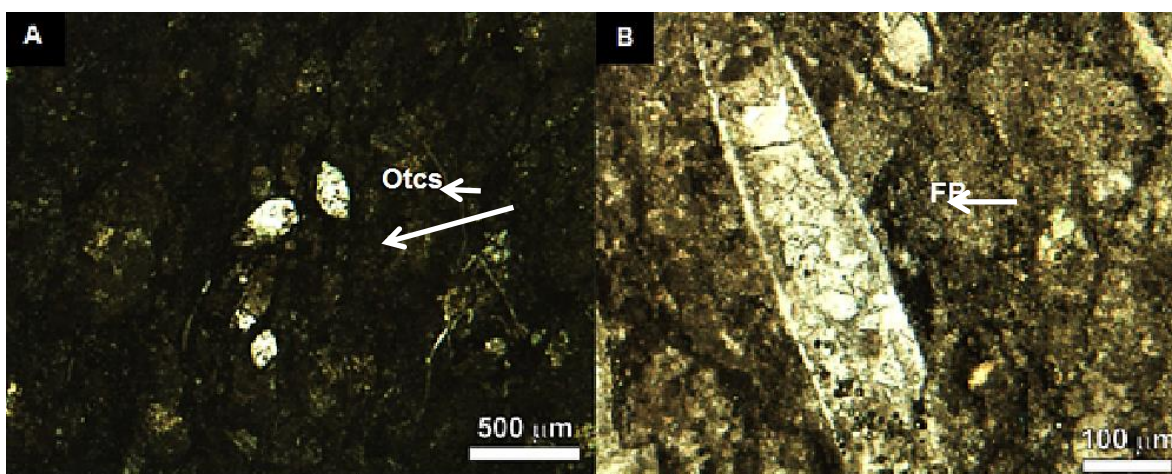


Figura 5.11 Asociación de microfacies *packstone* de ostrácodos. A) Ostrácodos (Otc) en matriz carbonatada. B) Fragmento de bivalvo (FB).

5.3.3 *Grainstone de ooides y oncoides:*

Esta asociación de microfacies se caracteriza por una textura grano-soportada con abundantes oncoides, ooides y ooides compuestos; frecuentes filamentos; y escasos lumps y *grapreestones* cementados por cuarzo y granos carbonatados. Estos granos están pobremente clasificados y exhiben contactos biconvexos. Los oncoides en su mayoría presentan un núcleo de ostrácodos, equinodermos, braquiópodos, ooides y otros granos no reconocibles (posibles litoclástos de micrita), y su tamaño varía entre 1 y 2mm. Los ooides no presentan una microestructura reconocible; es decir, no se observa un arreglo preferencial en el acomodo de los cristales que conforman las capas de la corteza; y son tanto superficiales como normales, predominando los primeros. Su tamaño varía entre 0.1 y 1mm. Su núcleo es generalmente otros ooides, ooides compuestos, oncoides, ostrácodos (Figura 5.12 B) y otros granos no reconocibles (posibles litoclástos de micrita) (Figura 5.12 A). Los bioclastos pueden actuar como núcleo o simplemente estar embebidos en el cementante.

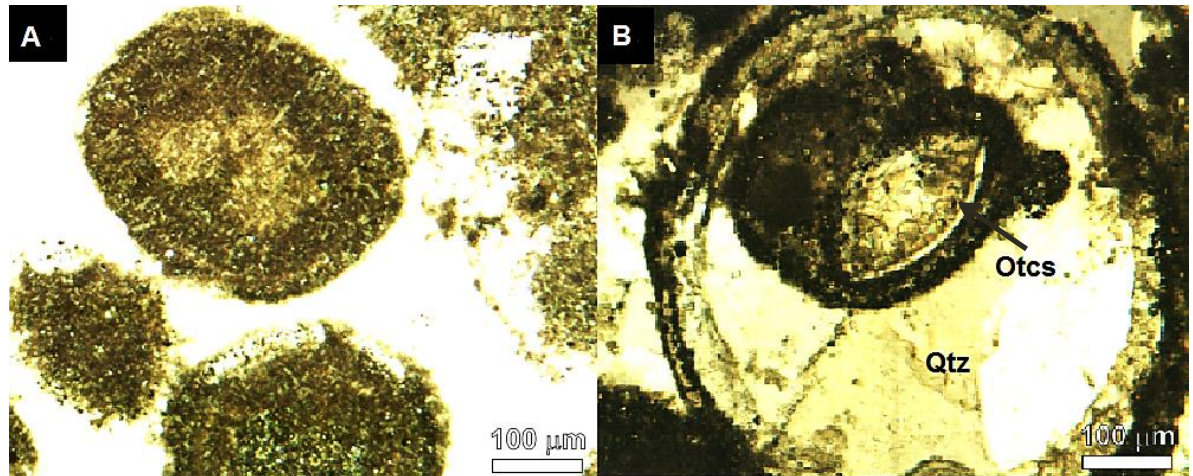


Figura 5.12 Asociación de microfacies grainstone de ooides y oncoides. A) Ooides con núcleo de posibles litoclastos de matriz. B) Oncoide con núcleo de ostrácodo (Otcs) y cuarzo (Qtz).

5.4 Asociación mineralógica

5.4.1 Sulfuros y sulfatos.

Con ayuda de estudios minerográficos y de microscopía electrónica, dentro de la zona de estudio se reconocieron diversos sulfuros y sulfatos que se describirán a continuación:

Pirita: En general se presenta de forma diseminada como framboides (25μ), cristales euedrales, anedrales (Figura 5.13 A) o de forma masiva, cristales con sobrecrecimiento (zonación) y remplazando marcasitas (pseudomorfos). Sin embargo, también aparece formando láminas (Figura 5.12 B) y nódulos en cristales pseudomorfos, inclusiones y como parte de microlaminaciones donde predominan los óxidos. Los framboides (Figura 5.13 C) se encuentran en su mayoría dentro de las rocas con textura *wackestone*, *packstone* y *grainstone*, como agregados o raramente aislados y de tamaño variable; los cristales zonados se hallaron en las rocas de textura *wackestone*, su abundancia es escasa y su tamaño es menor a 0.01 mm. Los cristales euedrales y anedrales se encuentran presentes en todas las rocas, son de tamaño variable y se pueden presentar junto con la pirita masiva. La pirita pseudomorfa se observa en su mayoría en las rocas con textura *wackestone*, como láminas y escasos nódulos y de tamaño variable llegando hasta 0.1mm de largo. Por último, las inclusiones de pirita se encontraron dentro de cristales anedrales de esfalerita. Cabe mencionar que también se presenta como pirita tardía rellenando vetillas con calcita.

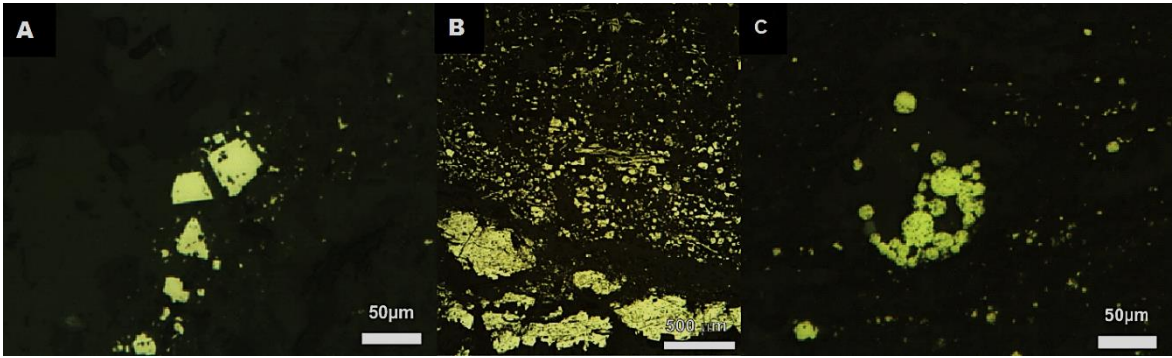


Figura 5.13 Fotomicrográficas de pirita. A) Cristales de pirita euedrales y anedrales alineados en la matriz carbonatada. B) Laminaciones de pirita. C) Framboides de pirita.

Calcopirita: Aparece únicamente en las rocas con textura *mudstone*, sobre algunas laminaciones compuestas principalmente de óxidos y rodeada de pirita masiva (Figura 5.14 B). El tamaño de los cristales oscila entre 0.025 y 0.075 mm, todos se presentan en forma anedral con bordes sub-angulosos a sub-redondeados, algunos con texturas de intercrecimiento (Figura 5.14 A) y asociados a la presencia de esfalerita.

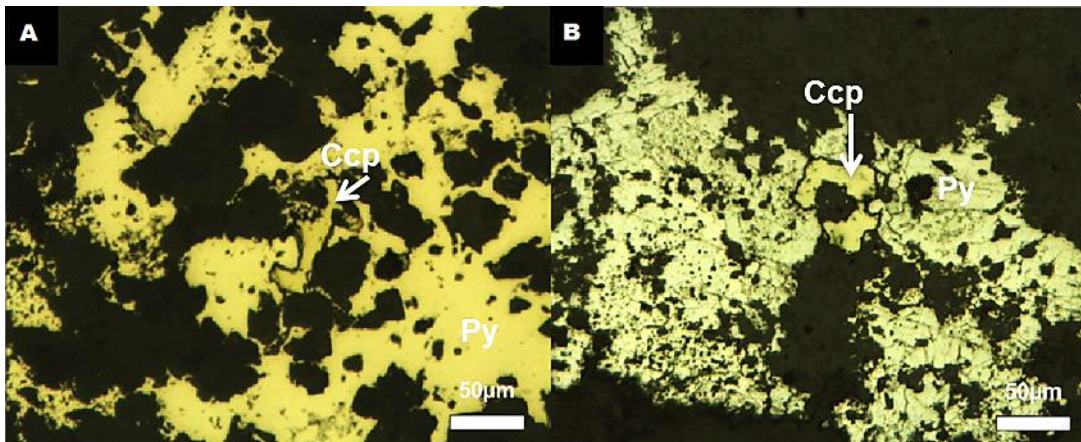


Figura 5.14 Fotomicrográficas de calcopirita. A) Calcopirita (Ccp) con textura de sobrecrecimiento rodeado de pirita (Py) masiva. B) Calcopirita rodeada con pirita (Py).

Esfalerita: Se encuentra en rocas con textura *mudstone*, y en su mayoría, sobre laminaciones compuestas principalmente de pirita y en menor medida microlaminaciones con óxidos. Se presenta frecuentemente de forma anedral con bordes sub-angulosos a redondeados y rara vez de forma euedral (Figura 5.15 A); su tamaño es variable, llegando a medir hasta 0.3 mm; algunos cristales presentan inclusiones de calcopirita, pirita (Figura 5.15 B) y carbonatos similares a los de la matriz. Generalmente se encuentra rodeada por pirita masiva, aunque también se presentan aislados sobre la matriz.

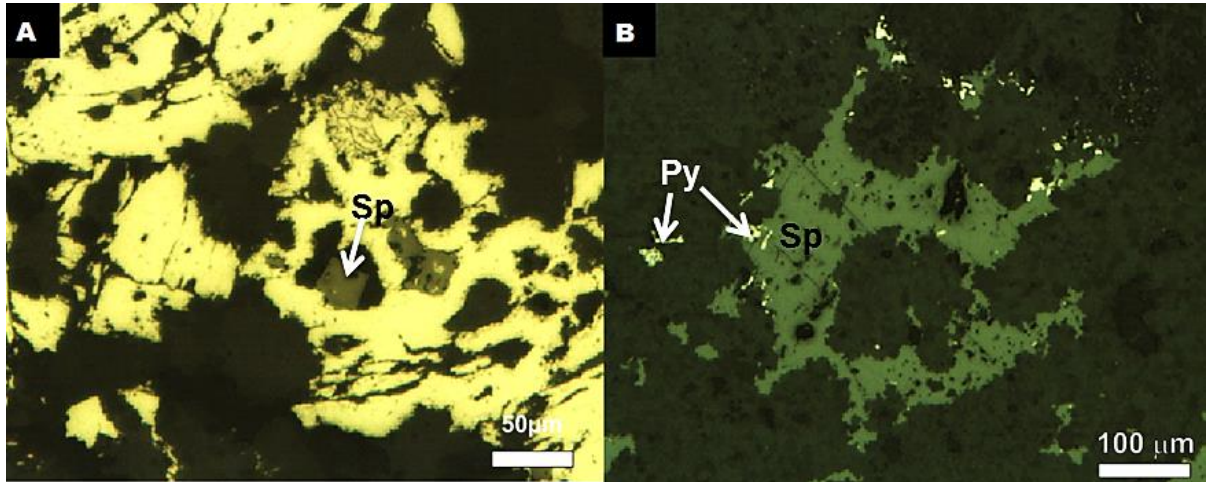


Figura 5.15 Fotomicrografías de esfalerita. A) Cristal eudral y anedral con bordes sub-redondeados de esfalerita (Sp) rodeado de pirita (Py) masiva. B) Esfalerita (Sp) con inclusiones de pirita (Py).

Barita: Se encontró únicamente en las rocas con textura *mudstone* sobre microlaminaciones compuestas principalmente de óxidos. Aparece rodeada parcial y totalmente de hematita y goethita con carbonatos y arcillas (Figura 5.16 A), tiene tamaños variables llegando hasta 0.4 mm, con forma anedral, bordes sub-redondeados a redondeados y se logran observar pequeñas inclusiones de un material no reconocible por su tamaño (<0.01 mm), posiblemente matriz (Figura 5.16 A) e inclusiones de pirita y posible calcopirita en otros casos (Figura 5.16 B).

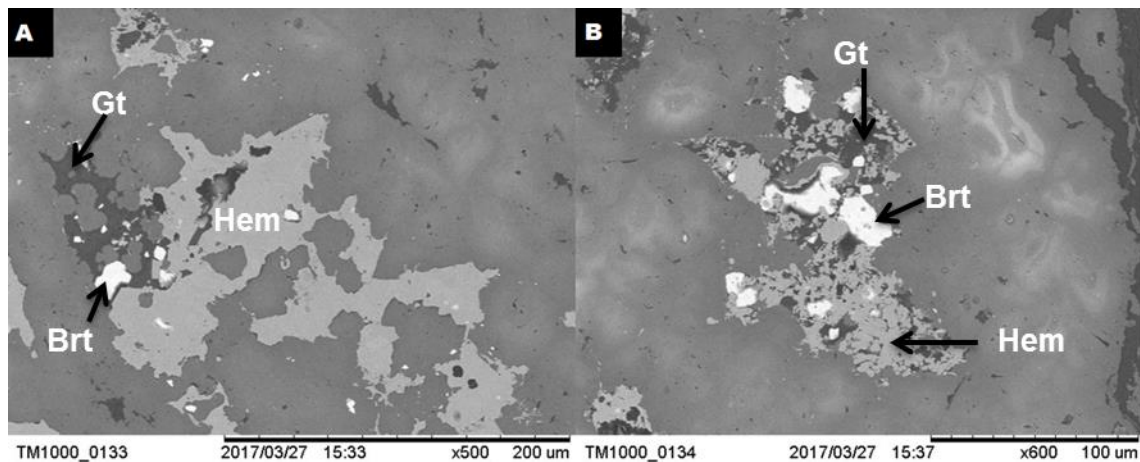


Figura 5.16 Fotomicrografías con SEM de Barita. A) La barita (Brt) se encuentra rodeada de hematita (Hem) y goethita (Gt). B) Barita (Brt) rodeada de hematita (Hem) y goethita (Gt) con inclusiones de posible matriz.

5.4.2 Óxidos y carbonatos.

La mena está compuesta por una mezcla entre óxidos y carbonatos, los cuales se pueden presentar tanto en la matriz como rellenando fracturas y fallas.

Carbonatos: Con ayuda de la petrografía se identificaron carbonatos, se halló calcita en la matriz y como calcita, aragonita y dolomita en vetillas (Figura 5.17). Debido a que la petrografía es una técnica limitada, con ayuda de la microscopía electrónica se comprobó el contenido en manganeso en los carbonatos (~48% en peso).

En la siguiente tabla se muestra los valores promedio de cada elemento encontrados en los carbonatos.

Tabla 5.3 Valores promedio de los elementos presentes en los carbonatos obtenidos con la medición puntual de microsonda en distintas partes de las muestras.

Elemento	Carbonatos (Peso %)		
	Calcita	Dolomita	Rodocrosita
Magnesio	3.05	14	4.87
Calcio	30.67	22.95	1.63
Manganeso	48.57	53.85	89.80
Hierro	13.72	11.2	3.30
Silicio	1.00	0	0
Azufre	4.83	0	4.83
Aluminio	0	3.7	0

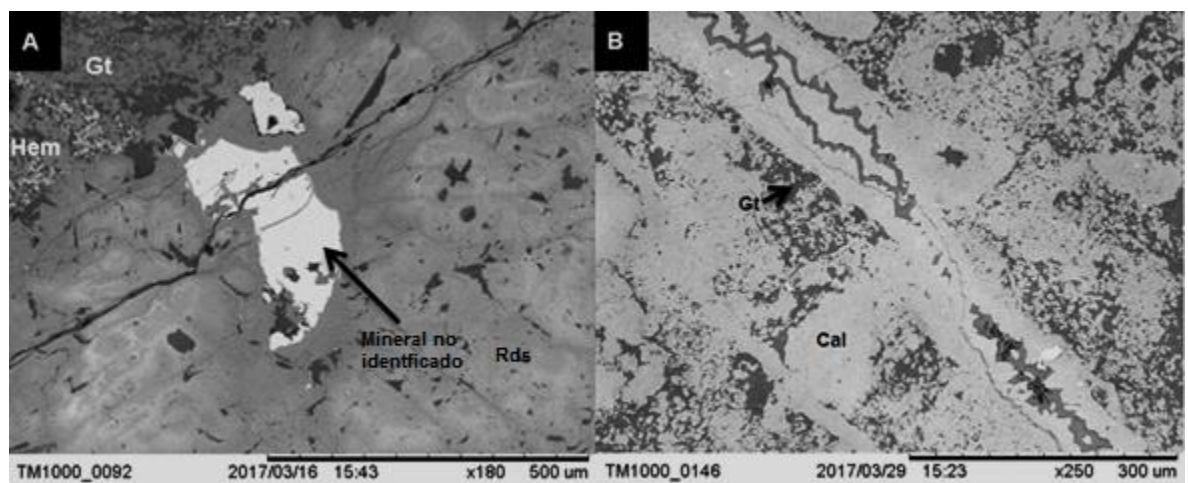


Figura 5.17 Fotomicrografías de carbonatos. A) Rodocrosita (Rds) con un mineral con S y Mn no identificado en el borde de la vetilla. En el borde se observa hematita (hem) y goethita (Gt) B) Vetillas de calcita (Cal) perpendiculares rodeadas de matriz con goethita (Gt).

Adicionalmente, con los resultados semicuantitativos de química mineral por difracción de rayos X se identificaron otros carbonatos como kutnohorita $[(CaMn^{2+}Fe^{2+}(CO_3)_2]$ y silicatos como la bustamita $[CaMnSi_2O_8]$ (Figura 5.18).

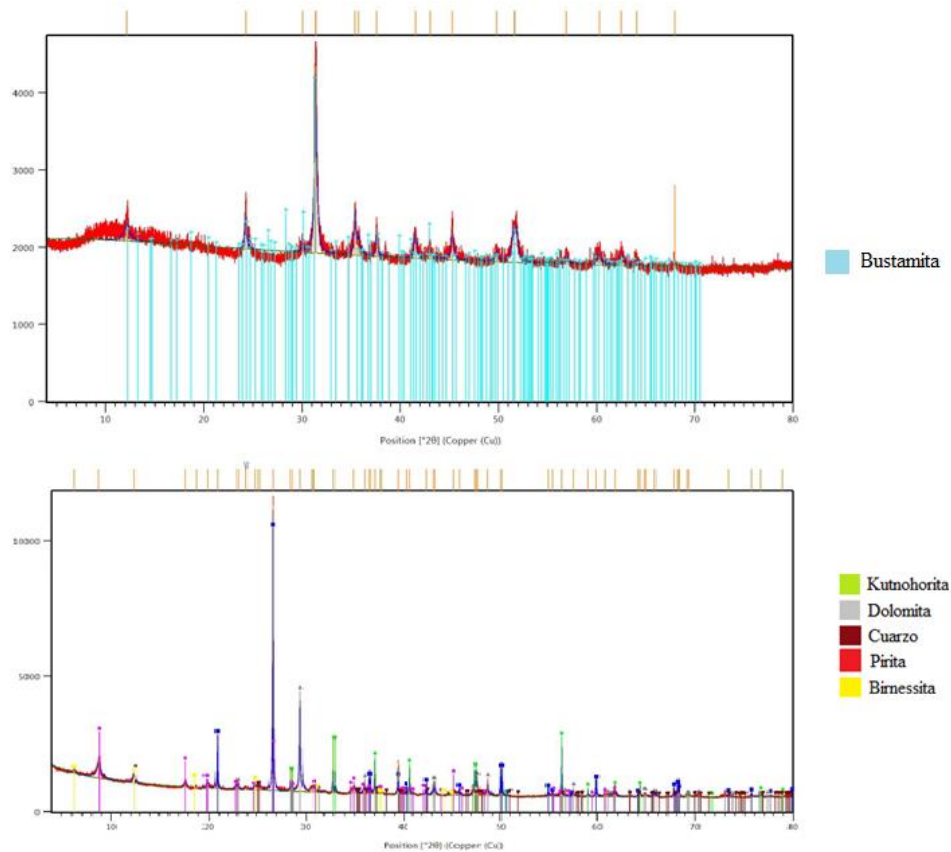


Figura 5.18 Difractogramas donde muestra la identificación de bustamita, kutnohorita, dolomita, cuarzo, pirita y birnessita.

Óxidos: Generalmente aparecen como una mezcla formando microlaminaciones (Figura 5.19 C) y rara vez diseminados en la matriz. Con ayuda de la microscopía óptica y electrónica se identificó hematita (Figura 5.19 B), goethita o ferrihidrita intersticial y supergénica rica en Mn y Si (Figura 5.19 A) mezclada con carbonatos y arcillas, y algo de ilmenitas y titanomagnetitas anedrales con bordes irregulares, sub-redondeados a sub-angulosos. En la siguiente tabla se muestra los valores promedio de cada elemento encontrados en los óxidos.

Tabla 5.4 Valores promedio de los elementos presentes en los óxidos obtenidos con la medición puntual EDS en distintas partes de las muestras.

Elemento	Óxidos (Peso %)		Elemento	Oxido (Peso %)
	Hematita	Goethita/ Ferrihidrita		Ilmenita
Magnesio	0.78	8.86	Na ₂ O	0.01
Aluminio	0.55	3.10	MgO	0.38
Silicio	1.23	9.17	Al ₂ O ₃	0.45
Calcio	0.22	1.36	SiO ₂	0.79
Manganeso	21.03	40.18	K ₂ O	0.03
Hierro	75.72	37.19	CaO	0.56
Azufre	0.50	0.27	TiO ₂	90.00
			Cr ₂ O ₃	0.00
			MnO	0.72
			FeO	1.41
			NiO	0.02
			SO ₃	0.00
			V ₂ O ₃	5.16

Además se detectó con difracción (semicuantitativo) minerales como birnessita, magnetita y titanomagnetita (Figura 5.20).

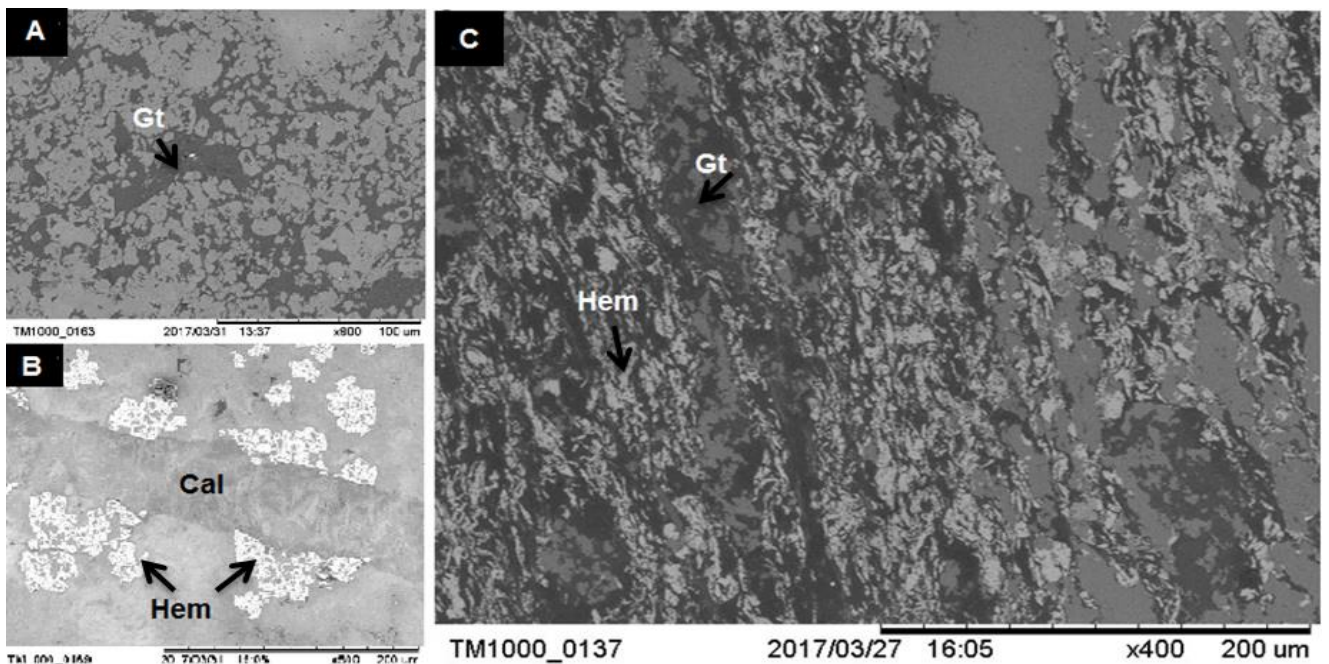


Figura 5.19 Fotomicrografías de óxidos. A) Goethita o Ferrihidrita (Gt) con carbonatos y arcillas. B) Hematita (Hem) en matriz carbonatada cortada por una vetilla de calcita (Cal). C) Bandas de hematita (Hem) y goethita (Gt) en cristales anedrales.

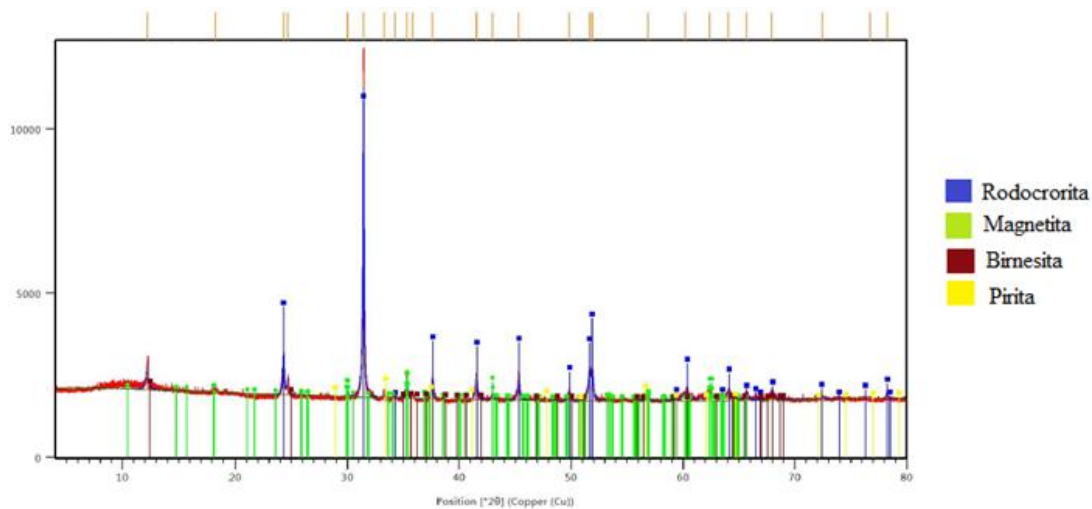


Figura 5.20 Difractograma donde se muestra la detección de magnetita, rodocrosita, birnesita y pirita.

5.5 Variación del contenido de Fe en la mineralización de Mn

Se describieron las diferencias químicas, petrográficas y de DRX de las diferentes zonas que abarca el Tajo Naopa de acuerdo a su contenido en Mn (Figura 4.4), las cuales se explicarán a continuación:

5.5.1 Zona 1 + 500: Esta zona se dividió con base en su contenido de manganeso, es decir, zona de alta ley y zona de baja ley de acuerdo al muestreo sistemático que se realizó en esta área y se observa en la sección 1 (Figura 4.5).

5.4.1.1 Zona 1 + 500 –Baja ley.

Textura y fábrica de la roca: Se observa una laminación incipiente en la matriz compuesta principalmente por pirita, y una fábrica nodular más marcada debido a disolución parcial de la roca. Su textura es grano-soportada con abundante contenido en ostrácodos (Figura 5.21 A) y filamentos y frecuentes gasterópodos y fragmentos de bivalvos.

Contenido mineralógico: Se hallaron piritas diseminadas en cristales euedrales a subedrales, framboides y pirita pseudomorfa reemplazando marcasitas tabulares. Los fragmentos de ostrácodos se encuentran parcialmente rellenos con cuarzo, mientras que los fragmentos de gasterópodos están recristalizados con calcita. Además, presenta distintos patrones de fracturamiento rellenos con calcita, cuarzo y arcillas.

5.4.1.2 Zona 1 + 500 – Alta ley.

Textura y fábrica de la roca: La matriz exhibe una fábrica laminada compuesta de sulfuros y óxidos; nodular y estilo-laminar caracterizadas por la compactación y disolución de la roca. La matriz es de textura lodo-soportada, con presencia de ostrácodos y filamentos (Figura 5.21 B).

Contenido mineralógico: Contiene abundante pirita diseminada remplazando marcasitas y cristales subedrales a anedrales; además de láminas que están compuestas por pirita, hematita y carbonatos de Mn y Fe con trazas de Mg, S y Si (Figura 5.21 C). Por otro lado, las vetillas están rellenas por abundante calcita y cuarzo; frecuente aragonita y dolomita; y escasa rodocrosita, cortando de manera oblicua a la matriz y con abundante fallamiento. Algunas de las vetillas presentan un relleno de calcita microcristalina en los bordes y cuarzo hacia el centro. Por último, se identificaron minerales como la *kutnohorita* posiblemente relleno de fracturas, y la birnessita la cual podría presentarse dentro de las láminas formadas por óxidos y sulfuros.

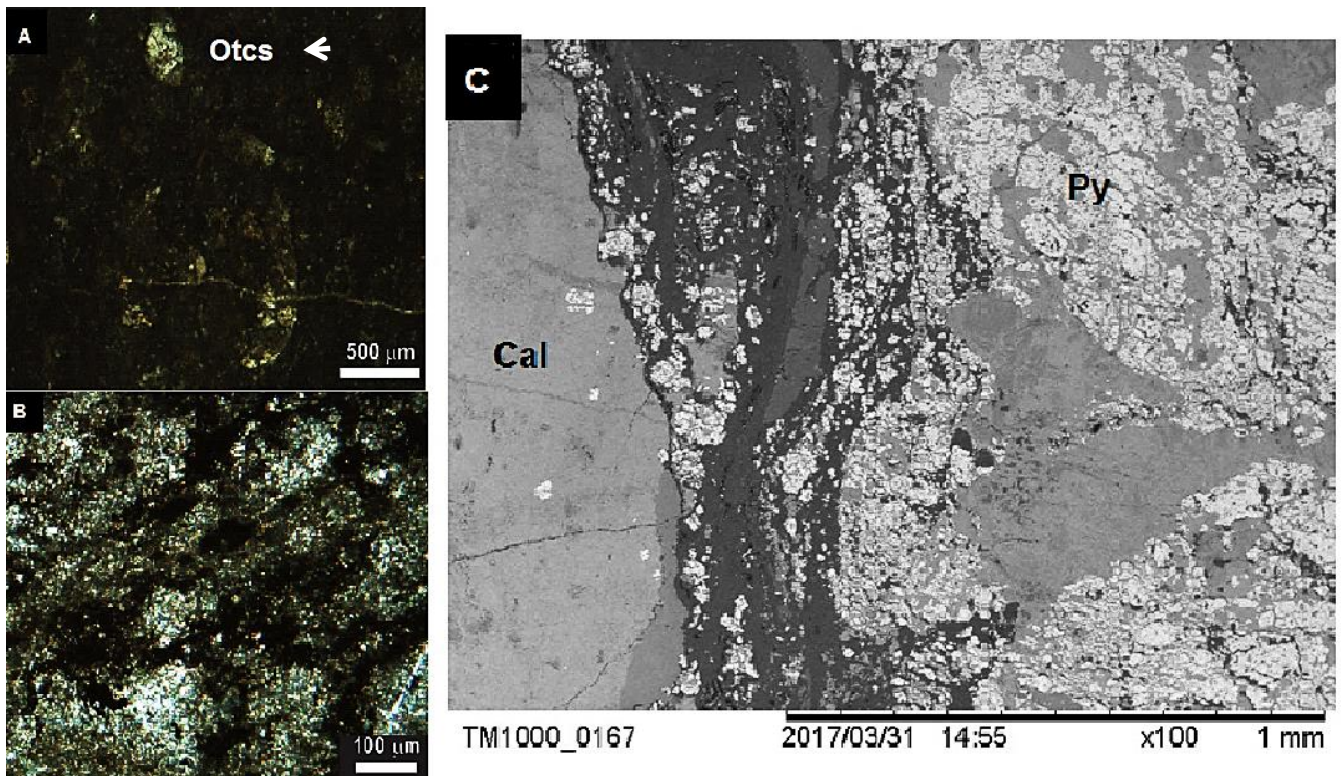


Figura 5.21 Micrografías de la zona 1+ 500. A) Textura *packstone* de la roca de baja ley, ostrácodos (Ots) en matriz carbonatada. B) Textura *mudstone* de la roca de alta ley. C) Pirita anedral y masiva en matriz carbonatada con láminas de carbonatos con Mn y Fe y calcita manganésífera.

Composición química de la matriz: La matriz está conformada por manganeso, fierro, calcio y azufre como elementos mayores; y sílice, magnesio, aluminio y talio como elementos menores. En la siguiente tabla se observan los valores obtenidos con la medición puntual con EDS (Tabla 5.5).

Elemento	Peso %
Magnesio	0.666
Silicio	0.771
Calcio	12.093
Manganeso	68.474
Fierro	12.642
Aluminio	0.183
Azufre	4.465
Talio	0.772

Tabla 5.5 Valores promedio de los elementos presentes en la matriz obtenidos con la medición puntual de EDS en distintas partes de las muestras pertenecientes a la zona 1+ 500.

5.5.2 Zona 1 + 300: En esta área se recolectaron y describieron rocas únicamente de alta ley pertenecientes a la sección 2 y 4 (Figura 4.5). En la sección 4 el muestreo dependió de las relaciones Mn-Fe, generando las muestras de alta relación (alto Mn y poco Fe-Mn/Fe) y las de baja relación (alto Mn y Fe). Es importante mencionar que las muestras de la sección 2 se clasificaron como rocas de alta relación debido a los resultados químicos obtenidos.

5.4.2.1 Zona 1 + 300 – Alta relación.

Textura y fábrica de la roca: La matriz en general tiene una fábrica laminar (en algunos casos incipiente) compuesta principalmente por óxidos y sulfuros; nodular y estilo-laminar. Su textura es lodo-soportada con la presencia de ocasionales ostrácodos y filamentos (Figura 5.22 A).

Contenido mineralógico: Las microlaminaciones están compuestas principalmente por pirita, carbonatos y arcillas, con presencia de hematita anedral y goethita mezclada con carbonatos y arcillas. Frecuentes los cristales de pirita son de tipo eudral y masivos, con ocasional presencia de calcopirita anedral con bordes de sub-angulosos a sub-redondeados y esfalerita anedral, algunas con inclusiones de calcopirita y pirita. En la matriz se observa pirita y hematita diseminada, así como laminaciones de carbonatos con hierro con reflectividades en tonos rojizos.

Composición química de la matriz: La matriz está conformada por manganeso, silicio, magnesio, aluminio y hierro como elementos mayores. En la siguiente tabla se observa el promedio de los elementos de 13 mediciones puntuales con EDS, así como la relación Mn/Fe (Tabla 5.6).

Elemento	Peso %	
	Sección 2	Sección 4
Magnesio	3.250	1.400
Silicio	3.530	1.675
Calcio	1.790	3.600
Manganeso	87.850	85.875
Alumino	1.330	0.000
Hierro	1.080	7.425
Mn/Fe	16.472	11.779

Tabla 5.6 Valores promedio de los elementos presentes en la matriz obtenidos con la medición puntual de EDS en distintas partes de las muestras pertenecientes a la zona 1+ 300.

5.4.2.2 Zona 1 + 300 – Baja relación.

Textura y fábrica de la roca: Con respecto a la fábrica presenta una marcada laminación con bandas de color negro (N1) de hasta 1.5 mm de espesor, compuestas por una mezcla de carbonatos con óxidos y sulfuros (Figura 5.22 B). Por otro lado debido, a la disolución y compactación presenta una fábrica estilo-laminar formada por nódulos en la matriz. La textura es lodo-soportada con escasos ostrácodos y filamentos.

Contenido mineralógico: Las láminas están compuestas principalmente por sulfuros, carbonatos y arcillas, con cantidades subordinadas de hematita anedral y goethita (Figura 5.22 C). Asociada a las zonas ricas de pirita se encuentran pequeñas cantidades (<1% en peso) de calcopirita y esfalerita, usualmente como inclusiones dentro de la pirita. Así mismo, en la matriz y en las zonas con pirita se hayan microcristales de barita Además se hallaron bandas de carbonatos con hierro con reflectividades en tonos rojizos. Por otro lado, la matriz contiene escasa pirita y en menor medida hematita, zircón detrítico y monazita. La presencia de fracturas es escasa, aunque estas están rellenas de en su mayoría por calcita manganesífera. Por último, se identificó bustamita posiblemente relleno algunas fracturas.

Composición química de la matriz: La matriz está conformada por manganeso, fierro, calcio, magnesio y silicio como elementos mayores y aluminio, azufre y molibdeno como elementos menores. En la siguiente tabla se observa el promedio de los elementos de 10 mediciones puntuales con EDS, así como la relación Mn/Fe (Tabla 5.7).

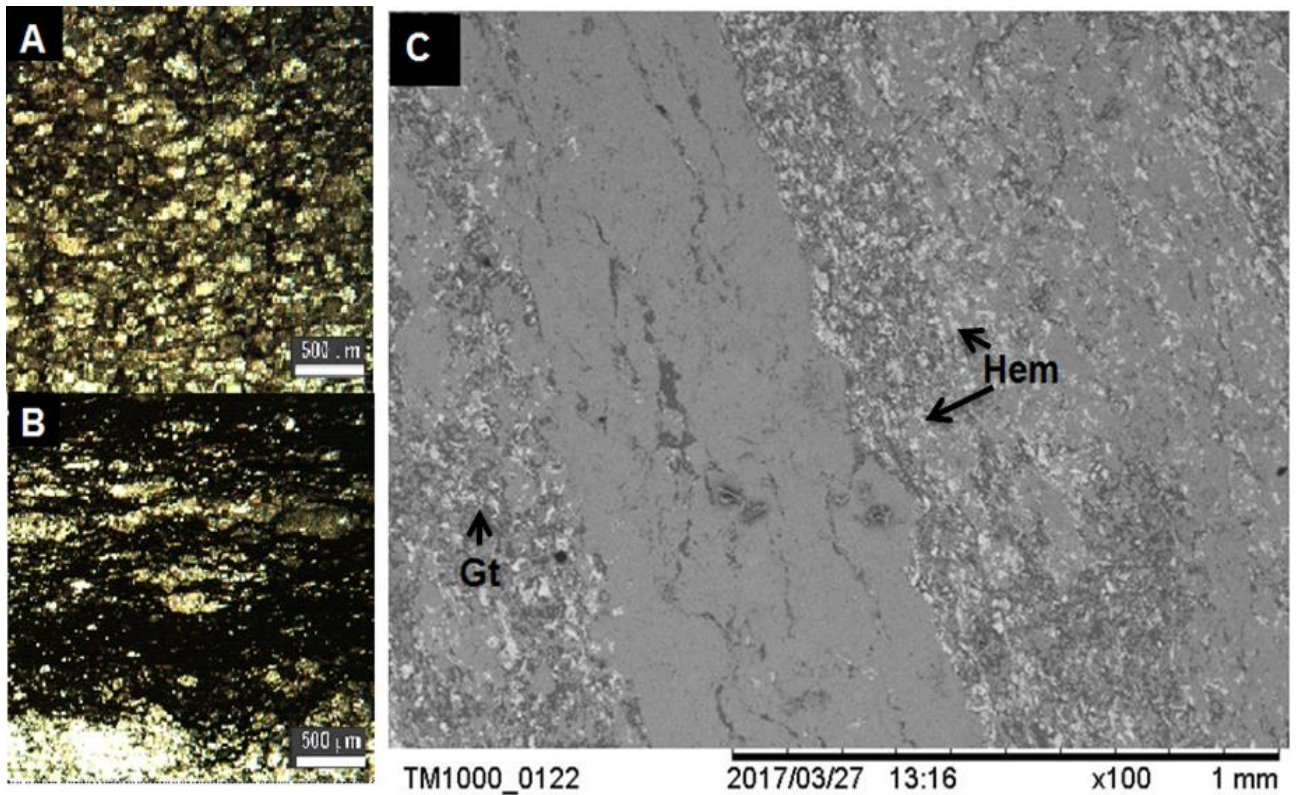


Figura 5.22 Fotomicrografías de la zona 1+ 300. A) Textura *mudstone* sin la presencia de bandas oscuras compuestas por óxidos. B) Textura *mudstone* con láminas gruesas de óxidos. C) Laminación de matriz carbonatada con hematita (Hem) y goethita (Gt).

Elemento	Peso %
Magnesio	1.510
Silicio	1.200
Calcio	1.900
Manganeso	86.300
Aluminio	0.310
Hierro	9.460
Azufre	0.130
Molibdeno	0.410
Mn/Fe	9.123

Tabla 5.7 Valores promedio en porcentaje del peso de los elementos presentes en la matriz obtenidos con la medición puntual de microsonda en distintas partes de las muestras.

5.5.3 Zona 1+ 100:

Textura y fábrica de la roca: Tiene una fábrica nodular y laminar, las láminas son paralelas con bordes irregulares y no siempre presentan continuidad; están compuestas de óxidos y pirita pseudomorfa. Su textura es lodo- soportada con frecuentes ostrácodos, filamentos, fragmentos de conchas y fragmentos de bivalvos (Figura 5.23 A y B).

Contenido mineralógico: Contiene pirita como framboides, cristales euedrales (Figura 5.12), cristales con sobrecrecimiento (zonación), cristales pseudomorfos (reemplazando marcasita tabular) y cristales diseminados (Figura 5.23 C). La pirita pseudomorfa puede estar diseminada o formando nódulos y láminas. La matriz contiene escaso cuarzo, hematita e ilmenita. Además, la roca presenta fracturas rellenas de calcita y rodocrosita.

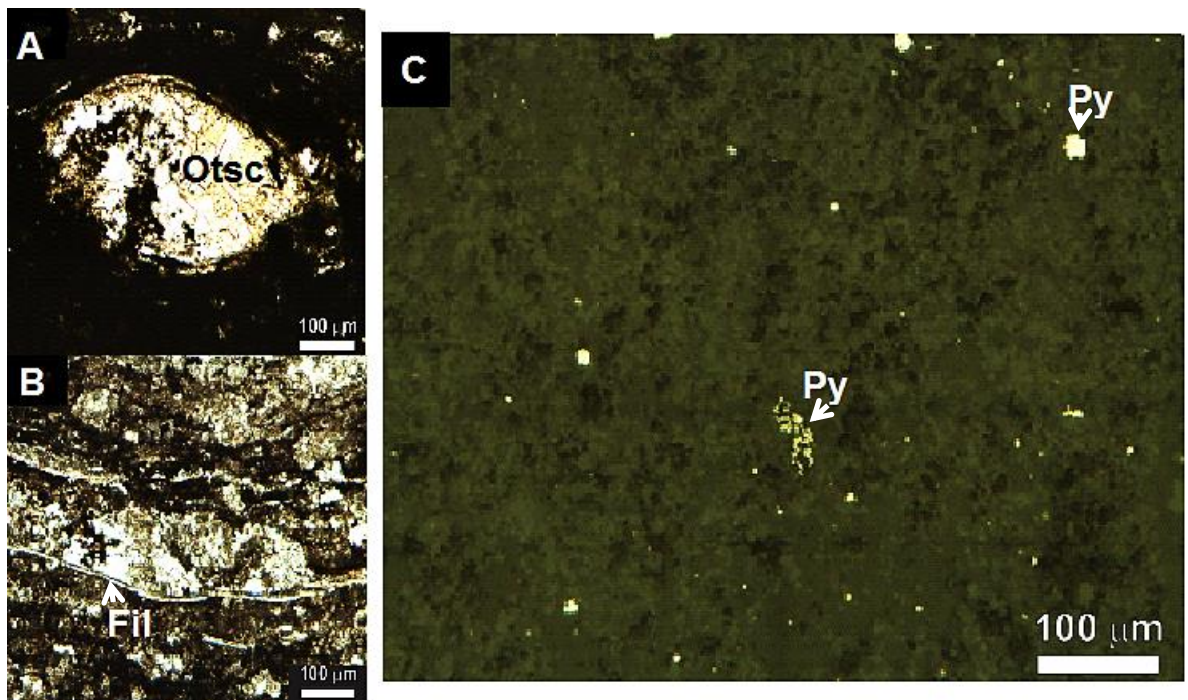


Figura 5.23 Micrografías de la zona 1+ 100. A) Ostrácodo (Ots) en matriz carbonatada. B) Textura *packstone* con filamentos (Fil). C) Pirita (Py) diseminada en matriz carbonatada.

Composición química de la matriz: La matriz está conformada principalmente por carbonato, óxido de Mn y Fe, con Si, Mg y Al, y en menor proporción por óxido de Ti con trazas de Cr, Ni, V, Na, K, S y P. En la siguiente tabla se observa el promedio en peso de los elementos obtenidos de 10 mediciones puntuales (Tabla 5.8).

Adicionalmente se realizó un mapeo de elementos (Fe, Mn y S) en la matriz para obtener una visión más clara de la distribución de Fe y Mn en la caliza manganesífera (Figura 5.24).

La matriz puede presentar bandeamiento y laminación (Figura 5.24 A y C), o tener una composición más uniforme (Figura 5.24 B y D), ambas enriquecidas en tanto hierro como en manganeso. El Fe está ligado con el Ca y Mn, es decir, principalmente y directamente con la matriz, y no precisamente como óxidos de Fe de forma principal. El Fe se encuentra disperso en la matriz.

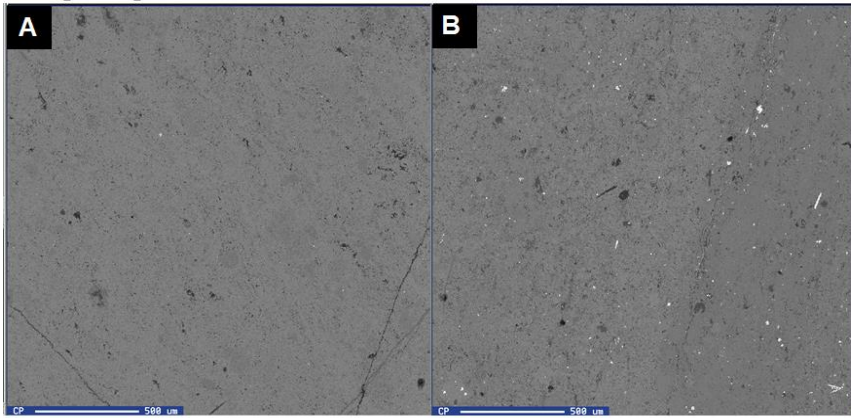
Elemento	Peso %
Na₂O	0.272
MgO	3.077
Al₂O₃	1.388
SiO₂	3.450
K₂O	0.070
CaO	51.981
TiO₂	0.073
Cr₂O₃	0.195
MnO	28.935
FeO	8.492
NiO	0.193
SO₃	0.662
V₂O₃	0.206
P₂O₅	0.999

Tabla 5.8 Valores promedio de los elementos presentes en la matriz obtenidos con la medición puntual de EDS en distintas partes de las muestras

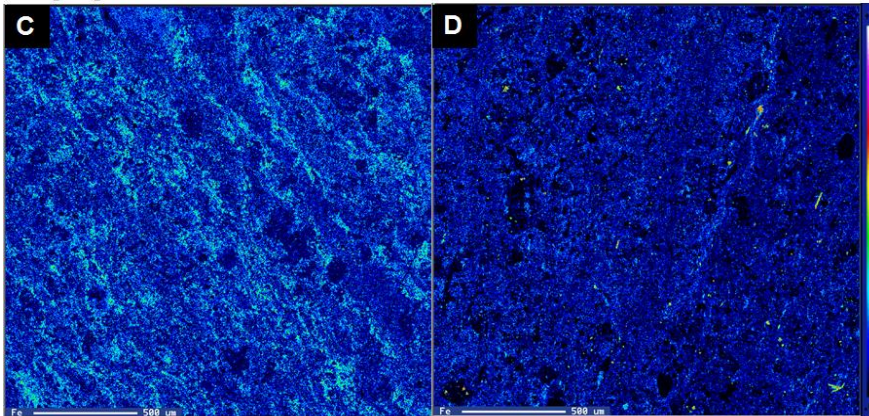
Además, se observa que el Fe no tiene una correlación clara con la presencia de S, siendo en los menores de los casos debido a la pirita diseminada (Figura 5.24 E y F), evidenciando un contenido no tan significativo de Fe por su relación con sulfuros.

Mapeo por elementos

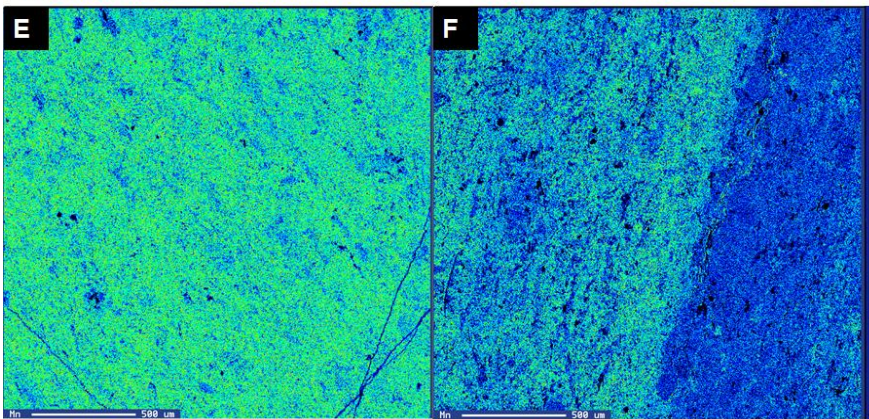
* Imagen original



*Mapeo por Fe



*Mapeo por Mn



*Mapeo por S

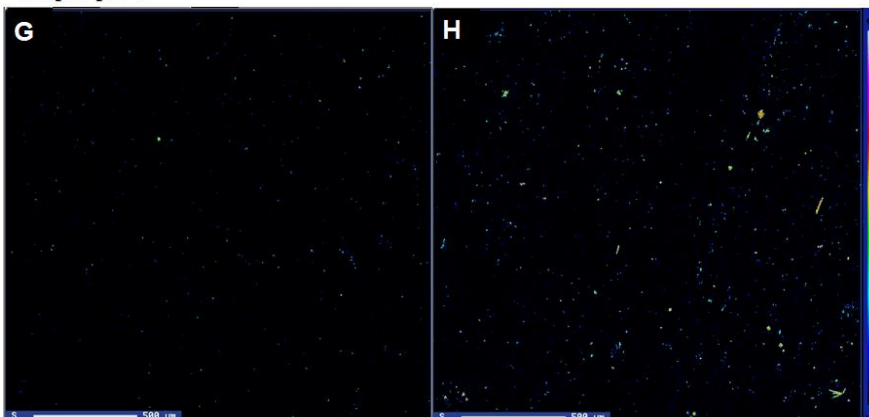


Figura 5.24 Mapeo por elementos de la matriz. A) y B) Imágenes originales de la matriz. C) Laminaciones finas en la matriz donde el contenido de Fe no es constante. D) El contenido de Fe es más uniforme. E) El contenido de Mn se observa uniforme. F) Laminaciones gruesas donde el contenido en Mn varía. G) Pirita incipiente en matriz carbonatada. H) Abundante pirita diseminada

Nota: Los colores claros indican mayor abundancia de los elementos, mientras que los oscuros indican poca a nula presencia

5.5.4 Zona 0 + 980:

Textura y fábrica de la roca: Fábrica laminar compuesta por óxidos, sulfuros y acillas. La roca tiene un abundante contenido en arcilla, por lo que se clasificó como una marga laminar con framboides.

Contenido mineralógico: Roca carbonatada rica en arcillas no diferenciadas y zeolita (mordenita) principalmente, seguidas de pirita diseminada en cristales y framboides; y escasos óxidos probablemente hematita? (Figura 5.25 A). Además, la matriz es una mezcla de carbonatos, arcillas, minerales de manganeso, abundante sílice amorfo con forma irregular y cuarzo frecuentemente paralelo a la laminación (Figura 5.25 B). Por otro lado, aunque el fracturamiento es mínimo, está relleno de arcillas, calcita y rodocrosita.

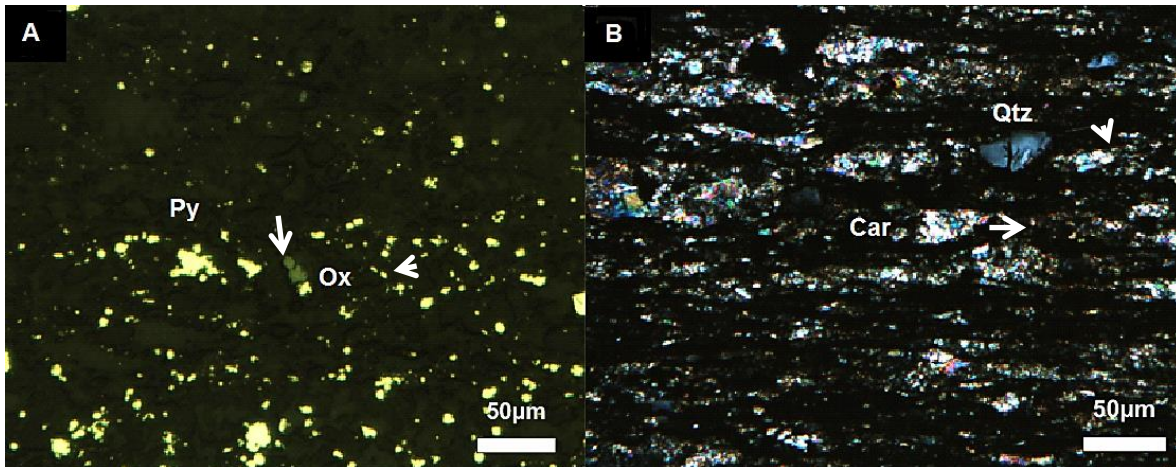


Figura 5.25 Fotomicrografías de la zona 0+980. A) Pirita (Py) diseminada en matriz carbonatada con un óxido (Ox) en el centro. B) Matriz con alto contenido en arcillas, cuarzo (Qtz), carbonatos (Car) y sílice amorfo.

5.5.5 La Cueva

Esta localidad no se encuentra en explotación debido al alto contenido de Fe en la mena.

Textura y fábrica de la roca: La fábrica de la roca se clasificó como laminar por sus abundantes láminas compuestas principalmente de óxidos y sulfuros; nodular y estilolaminar (Figura 5.26 A y B), por el arreglo que presenta la matriz debido a la compactación y disolución. La textura es lodo-soportada con la presencia escasa de ostrácodos, filamentos y calciesferas.

Contenido mineralógico: Las microláminas están compuestas por la asociación de hematita, goethita, magnetita y/o titanomagnetita; frecuentemente asociados con piritita predominante y ocasionales sulfuros de Co y Ni no diferenciado. La matriz adicionalmente contiene monazita (Figura 5.26 C), zircón detrítico y piritita diseminada. El fracturamiento se encuentra paralelo a la laminación, relleno de calcita, rodocrosita, sulfuros de Mn de no identificados, rodonita y birnessita.

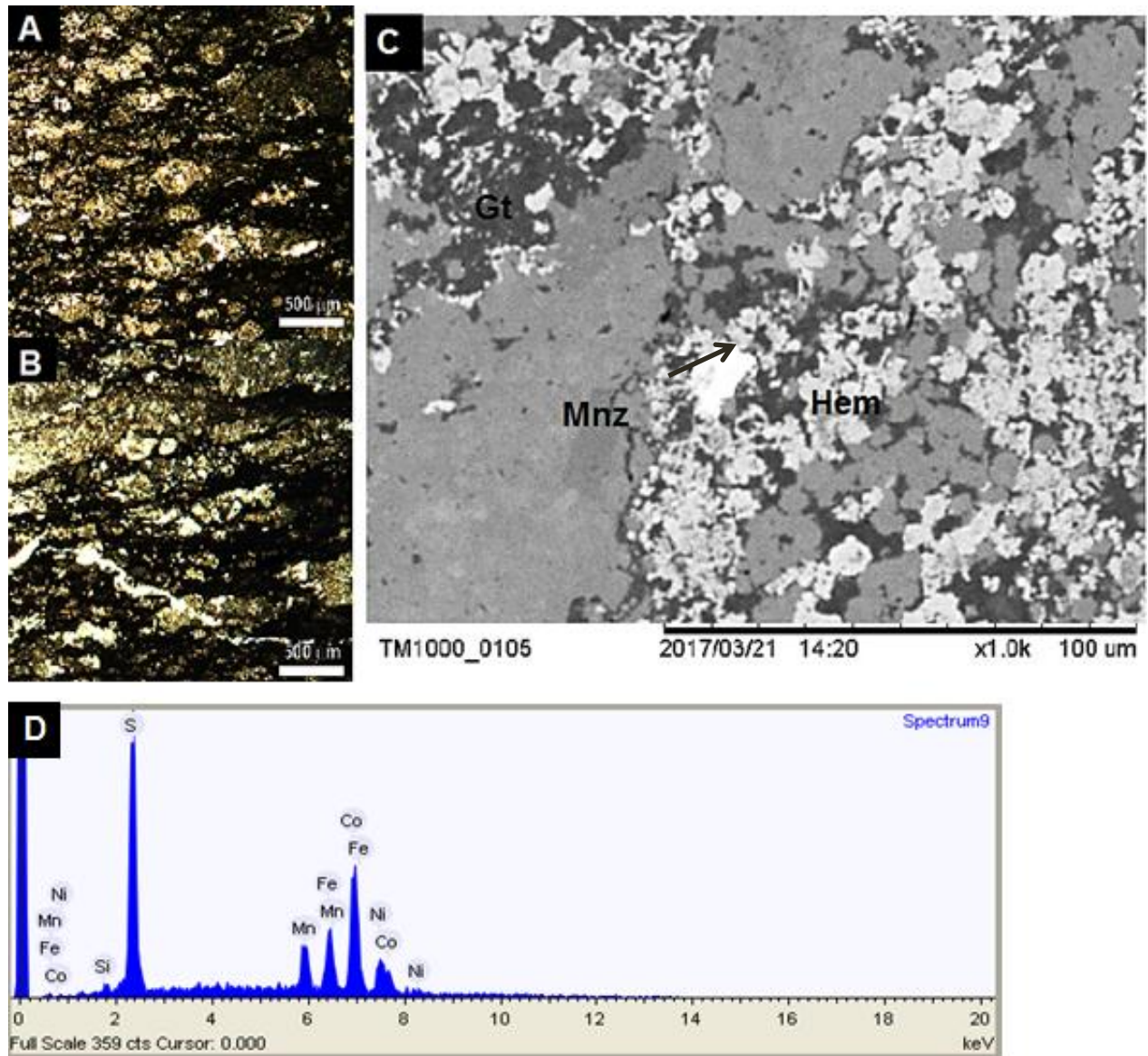


Figura 5.26 Fotomicrografías de la zona La Cueva. A) Textura *mudstone* con fábrica nodular. B) Textura *mudstone* ligeramente fracturada. C) Láminas de hematita (Hem) y goethita (Gt) en una matriz carbonatada con una monazita (Mnz) en la parte central. D) A) Sulfuro no diferenciado de Co y Ni.

Composición química de la matriz: Esta roca supera a las demás de otras zonas analizadas en su contenido en Fe, mientras que el Mn disminuyó considerablemente. En la siguiente tabla se observa el promedio en peso de los elementos obtenidos de 10 mediciones puntuales (Tabla 5.9)

Elemento	Peso %
Magnesio	5.525
Silicio	5.225
Calcio	25.156
Manganeso	49.964
Hierro	22.661

Tabla 5.9 Valores promedio de los elementos presentes en la matriz obtenidos con la medición puntual de EDS en distintas partes de las muestras pertenecientes a la zona La Cueva.

Capítulo VI - Discusión

6.1 Geología regional y ambiente tectónico.

La geología de la región de Molango está conformada por 4 grupos principales:

1) El basamento del Precámbrico formado por rocas de tipo gneis de cuarzo-feldespato y biotita pertenecientes a la Formación Huiznopala (Okita, 1992; Pérez-Tello, 2009).

2) Secuencia marina del Pérmico conformada por lutitas con arena negra, arenisca y conglomerado de color gris oscuro a gris verdoso con clastos de cuarzo pertenecientes a la Formación Guacamaya (Okita, 1992; SGM, 2013).

3) Rocas marinas y no marinas del Mesozoico conformadas por las Formaciones Huizachal, Huayacocotla, Cahuasas, Tepexic, Santiago, Chipoco y Pimienta. Cabe mencionar que, de estas formaciones, las formaciones Tepexic, Santiago y Chipoco son las que afloran dentro del Tajo Naopa

La Formación Tepexic se describió dentro del Tajo Naopa como una intercalación de caliza arenosa y lutita calcárea con la presencia de bivalvos y fragmentos de conchas; sin embargo, descripciones anteriores como las hechas por Erben (1956) y Ochoa-Camarillo (1998) clasifican a las rocas como calcarenita, calizas impura, marga y limolita y lutita calcárea con la presencia de ostrácodos, rudistas, bivalvos, gasterópodos y braquiópodos, probablemente las diferencias por la variación de facies en distintas regiones dentro de la misma formación. La Formación Santiago está compuesta dentro del tajo por lutita calcárea de color negro con abundante pirita diseminada y fracturas rellenas en su mayoría por calcita; lo que es consistente con lo descrito por Reyes (1964). Adicionalmente Cantú-Chapa (1971) describe la presencia de lutita calcárea y calizas grises a negras, y un contenido paleontológico de amonites y ostreidos (Ochoa-Camarillo, 1998). La Formación Chipoco está representada dentro del tajo por caliza manganesífera y ocasionalmente lutita calcárea con vetillas de rodocrosita, calcita manganesífera y cuarzo. Otros autores describen a esta formación como caliza tipo *grainstone* intercalada con lutita calcárea (Hermoso de la Torre y Martínez-Pérez, 1972; Ochoa-Camarillo, 1998). Es importante mencionar que esta formación se describirá detalladamente en los siguientes apartados comparándola con lo propuesto por otros autores.

La última litología aflorante corresponde a la Formación Pimienta, que está compuesta por caliza negra arcillosa alternada con lutita de color negro y pedernal negro en la base y hacia la cima por calizas arcillosas de color pardo oscuro, con intercalaciones de lutitas y nódulos de pedernal negro (Ochoa-Camarillo, 1998; Pérez-Tello, 2009).

4) Rocas ígneas del Cenozoico que incluyen derrames de basalto con depósitos piroclásticos cubriéndolos (Okita, 1992).

Existen distintos eventos tectónicos desde el Mesozoico al Reciente que afectan a la estratigrafía del Distrito de Molango y que dieron origen a las características actuales de la región de estudio, generalizándose en episodios de extensión, relleno de cuenca, deformación compresiva y reactivación de fallas. El primer episodio, un periodo de extensión que generó pilares y fosas tectónicas que inició en el Jurásico Temprano y terminó en el Jurásico Medio, relacionado a la apertura del Golfo de México (Okita, 1992; Ochoa-Camarillo, 1998). Posteriormente, en el Jurásico Tardío hubo un periodo de estabilidad y la subsidencia de la parte central de la cuenca del Golfo de México fue bordeada por extensas rampas y plataformas estables, que por eventos transgresivos se suscitó un depósito de secuencias marinas del Jurásico Superior (Hernández de la Fuente, 1996). La ausencia de manganeso en la parte superior de la Formación Santiago, la repentina aparición de manganeso en la base de la Formación Chipoco, así como el cambio litológico, entre otras características, sugiere que los eventos mineralizantes ocurrieron hacia el Kimmeridgiano provocados por un cambio en las condiciones fisicoquímicas de la fosa tectónica donde se depositó la Formación Santiago y la Formación Chipoco, debido a la comunicación entre la fosa de Huayacocotla y el Golfo de México (Figura 6.1) que reporta Ochoa-Camarillo(1998) y Okita (1992).

Posteriormente, las rocas sedimentarias marinas jurásicas y cretácicas sufrieron esfuerzos de compresión por la Orogenia Larámide durante el Cretácico Tardío y el Eoceno Tardío generando un complejo de pliegues y cabalgaduras llamado el Anticlinorio de Huayacocotla (Ochoa-Camarillo, 1998; Okita, 1992). En la zona de Naopa se evidencia este proceso de manera contundente ya que la secuencia estratigráfica está plegada e invertida. Adicionalmente una estructura importante en Naopa es la Cabalgadura de Naopa evidenciando un importante trasporte tectónico de SW a NE (SGM, 2002). Finalmente, en el Cenozoico se registra un proceso de reactivación de estructuras de tipo falla, por un evento de extensión post-pliocénica (Ochoa-Camarillo, 1998).

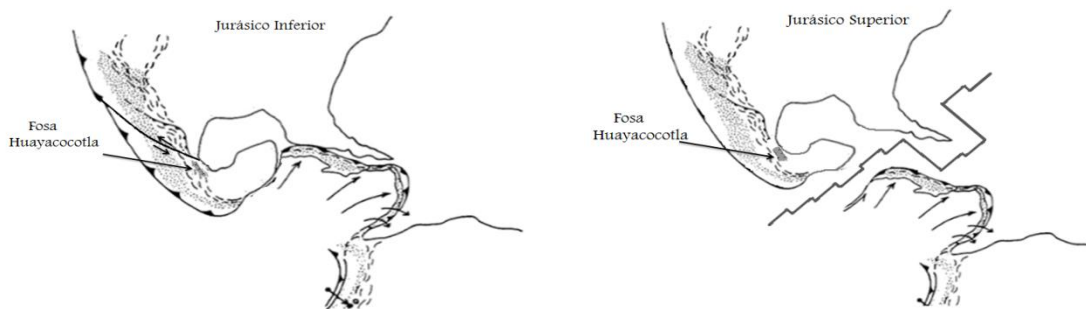


Figura 6.1 Modelo de la formación de la fosa de Huayacocotla que dio origen al depósito de manganeso de Molango. Modificado por Dickinson y Coney, 1980.

En los ambientes extensionales son frecuentes los sistemas hidrotermales, en particular en piso oceánico, que involucran la circulación de aguas marinas dentro del fondo marino, su calentamiento por el elevado gradiente geotérmico de estos sistemas convectivos y la emisión como fluidos hidrotermales a través de fallas o fracturas a lo largo del piso oceánico. Por ejemplo, los sistemas activos de chimeneas negras y blancas con generan mineralizaciones que se depositan en el piso oceánico, tales como Guaymas, México (Ortega-Osorio, 1989) y el Mar Rojo (Degens y Ross, 1969), sistemas fósiles como los yacimiento de sulfuros masivos vulcanogénico (VMS) como Tizapa, México (Torró, 2011) y Kuroko, Japón (Shirozo, 1974; Urabe et al., 1983) y los depósitos de tipo SEDEX como El Boleo, México (Del Rio-Salas, 2013) y Sullivan, Canadá (Mulligan, 1975)

Los depósitos tipo SEDEX son formados típicamente en ambientes de tipo cuencas de rift intra-cratónicos y alojados en rocas marinas clásticas o químicas con poca o nula asociación con rocas volcánicas ((Robb, 2005; Leach et al., 2005). En general, este tipo de depósitos contiene acumulaciones económicas de Zn – Pb \pm Ag, aunque también pueden contener altas concentraciones de Co, Cu y Mn (Slack et al., 2010-2012; Cazañas Díaz, 2013; Camprubí, 2013). Muchos de los grandes depósitos SEDEX son de la edad del Paleozoico (Figura 6.2), por ejemplo: Meggen y Rammelsberg, Alemania; Red Dog, Alaska y Howard´s Pass, Canadá. (Leach et al., 2005; Kelley, 1995)

No obstante, se ha reportado que durante el Jurásico hubo también una época metalogénica importante de este tipo de depósitos. Por ejemplo, Matahambre y Castellanos, Cuba; Duddar y Gunga, Pakistán; etc. (Anderson y Lydon, 1990; Pérez-Vázquez y Melgarejo, 1998).

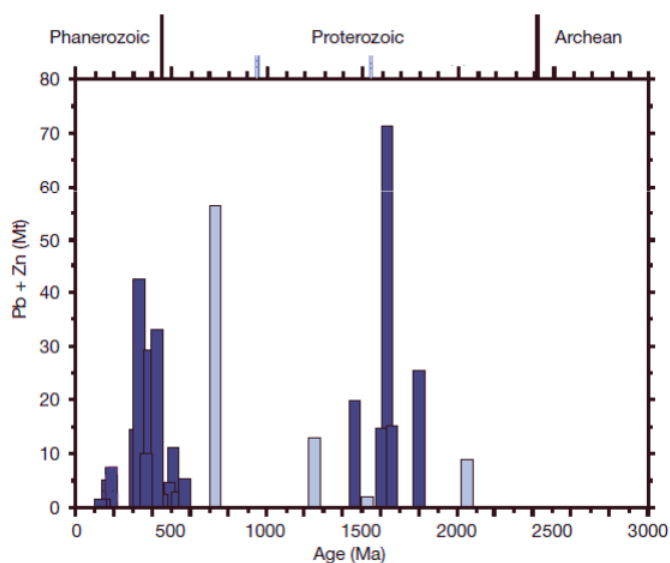


Imagen 6.2 Distribución de la edad promedio de los depósitos SEDEX vs contenido su contenido en Zn-Pb (Mt) (Leach et al., 2005)

6.2 Generalidades del yacimiento

En el Tajo Naopa, se aprecia principalmente dos unidades concordantes las formaciones Santiago y Chipoco. Estas se encuentran aflorando en la obra minera en una posición estratigráfica invertida, coincidente con lo reportado por Hermoso De La Torre y Martínez-Pérez (1972) y Aguayo-Camargo (1977). Esta inversión de formaciones fue ocasionada por la Orogenia Laramide. La región de estudio pertenece al anticlinorio de Huayacocotla orientado NNW-SSE, el que sufrió una gran deformación representada por fallas inverso de ángulo bajo, con vergencia al NE (Carrillo, 1982; Eguluz de Antumaño et al., 2000).

La roca encajonante conformada por caliza manganesífera de alta densidad con finas laminaciones de pirita, lutita carbonatada y caliza con arcillas y sílice amorfo (posible pedernal) (Figura 6.3). En los depósitos tipo SEDEX es común encontrar rocas sedimentarias marinas como roca caja (Goodfellow, 2004), por ejemplo, el depósito de Howard Pass, Alaska se aloja en rocas carbonatadas del Carbonífero (Dumoulin y Harris, 1995). Por otro lado en los yacimientos tipo VMS la roca encajonante inmediata al depósito puede ser diversa, aunque comúnmente es de origen volcánico como lavas o rocas piroclásticas, también se puede presentar en otras litologías sedimentarias marinas sin afinidad volcánica; como la lutita o grauvaca, así como parches de caliza (Lydon, 1988). Los yacimientos tipo SEDEX son generalmente depósitos más grandes y ricos en comparación a los VMS, aunque ocurren con menor abundancia (Robb, 2004). Además, los depósitos VMS se forman inmediatamente alrededor de un conducto hidrotermal, es decir, son de tipo proximal, mientras que los depósitos SEDEX son más distales, sin una relación evidente o directa con la fuente (Plimer, 1978; Franklin et al., 1981). Es importante mencionar que dentro del tajo no se encontraron evidencias de la presencia de rocas ígneas.

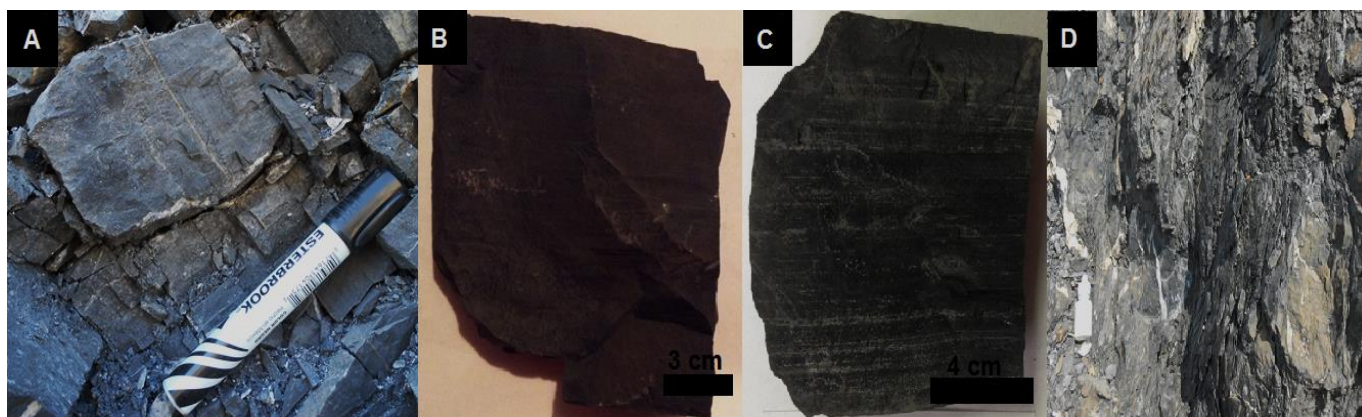


Figura 6.3 Litología de la roca caja. A) Caliza con finas laminaciones de pirita. B) Caliza con finas laminaciones y de alta densidad. C) Caliza con un alto contenido en arcillas y sílice amorfo (posible pedernal). D) Caliza con lentes de lutita carbonatada.

El yacimiento de Naopa presenta una estructura mineralizada de morfología tabular de tipo estratiforme (Figura 6.4) con una disposición de estratos hacia el SW. Esta disposición de la mineralización se presenta típicamente en sistemas hidrotermales-sedimentarios como yacimientos tipo SEDEX (Goodfellow, 2004), cobre sedimentario (Vassallo, 2008), depósitos tipo Mississippi Valley y en menor medida VMS (Sangester y Scott, 1976). En el Distrito de Molango el manto manganesífero alojado hacia la base de la Formación Chipoco se ha descrito desde la localidad de Nonoalco en el estado de Hidalgo hacia el sur y hasta el estado de Veracruz en la Cuenca de Chicontepec, teniendo una extensión aproximada de 96 km (Hermoso De La Torre, 1974; Pedrazini y Basañez, 1978; Aguayo-Camargo, 1977), y un espesor aproximado de 273 m (Hermoso De La Torre, 1974; Aguayo-Camargo, 1977)



Figura 6.4 Morfología de yacimiento. A) Yacimiento tabular de tipo estratiforme con una disposición de estratos hacia el SW. B) Caliza laminar en estratos medianos y delgados.

Las texturas encontradas dentro de la roca encajonante van desde *mudstone* hasta *grainstone* (Figura 6.5), lo que es consistente con las descripciones hechas por Hermoso De La Torre y Martínez-Pérez en 1972. Es importante mencionar que la mayor concentración de manganeso dentro del Tajo Naopa se da dentro de las rocas con textura *mudstone* (Figura 6.5 B), debido a que la textura tipo *mudstone* con la presencia de lutita y pedernal ha sido documentada como roca encajonante en yacimientos tipo SEDEX como Howard Pass, Alaska (Dumoulin y Harris, 1995) y Selwyn Basin y Canadá (Goodfellow, 2004). Por otro lado los óxidos de Mn tienden a acumularse en horizontes de *mudstone* “red beds” (p.e Bronkhorstfontein - Baden en Sudáfrica; Hammerbeck y Taljaardt, 1976).

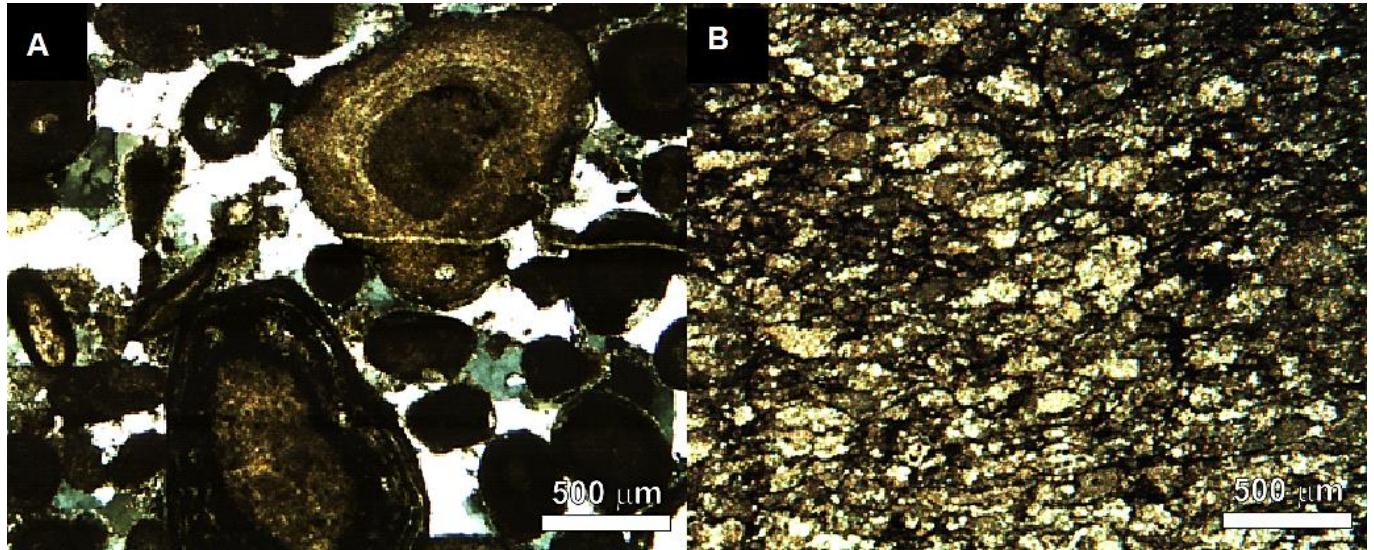


Figura 6.5 Textura de yacimiento. A) Textura tipo grainstone con ooides y oncoides. B) Textura tipo mudstone con fabrica nodular.

El tipo de fábrica de la roca encajonante es laminar, bandeada, nodular y estilo-laminar (Figura 6.6), siendo consistente con la fábrica y estructuras encontradas en los depósitos tipo SEDEX (Lydon, 1988). Estas características confirman la formación sinsedimentaria del yacimiento por fluidos emanados desde el piso oceánico y depositados en ambientes sedimentarios. Los detalles de la fábrica incluye finas laminaciones (Figura 6.6 A), estratificación graduada, presencia de pirita framboidal (Figura 5.12 C), bandeamiento coliforme, sedimentos blandos deformados y transferencia de sedimentos finos debido a flujos de lodo (p.e. Ireland et al., 2004). En los yacimientos tipo VMS predomina el bandeamiento coliforme de sulfuros de granulometrías finas a mediana con desarrollo de pirita framboidal. Subsecuentemente es común la recristalización por la circulación posterior de fluidos calientes y/o por metamorfismo, lo que destruye el bandeamiento coliforme y produce menas granulares y minerales bandeados. Ocasionalmente pueden presentar inclusiones angulosas de rocas volcánicas y estructuras de sedimentos blandos como deslizamientos, marcas de carga, *slumps* y *load casts* (Sawkins, 1990).

La fábrica de la roca en el Tajo Naopa “laminar y bandeada” (Figura 6.6) es comparable con la de algunos yacimientos tipo SEDEX como bandeamiento en el depósito Anarraaq, Alaska (Kelley et al., 2004) y laminaciones de sulfuros en lutitas calcáreas en la Mina Century, Australia (Broadbent et al., 1998).

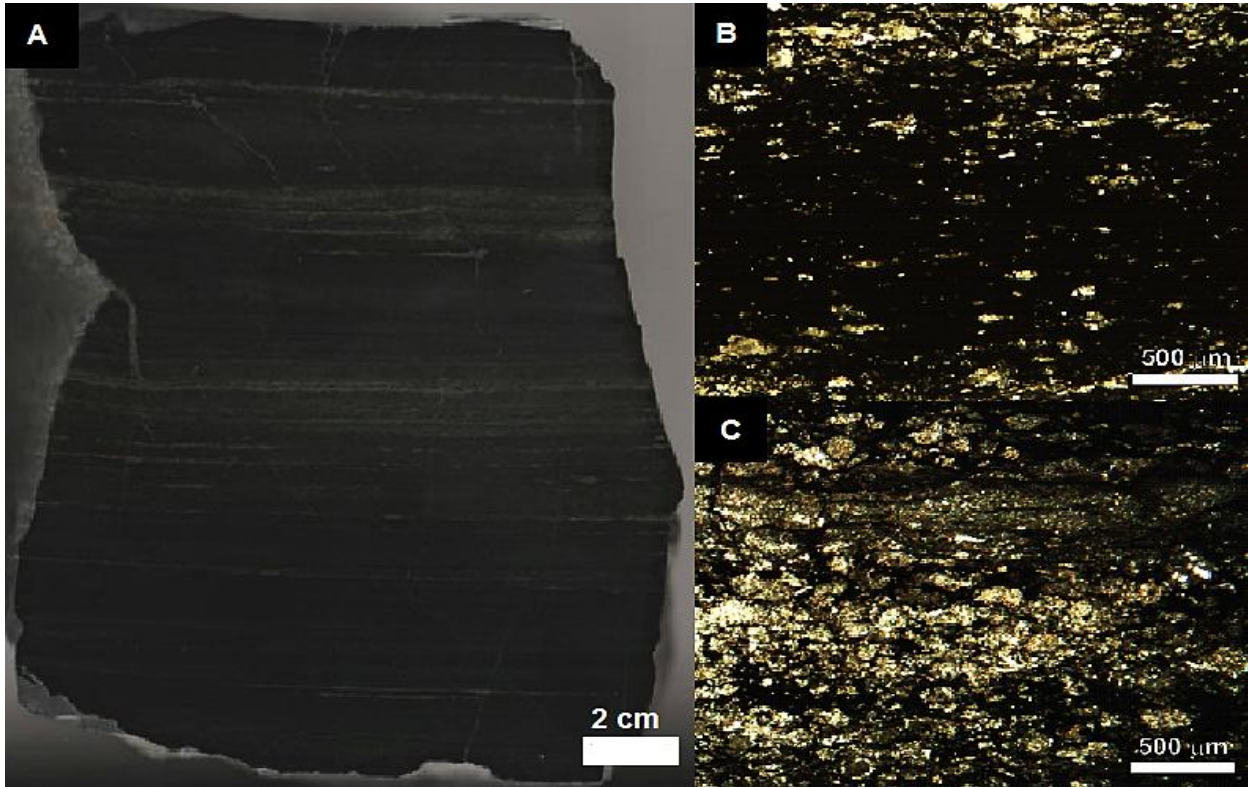


Figura 6.6 Fabrica de la roca encajonante. A) Laminación (fina y gruesa) y bandeamiento con bordes irregulares y discontinuos. B) Lamina gruesa compuesta en su mayoría por óxidos. B) Matriz carbonatada estilo-laminar, nodular y con la presencia de bandas delgadas.

La mineralización se presume que ocurrió simultáneamente a la sedimentación de la caliza debido a su morfología estratiforme (Okita, 1992; Leach et al., 2005) y a que no se evidencian rasgos como por ejemplo grandes vetas, *stockworks* o brechas. En Naopa son comunes las vetillas y vetas tardías, el relleno de fracturas y fallas juega un papel importante con respecto a la abundancia de Mn en la roca, por ejemplo la presencia de rodocrosita (Figura 6.7 A) tanto en fracturas como en fallas es un indicativo de que la roca contiene altas cantidades de Mn.

Los minerales que se pueden encontrar tanto de mena como de ganga son carbonatos como calcita manganesífera (Figura 6.7 C), aragonita, dolomita con Mn, rodocrosita y kutnohorita, (Okita, 1992); óxidos como hematita, goethita (Figura 6.7 B), magnetita y birnessita; sulfuros como pirita, marcasita, calcopirita y esfalerita (Figura 6.7 D); sulfatos como la barita; y silicatos como rodonita y cuarzo. Es importante mencionar que varios de estos óxidos (hematita, goethita, magnetita), sulfuros (calcopirita y esfalerita) y sulfatos (barita) no habían sido reportados en la literatura.

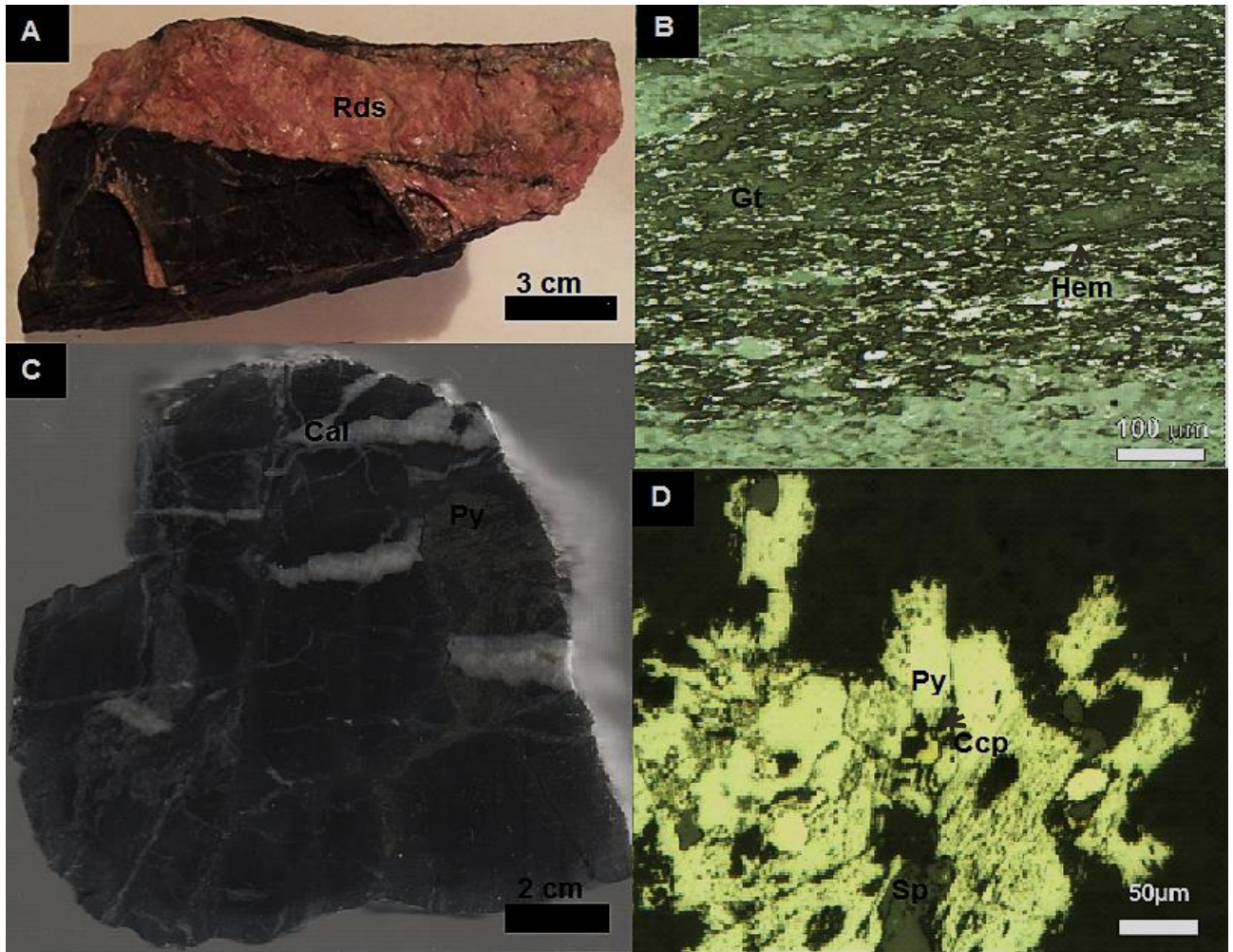


Figura 6.7 Contenido mineralógico en la roca encajonante. A) Fractura rellena de rodrosita. B) Laminas compuestas de hematita (Hem) y goethita (Gt) en su mayoría con algo de pirita (Py). C) Roca con pirita (Py) diseminada y abundantes vetillas y fallas rellenas de calcita Mn (Cal). D) Calcopirita (Ccp) y esfalerita (Sp) rodeada de pirita masiva.

6.3 Aproximación de facies y ambiente sedimentario de depósito en el yacimiento.

6.3.1 Aproximación de facies

6.3.1.1 Mudstone- wackstone con filamentos y ostrácodos (RMF 5)

El predominio de texturas lodo-soportadas (Figura 6.7 C) que caracteriza a esta asociación de microfacies es indicativa de un ambiente de depósito de baja energía (e.g Dunham 1968). Dichas condiciones son también sugeridas por la presencia común de ostrácodos articulados (Figura 5.8 B). Los filamentos (Figura 5.8 A) que presenta son similares a las conchas juveniles del bivalvo *Bositra buchii*, cf. (Wignall, 1994), que han

sido descritas en varias secuencias del Jurásico Superior alrededor del mundo (Kuhry et al., 1976) incluyendo el centro-este de México (Martínez-Yañez et al., 2017). Estos organismos representan las partes de las conchas en estadios larvales planctónicos y su abundancia usualmente se asocia a condiciones eutróficas en las masas superficiales de agua y deficiencia de oxígeno en la masa de agua intermedia (Jefferies y Milton, 1965). Por otro lado, la presencia, aunque poco común de calciesferas y calpionelidos sugiere un ambiente marino pelágico (Blanco et al., 2001, Molina, 2004). Por su textura y contenido, esta asociación de microfacies es equivalente a la microfacies RMF 5 (Flugel, 2010) que caracteriza una rampa externa o la transición entre la rampa externa y la cuenca, en condiciones de mar abierto.

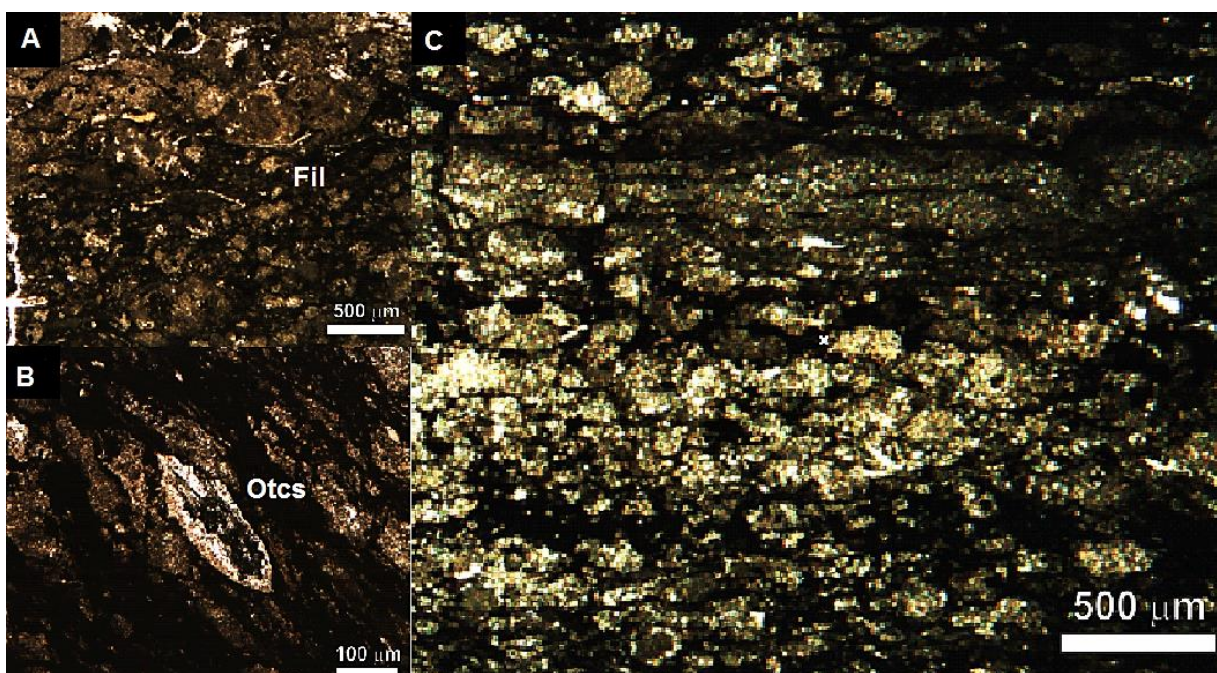


Figura 6.7 Textura de la microfacies *mudstone- wackstone* con filamentos y ostrácodos. A) Filamentos (Fil) paralelos a la laminación. B) Fragmento de ostrácodo (Otc). C) Textura *mudstone* sin la presencia de bioclastos.

6.3.1.2 *Packstone de litoclástos con restos de peces (RMF 9)*

Esta asociación de microfacies se caracteriza por texturas clasto-soportadas (Figura 5.10 A) que indican un ambiente de depósito de media-alta energía. Al igual que en la asociación de microfacies anterior, la presencia común de filamentos pelágicos es un rasgo que indica condiciones deficientes en oxígeno; no obstante los restos de peces que se observan en este asociación señalan que si bien la sedimentación se pudo dar en un ambiente anóxico, la columna de agua se encontraba bien oxigenada (Jefferies y Milton, 1965; Aguirre E., 1989; Civis, 1989). Por otro lado, la presencia de calpionélidos (Figura 5.10 B) sugiere un ambiente de aguas abiertas y su presencia es típica durante el Jurásico Tardío (Scholle et.al, 2003). Además, nos indican que la cuenca se encontraba comunicada

con el mar abierto, ya que estos organismos son típicos de la región de *Tethyan*. Debido a su textura, contenido de intraclastos y contenido de restos de peces, esta asociación de microfacies es equivalente a la microfacies RMF 9 (Flugel, 2010, Scholle et.al, 2003) que caracteriza la transición entre la rampa interna y la externa, en condiciones de mar abierto.

6.3.1.3 Packstone de ostrácodos (RMF 18)

La textura clasto-soportada (Figura 5.11) que caracteriza a esta asociación de microfacies es indicativa de un ambiente de depósito de alta energía. Dichas condiciones son también sugeridas por la presencia común de ostrácodos tanto articulados como desarticulados (Figura 5.11 A), que según Beresi (2012) sugiere un ambiente de alta energía. Además, la presencia de abundantes filamentos y ostrácodos, que sobrepasa en cantidad a la de las otras asociaciones de microfacies descritas, y su tamaño de hasta 4 mm de largo indica un ambiente de océano abierto. Debido al abundante contenido de ostrácodos y filamentos, esta asociación de microfacies es equivalente a la microfacies RMF 18 (Flugel, 2010) que caracteriza una rampa interna restringida.

6.3.1.4 Grainstone de ooides y oncoides (RMF 29)

Esta asociación de microfacies se caracteriza por texturas clasto-soportadas (Figura 5.12) y el predominio de ooides (Figura 5.12 A) y oncoides, rasgos indicativos de un ambiente de depósito de alta energía. Además, la presencia de clastos mal seleccionados nos indica un nivel de energía mayor, ya que para la formación de ooides se necesita movimiento, lo que depende del nivel de agitación del medio sedimentario, y cuando el medio sedimentario está pobremente agitado se forman únicamente ooides pequeños. En este caso, la presencia de clastos tanto pequeños como grandes indica que todos se encontraban agitando. Con respecto al ambiente de sedimentación, el desarrollo de ooides sugiere un ambiente marino somero nerítico (Santa María Díaz y Monreal, 2005).

Debido al abundante contenido de ooides y oncoides cementados con cuarzo y los granos carbonatados, esta asociación de microfacies es equivalente a la microfacies RMF 29 (Flugel, 2010) la cual caracteriza a una barrera de rampa interna.

Con las interpretaciones anteriores en la siguiente imagen se puede apreciar las facies presentes en el Tajo Naopa (Figura 6.8). Es importante mencionar que los únicos estudios de facies que existen de la Formación Chipoco fueron realizados por el IMP en 1978 que consistió en una descripción general las facies del Jurásico Superior.

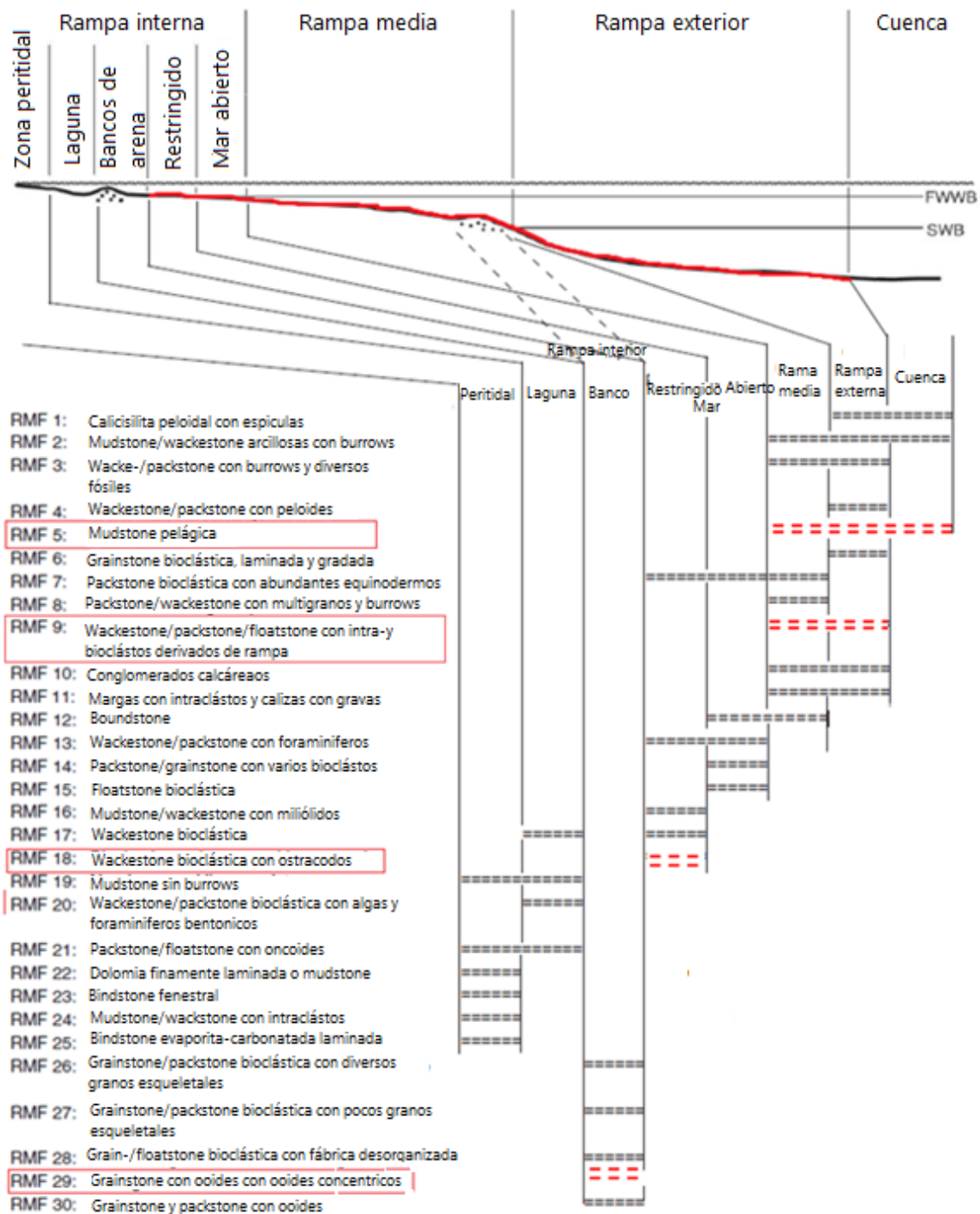


Figura 6.8 Distribución generalizada de las microfacies presentes en una rampa carbonatada (Flügel, 2010), remarcando las microfacies presentes en el Tajo Naopa.

Con base en el análisis de microfacies realizado, es claro que el depósito de la Formación Chipoco, que aloja el cuerpo mineralizado, ocurrió en una rampa en diversos ambientes: desde una barrera de rampa interna de alta energía hasta la rampa interna. Estos ambientes no son atípicos en yacimiento SEDEX, ya que estos se han descrito en facies

turbidíticas (depósito de Changba, China; Guoliang et al., 2004), de plataforma (depósito Mount Isa, Australia (Cooke et al, 2000), de talud y plataforma (las series jurásicas del Occidente de Cuba); y rampa, (como en las facies profundas del Grupo Lisburne, Alaska ;Johnson, 2009) y la Formación Chipoco, que comprende microfacies de ambientes someros y de alta energía hasta sedimentos pelágicos de baja energía, abarcando casi todos los ambientes de depósito de en una rampa (Figura 6.7).

Adicionalmente, estas asociaciones de microfacies de la Formación Chipoco han sido descritas en varias partes del este de México.

El IMP (1978) realizó un estudio acerca de las facies del Jurásico Superior en el Anticlinorio de Huayacocotla – Cuenca de Chicontepec; la descripción de facies de la Formación Chipoco son consistentes con algunas de las microfacies descritas anteriormente, interpretaron que durante el Kimeridgiano continuaba la sedimentación pelágica en la fosa Tamán (Figura 4.3), mientras que en los bordes y partes someras de la plataforma se depositaron sedimentos oolíticos (Figura 5.11) y bioclásticos (Figura 5.10).

Hermoso de la Torre y Martínez Pérez (1972) describieron a la Formación Chipoco como intercalaciones de *grainstone* (Figura 5.11) y *mudstone* (Figura 5.8) de color gris oscuro, alternados con lutita calcárea (Figura 4.8); además mencionan que en algunas capas clásticas se observa sedimentación graduada y estratificación lenticular. Dentro del área de estudio se encontraron rocas desde *mudstone* hasta *grainstone* con lentes de lutita calcárea.

Aguayo-Camargo (1977) describió en cuatro secciones a la Formación Chipoco: Calnali, Chipoco, Amixco y San Antonio. Gracias a que estas descripciones son bastante detalladas se lograron correlacionar características de las rocas del tajo con las descripciones de las 4 secciones. En las cuatro secciones se identificaron horizontes con ooides (Figura 5.11) y distintos tipos de bioclastos (Figura 5.10), como conchas de moluscos; en Canali y Amixco aparecen intraclastos (Figura 5.9); y en Amixco la caliza muestra un alto grado de estilolitización (Figura 5.8 D).

Ochoa-Camarillo (1996 y 1998) distinguió cuatro unidades litológicas de la Formación Chipoco con base en núcleos de sondeo y una estratigrafía detallada. Las descripciones anteriormente dadas para la Formación Chipoco aflorando en el Tajo Naopa son consistentes con las descripciones de 2 unidades. La unidad 1 está constituida por caliza manganesífera con intercalaciones de lutita calcárea (Figura 4.8) y la unidad 3 está constituida por limonita y lutita calcárea con intercalaciones de caliza arcillosa (Figura 5.24 B). Por otro lado no se evidencia la presencia la intercalación de arenisca calcárea con lutita calcárea arenosa, ni una alternancia rítmica de lutita y caliza, las cuales se evidencian en la unidad 2 y 4 respectivamente.

La Formación San Andrés se correlaciona estratigráficamente con la Formación Chipoco, siendo ambas del Kimeridgiano Inferior. Ambas formaciones contienen características similares tanto texturales como de contenido de clastos que indican que probablemente condiciones similares de depósito. La Formación San Andrés contiene estratos de textura *grainstone* de oolitos y pellets con presencia de nerineas y corales, de color gris oscuro. Hacia la cima está formada por *wackstone* de intraclastos o de oolitos. Además, un análisis estratigráfico del Jurásico Superior en pozos perforados al norte del Río Panuco se describe una facies llamada “La Facies San Andrés” en la cual se describe la presencia de ostrácodos (Carrillo Bravo, 1972; Cantú, 1971).

6.3.2 Ambiente sedimentario

Con respecto al ambiente sedimentario, Aguilera (1972) argumenta que, con base en la distribución geográfica, litología, bioclastos y estructuras sedimentarias encontradas, la Formación Chipoco representa un medio de borde de cuenca o talud externo de plataforma, lo que discrepa con lo interpretado con las microfacies encontradas en el Tajo Naopa, ya que estas abarcan casi todos los ambientes de depósito de una rampa (Figura 6.8).

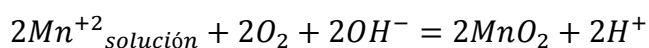
Lo descrito por Aguayo-Camargo (1977) en las secciones Calnali, Chipoco, Amixco y San Antonio son más concordantes con los datos obtenidos en el análisis de microfacies ya que interpretó que la Formación Chipoco se depositó en un ambiente sedimentario que abarca desde marino somero de plataforma con pendiente suave y cercano a la costa, hasta condiciones marinas profundas de talud con pendiente fuerte.

Por último Ochoa-Camarillo (1996 y 1998) interpreta que el depósito de esta formación ocurrió en un ambiente de cuenca, ya que para que se diera una acumulación de manganeso tan abundante tuvo que ocurrir un cambio brusco en las características físico-químicas del agua donde se encontraba el Mn (soluble), relacionado con la apertura del Golfo de México y la comunicación con la fosa de Huayacocotla.

Las cuencas anóxicas son escenarios de transporte-depósito eficientes para el manganeso, hierro, sulfuros y algunos otros elementos, debido a que las condiciones empobrecidas en oxígeno favorecen la solubilidad de estos (Mn^{2+} y Fe^{2+}) y provoca que migren hacia la fase acuosa oxigenada. A pesar de esto, una porción de hierro puede precipitar como sulfuros y depositarse en el fondo, mientras que el Mn puede precipitar como sulfuro tipo alabandina o en pequeñas cantidades de Mn pueden ser atrapadas por fases minerales como la piritita (Emelyanov, 2011; Huerta-Díaz y Morse, 1992; Spalletti, 2009-2006)

El Mn pudo haber sido introducido a la cuenca por medio de sistemas fluviales y mediante la actividad hidrotermal (Calvert y Pedersen, 1993). Adicionalmente, una vez

introducido, el Mn es altamente afectado por las reacciones óxido – reducción (redox) en el medio, debido al movimiento de la interfase redox. Según Calvert y Pedersen (1993) los sedimentos de cuenca permanentemente anóxicas no tienen grandes concentraciones de manganeso, ya que si el ambiente es anóxico todo el tiempo solo habrá pérdidas de este elemento en el depósito. El Kimmeridgiano fue uno de los periodos del Mesozoico con mayor producción de carbono orgánico en mares, generando condiciones reductoras (anóxicas o euxínicas) relevantes en el mundo (Pearce et al., 2010), periodo de depósito de la Formación Chipoco. El Mn en condiciones reductoras es altamente soluble como ión Mn^{2+} y favorece su movilización hacia arriba de la columna de agua, al llegar a la interfase oxidación – reducción se encuentra con condiciones oxigenadas volviéndose insoluble (Mn^{+3} Mn^{+4}) favoreciendo su entrapamiento y consecuentemente formando hidróxidos y óxidos (p.e. MnO_2), que se precipitaran en los bordes de la cuenca (Sholkovitz et al., 1992; Calvert y Pedersen, 1993). El Mn probablemente precipita de acuerdo a la siguiente reacción:



Por otro lado, se sabe que el Fe se oxida antes que el Mn y los óxidos e hidróxidos de hierro se precipitan antes que los oxihidróxidos de manganeso y su abundancia radica en el enriquecimiento del elemento en el fluido (Emelyanov, 2011). Dentro de Naopa se hallaron laminaciones gruesas de hasta 1.5 mm de ancho de óxidos de Fe con alto contenido en Mn y óxidos de Mn como la birnessita como diseminado sumamente fino (Figura 5.18 C).

La variación de la interfase óxido-reducción favorece el depósito de fases minerales de manganeso (Emelyanov, 2011). Para tener una acumulación de manganeso tan abundante como la presente en Tajo Naopa, la interfase tuvo que haber variado para permitir que el Mn que ya estaba concentrado no se volviera a disolver y continuar depositándose. Simultáneamente el Mn que va precipitando se va concentrando junto con los sedimentos que se están depositando en ese momento, en este caso, junto con las facies de rampa.

Dentro del yacimiento en el Tajo Naopa la mayor acumulación de manganeso se dio en la rampa externa o la transición entre la rampa externa y la cuenca, mientras que en los ambientes más someros no se dio una acumulación tan abundante debido a que es un ambiente oxigenado, de alta energía y con tirante de agua bajo (com. per. Nuñez-Useche). Similar situación se ha evidenciado en estudios petrográficos, geoquímicos (Mo) e isotópicos (Re-Os) en el depósito sedimentario-hidrotermal de Brooks Range, Alaska, donde se reconocen condiciones suboxidantes con periodos anóxicos a sulfúricos en la transición de ambiente de depósito carbonatado de rampa a plataforma donde ocurrió la mineralización (Slack et al., 2015).

Por otro lado, el enriquecimiento de Mn en los carbonatos (p.e. rodocrosita, kutnohorita, calcita) se puede presentar debido a la sobresaturación de carbonatos en el medio junto con la presencia abundante de iones Mn^{2+} . Se cree que estos minerales se forman cerca de la interfase sedimento - agua, en sedimentos anóxicos marinos, cubiertos por aguas oxigenadas (Calvert y Pedersen, 1996).

Otros autores proponen que los carbonatos de Mn pudieron haberse formado por la reducción bacteriana de Mn-óxidos/hidróxidos durante su sepultamiento temprano (Polgári et al., 1991).

Se ha demostrado experimentalmente que los óxidos de manganeso se pueden transformar en cristales de rodocrosita y agregados radiales fibrosos (5-20 μm de diámetro) en pocas semanas (Huckriede and Meischner, 1996). El Mn que precipita en la base como carbonato amorfo se puede transformar en rodocrosita bien cristalizada en unos pocos cientos o incluso miles años en condiciones de alta alcalinidad (Emelyanov, 2011). Así mismo, la deformación pudiese favorecer, por el gradiente geotérmico y presión, la transformación a rodocrosita (Barber y Wenk, 1979)

El siguiente esquema muestra como probablemente se depositaron tanto óxidos y carbonatos dentro del Tajo Naopa (Figura 6.9).

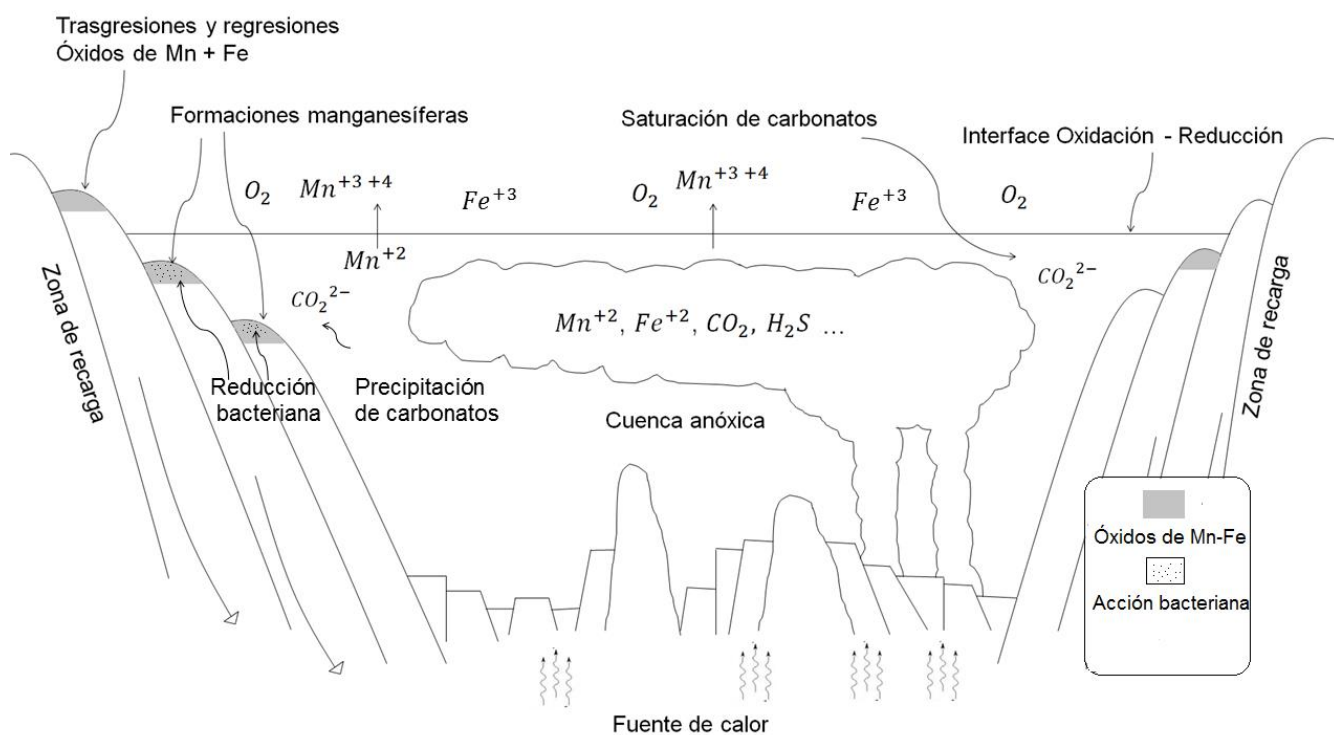


Figura 6.9 Modelo de la precipitación de óxidos y carbonatos en el Tajo Naopa. (Basado en Borchert, 1980) (Modelo tomado de Rodríguez-Díaz et al., 2005)

Este proceso de depósito bacteriano podría explicar la alta concentración de carbonatos de Mn dentro en el yacimiento Naopa, en especial el de la calcita manganesífera que es la que se encuentra formando parte de la matriz en la caliza (Figura 6.10 C); y para la rodocrosita (Figura 6.10 D) que originalmente se ha descrito como una fase hidrotermal tardía que actúa solo como relleno en fracturas y fallas, sin embargo, los estudios de DRX arrojaron valores altos en contenido de este carbonato de Mn aun a pesar de que los estudios no se realizaron de en zonas de vetilleo.

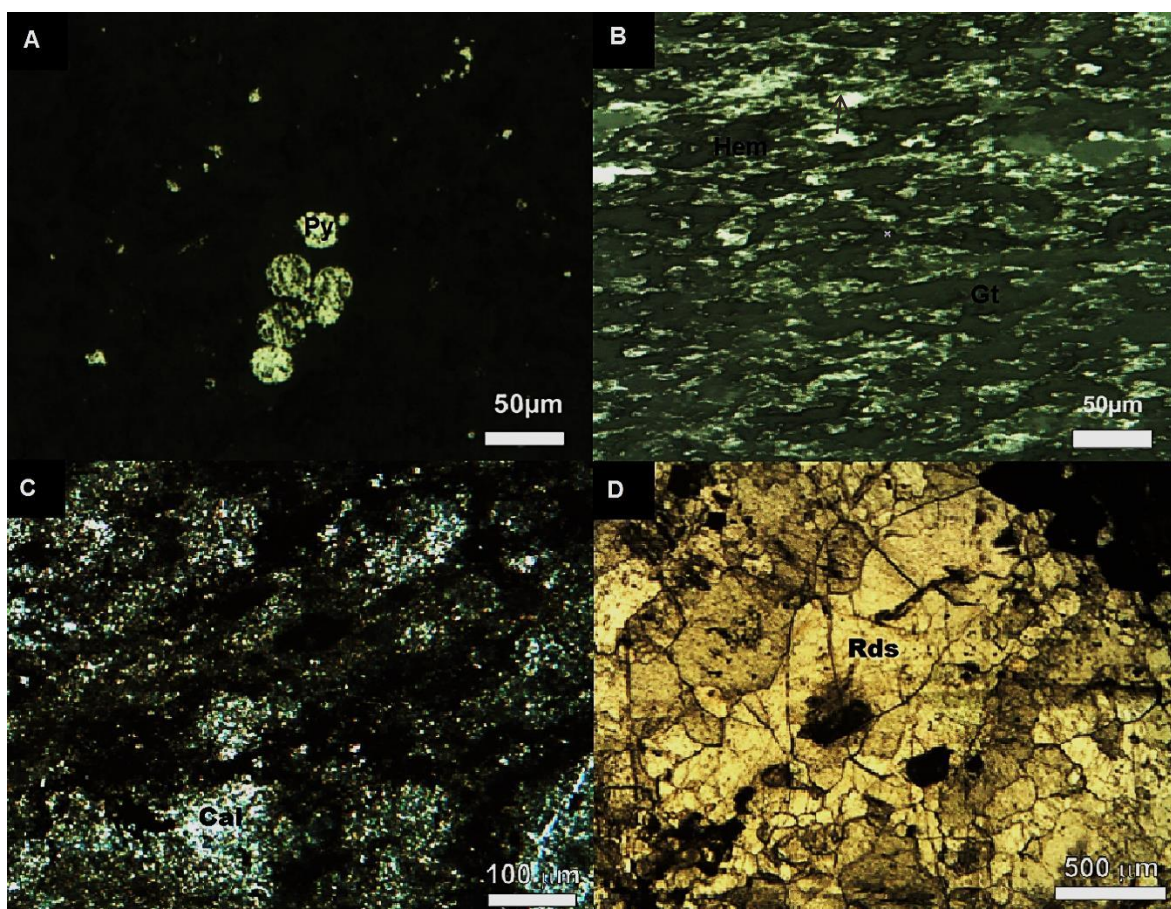


Figura 6.10 Pirita framboidal y principales minerales con alto contenido en Mn. A) Pirita (Py) framboidal en matriz carbonatada, su origen se le atribuye a actividad bacteriana. B) Óxidos de Fe (hematita [Hem] y goethita/ferrihidrita [Gt]) con contenido de Mn. C) Matriz carbonatada compuesta de calcita (Cal) Mn principalmente en NX. D) Rodocrosita (Rds) rellenando una fractura.

Adicionalmente la presencia de pirita framboidal (Figura 6.10 A) es factor que evidencia la presencia de bacterias en el medio, ya que su origen está relacionada a la acción bacteriana (Schneiderhohn, 1923; Love, 1957).

6.4 Asociación mineralógica

La asociación mineralógica del yacimiento de Naopa comprende facies carbonatadas de calcita manganesífera + aragonita y dolomita rica en Mn + rodocrosita + kutnahorita; facies sulfurosas de pirita + esfalerita + calcopirita + marcasita; facies oxidadas como hematita + goethita/ferrihidrita rica en Mn + birnessita + titanomagnetitas; facies sulfatadas como la barita y facies silicatadas como cuarzo + bustamita (Figura 6.11). La identificación de la titanomagnetita fue la combinación e interpretación de resultados de petrografía, microscopía electrónica y DRX. Además, los óxidos de manganeso (p.e birnessita) se encuentran diseminados a lo largo de Naopa en tamaños del orden de decenas de micras, por lo que su identificación con microsonda y técnicas petrográficas fue limitada.

Esta paragénesis podría relacionarse a yacimientos tipo SEDEX, los cuales generalmente están relacionados con facies sulfurosas compuestas de esfalerita + galena + pirita + calcopirita (Figura 6.11 A) ± pirrotita con sedimentos epiclásticos, biogénicos e hidrotermales (exhalitas), acompañadas por barita, carbonatos, fosfatos y óxidos (Goodfellow, 2004), semejante a lo encontrado en Naopa salvo la proporción de óxidos vs. sulfuros. Por otro lado, los minerales de sulfuros son mucho más comunes dentro de los yacimientos VMS, en especial de Pb, Zn, Cu, con pirita + pirrotita + calcopirita + esfalerita + galena, y menos comunes son sulfosales y bornita. Otros minerales metálicos que se pueden presentar son magnetita, hematita y casiterita (Lydon, 1988). Dentro del tajo de Naopa las facies sulfurosas de metales base están en cantidades accesorias (calcopirita y esfalerita), no se descarta la presencia de otros sulfuros pero en tamaños microscópicos y en cantidades no significativas.

Algunos ejemplos de yacimientos con asociaciones de minerales análogas al yacimiento manganesífero de Naopa se describirán a continuación.

El yacimiento de Mn estratiforme Buzim ubicado en la cuenca de Panonia en Europa Central, se ha clasificado como tipo SEDEX con una edad del Triásico Medio con un contenido mineralógico de magnetita, hematita, goethita, pirita, marcasita (Figura 6.11 B, G,F y G), pirolusita, psilomelano y braunita (McCann, 2008). Además de su semejanza mineralógica, este depósito presenta una morfología estratiforme coincidente con lo denotado en Naopa (Figura 6.4).

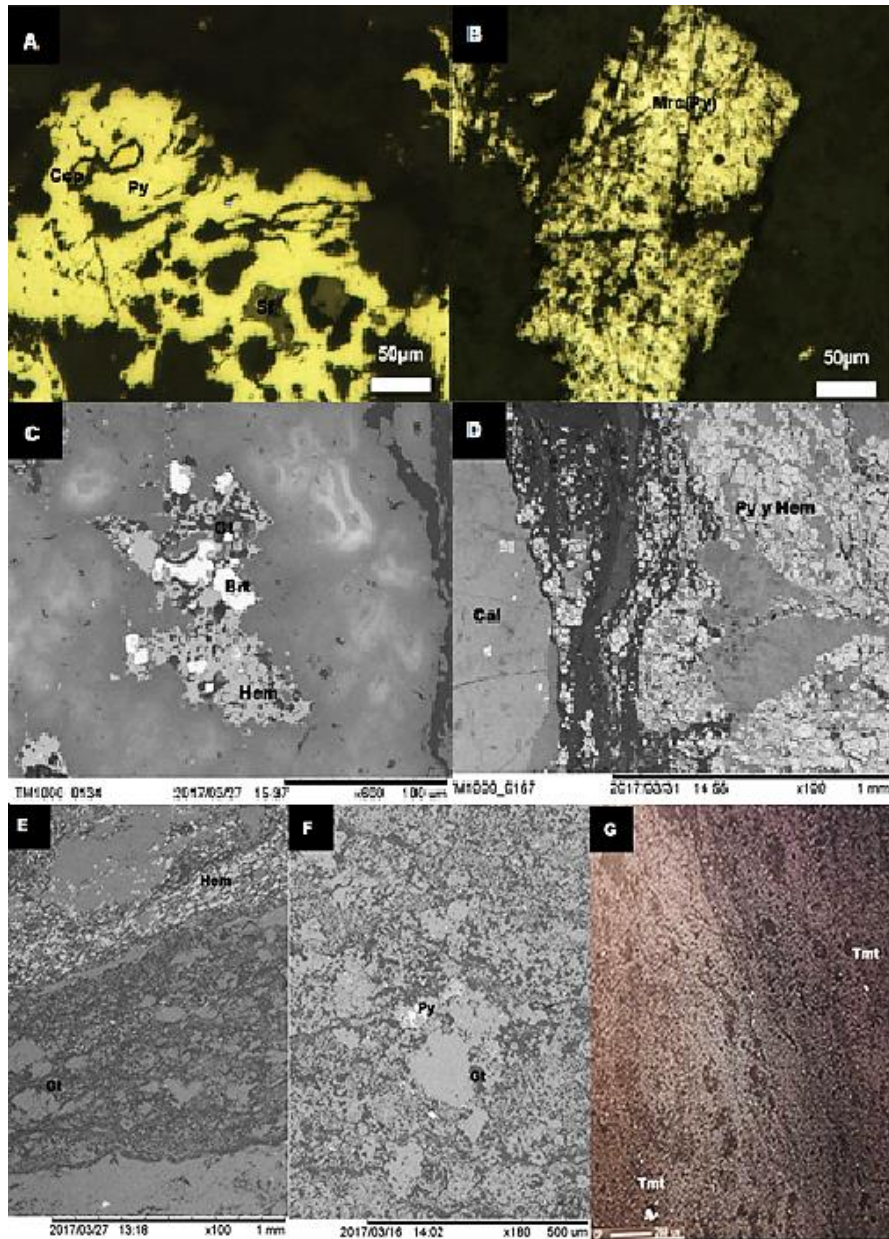


Figura 6.11 Asociación mineralógica de Naopa. *A*) Esfaleritas (Sf) euedral y calcopirita (Ccp) anedral rodeada de pirita (Py) masiva (20X). *B*) Marcasita (Mrc) tabular siendo remplazada por pirita (Py) (20X). *C*) Barita (Brt) rodeada de hematita (Hem) y goethita/ferrihidrita (Gt) con inclusiones de posible matriz. *D*) Se observa una banda gruesa compuesta de pirita (Py) y frecuente hematita (Hem) sobre una matriz carbonatada, una banda de color gris oscuro (N2) compuesta por carbonatos con Mn, Fe y un poco de Mg, S y Si. Por ultimo del lado izquierdo se observa una banda de calcita (Cal) manganesífera. *E*) Bandeamiento fino de hematita con goethita/ferrihidrita (Gt) en la parte superior y goethita/ferrihidrita (Gt) en la parte interior, asociados a carbonatos y arcillas. *F*) Goethita/ferrihidrita con pirita (Py) diseminada. *G*) Titanomagnetita (Tmt) en una matriz carbonatada.

El yacimiento Toarcian Úrkút de Mn, Hungría es un depósito estratiforme de carbonato de manganeso (Figura 6.3) encajonado en lutita negra carbonatada, de edad Jurásica. Su mineralización consiste principalmente en goethita, calcita manganesífera y rodocrosita (Figura 6.11 D, E y F) y (Figura 6.10 D); en menor proporción contiene glauconita, celadonita, illita, smectita/ montmorillonita/ nontronita, dolomita, cuarzo, piritita, manganita y groutita vulcanogénica (Cseh-Németh et al., 1980; Szabó y Grasselly, 1980; Kaeding et al., 1983; Varentsov et al., 1988; Polgári, 1993). Diversos autores asumen que el origen del Mn está relacionado a actividad submarina – hidrotermal distante o vulcanogénico (Kaeding et al., 1983; Varentsov et al., 1988; Polgári, 1993).

La Formación Onaping y Onwatin son parte de los depósitos que rellenaron la cuenca de Sudbury en Canadá y se les atribuye un origen de tipo SEDEX. Estas formaciones se encuentran empobrecidas S pero enriquecidas en Mn, el promedio de su peso es de 0.6% y 0.3% (MnO) respectivamente, mientras que en el contacto llega a presentar hasta 12%. El alto contenido en Mn se refleja con la abundancia de kutnohorita (Figura 5.17), manganosiderita y spessartina (Whitehead, 1992)

Los depósitos presentes en las regiones Pinar del Rio y Escambray en Cuba de Mn, son de edad jurásica, con morfología estratiforme (Figura 6.4) y con una mineralogía de óxidos y silicatos de manganeso principalmente. Los óxidos de manganeso están conformados por “psilomelana” (secundaria), pirolusita y en menor cantidad hausmannita, la cual se puede apreciar localmente en la mina Frank o en la mina Xiomara. Además, presencia de ankerita en la mina Trinidad nos indica que también había cantidades de Fe importantes en el medio para lograr la precipitación de dicho mineral. Mientras que el silicato más abundante es la braunita. En general el contenido de Mn oscila entre 15 y 30% de Mn (Park, 1942).

Estas mineralizaciones con base en su contexto tectónico y a su asociación mineralógica, el origen de estos depósitos puede interpretarse como SEDEX, y probablemente correspondan a manifestaciones distales de estos mismos procesos hidrotermales (Melgarejo y Ayora, 1992).

6.5 Variación del contenido de Fe en la mineralización

El yacimiento de Naopa cuenta con un depósito de reservas de carbonatos de manganeso, así como de óxidos de manganeso. Recientemente la extracción de su mena ha sido afectada debido a la alta concentración de Fe, tanto en la matriz (>23%), como formando óxidos.

De las cuatro zonas muestreadas dentro del tajo se obtuvo que la mayor concentración de hierro se encuentra dentro de la Zona de la Cueva, mientras que las más bajas se registraron en la Zona 1 + 300 (Tabla 6.1). Minera Autlán proporcionó valores de algunas de las zonas del tajo para su comparación (Tabla 6.2), debido a que las mediciones se realizaron por compuesto (% en peso) se transformaron a % en peso por elemento para una mejor comparación.

Tabla 6.1 Concentraciones promedio de Mn y Fe en las zonas del Tajo Naopa A) Valores obtenidos con Jeol JXA-8900R en % en peso por compuesto. B) Valores obtenidos con SEM portátil TM-1000 (Zona1 + 500, 1+ 300 (alta relación), 1+ 300 (baja relación) y La Cueva) en % en peso por elemento, además se anexa la transformación de % en peso por compuesto a % el peso por elemento de la zona 1 + 100.

Tabla A

Zona 1+100			
Compuesto	(% peso)	Elemento	(% peso)
MnO	28.935	Mn	22.411
FeO	8.492	Fe	6.602
Mn/Fe	3.40	Mn/Fe	3.40

Nota: Los valores de esta zona se transformaron a % en peso por elemento para una mejor comparación.

Tabla B

Elemento (% peso)	Zona				
	1 + 500	1+ 300 (alta relación)	1+ 300 (baja relación)	La Cueva	Zona 1+100
Mn	68.47	86.86	86.300	49.964	22.411
Fe	12.64	4.25	9.460	22.661	6.577
Mn/Fe	5.42	20.44	9.12	2.2	3.41

Los valores obtenidos con el equipo SEM portátil TM-1000 se alejan mucho a los valores obtenidos con Jeol JXA-8900R (Tabla 6.1), esto se puede deber a que el equipo el cual dispone de un espectrómetro de energía dispersiva que le permite la realización de análisis de composición química semicuantitativa, que es ocupado para análisis de sedimentos en el piso oceánico, por lo que puede haber una un porcentaje de error mayor en las mediciones de rocas. Sin embargo, los análisis son representativos para identificar algunas fases minerales (p.e goetitha, hematita, esfalerita, calcopirita, barita, pirita, zircón y monazita) y determinar que el hierro se encuentra siendo parte de la estructura de la matriz carbonatada en cantidades importantes.

Los valores obtenidos con Jeol JXA-8900R son mucho más precisos ya que pueden medir cualquier tipo de material, éste mide puntualmente el % en peso por compuesto de hasta 27 elementos. Además del análisis puntual en la muestra, se realizaron mapeos elementales por área, los cuales nos indican que el Fe está presente en la matriz de la caliza manganesífera en cantidades significativas, con una correlación directa con el Mn (Figura 6.12), y en algunas fases minerales en menor proporción.

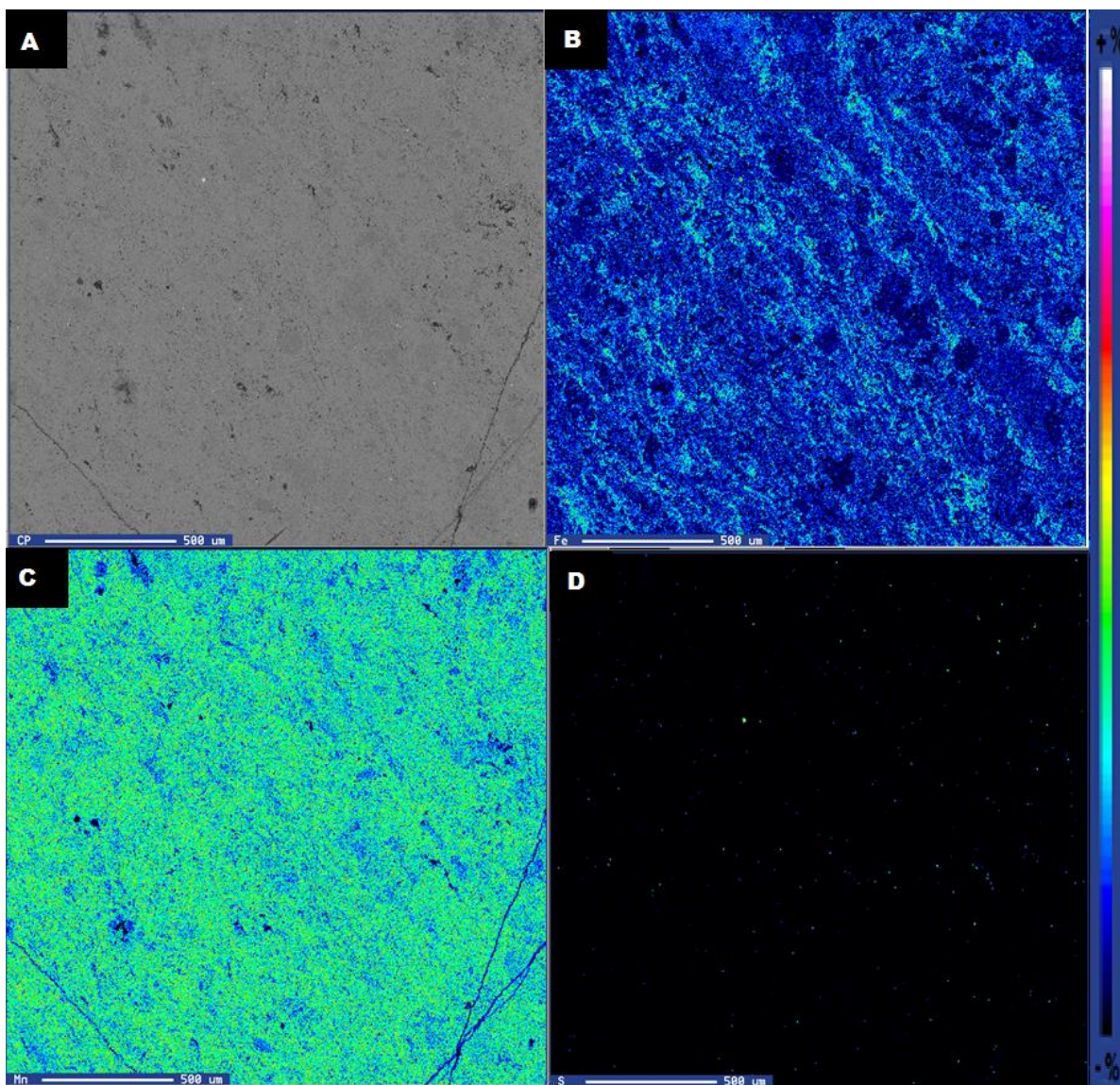


Figura 6.12 Mapeo por elementos de la matriz de roca mineralizada. La matriz tiene una distribución de manganeso uniforme, en tanto el hierro es pseudouniforme, sin la presencia de óxidos de hierro como fase mineral importante. Además se observa que el Fe no tiene una relación directa con la presencia de S, indicando la presencia de pirita o marcasita. A) Imagen original de la matriz. B) Mapeo por Fe. C) Mapeo por Mn. D) Mapeo por S.

Con respecto a la matriz, la abundancia de Fe y Mn en los carbonatos depende tanto de condiciones redox (reductoras), el pH en el ambiente de depósito y concentraciones de estos elementos (com. per. Rodríguez -Díaz), como de la mezcla y composición de fluidos en el medio acuoso (Corbella et al., 2007). La formación de minerales carbonatados autigénicos de una mezcla de Mn-Mg-Ca±Fe puede ser explicada por la saturación de carbonato en aguas de poro en sedimentos marinos respecto a la calcita en una zona reducida enriquecida con Mn (Sayles, 1985; De Lange, 1986). De igual manera, se explican las condiciones de depósito de minerales tales como la kutnahorita [(CaMn²⁺(CO₃)₂], la cual además se asocia a sulfuros primarios como la pirita, esfalerita y calcopirita. (Mucci, 1988; Llambias, 1964). La asociación faunística y los ambientes de depósito en las calizas manganésíferas evidencian las condiciones reductoras durante el depósito de la mineralización.

En condiciones de pH neutro a ligeramente alcalinos (pH de agua de mar ~ 8.1) y en un ambiente semireductor a oxidante se sabe que se depositarán óxidos de Mn y Fe, y fases mixtas (Ca,Mg,Mn,Fe) con carbonatos (Sholkovitz et al., 1992; Calvert and Pedersen, 1993). Adicionalmente, ha sido descrito que las relaciones Mn/Fe están asociadas con actividad hidrotermal o con vulcanismo submarino (Usui et al., 1997, Reolid et al., 2011). Los valores de la razón Mn/Fe entre 0.1<Mn/Fe<10 indican una firma hidrotermal, típico de depósitos de tipo SEDEX (Nicholson et al., 1992), los valores de Mn/Fe en Naopa se encuentran en este rango (ver Tabla 6.1 y 6.2).

Se propone un modelo de depósito que involucra una nube hidrotermal como fuente del Mn y Fe, proveniente de las zonas de dorsales oceánicas asociadas al proceso de apertura del Golfo de México en una facie distal, que viaja hasta el borde de rampa (Figura 6.1) y (Figura 6.19) para depositar su carga en un contexto de depósito carbonatado con abundante productividad orgánica en condiciones reductoras. La nube hidrotermal viajera llega a la cuenca con un pH ligeramente ácido, saturado en Mn, Fe y otros metales y se mezcla con el agua de mar saturada en el ión carbonato con un pH ligeramente alcalino, ocasionando una variación en el pH del fluido que por las condiciones de variabilidad redox durante el proceso transgresivo y la posición en el modelo de plataforma, así como por la alta productividad orgánica deposita laminaciones de mineralización de Mn en una matriz carbonatada, que en condiciones principalmente reductoras incorpora al Fe en la mena manganésífera. (Calvert and Pedersen, 1993; Emelyanov, 2011; Giggenbach, 1997).

El origen de los carbonatos manganésíferos es tema de debate, pero se sabe que para originar la precipitación de carbonatos es necesario una mezcla de fluidos dentro la cuenca con concentraciones altas de calcio y carbonato principalmente. Cuando se mezclan dos soluciones inicialmente equilibradas con calcita pero con concentraciones de calcio o carbonato distintas, resulta en una tercera solución que está supersaturada en calcita, generando la precipitación de este carbonato. Además es necesario que ambos fluidos

tengan un pH similar, ya que si este difiere se generará será una solución subsaturada que no dará lugar a su precipitación (Corbella et al., 2007)

Con respecto a la las fases minerales con Fe, se identificaron hematita + goethita/ferrihidrita + titanomagnetita + carbonatos de Mn-Fe en la matriz de la caliza manganesífera (p.e. kutnahorita) como fuentes del elemento ferroso dentro de la mena, llegando alcanzar cantidades perjudiciales para la extracción de Mn.

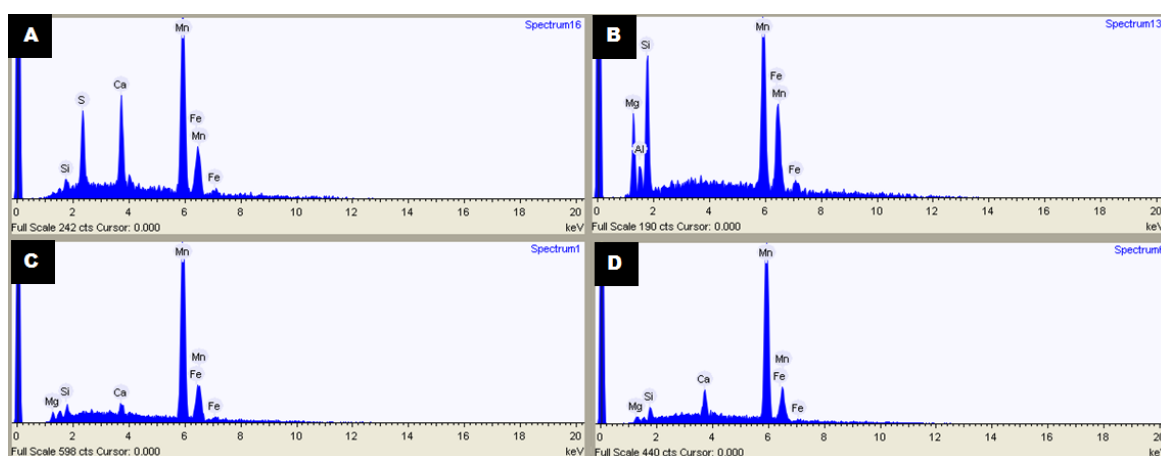


Figura 6.11 Resultados obtenidos de la medición puntual con análisis EDS en varias zonas del yacimiento. A) Matriz con un contenido en Mn del 66% y 15.5% de Fe en peso. B) Matriz con un contenido en Mn del 49% y 27.9% de Fe en peso. C) Matriz con un contenido en Mn del 82.2% y 10.4% de Fe en peso. D) Matriz con un contenido en Mn del 87% y 6% de Fe en peso.

Es importante mencionar que estas fases se encuentran estrechamente relacionadas con la mena de Mn (Figura 6.12). No es de sorprenderse que todas las fases minerales contengan tanto Mn como Fe debido en su estructura, ya que sus propiedades son similares y su comportamiento resulta bastante análogo (Klein y Beukes, 1993). El posible origen del Fe en el yacimiento de Naopa se describirá a continuación:

La presencia de Mn y Fe están sumamente controladas por las reacciones redox que dependen de la variación en el Eh, por ejemplo, la solubilidad del Mn^{2+} y Fe^{2+} son dependientes de esta variación, ya que en condiciones reductoras estos elementos son solubles, mientras que en condiciones oxidantes tienden a formar óxidos (Emelyanov, 2011; Huerta-Díaz y Morse, 1992)

La zona inferior de la barrera redox, conocida como la capa hidrosulfúrica se caracteriza por la acumulación de grandes cantidades de manganeso (Mn^{2+}) y hierro reducido (Fe^{2+}) disuelto, una porción de este hierro se precipita como sulfuro, mientras que otra porción se difunde desde la capa hidrosulfúrica (H_2S) hacia la capa óxica (O_2) bajo la influencia del gradiente..

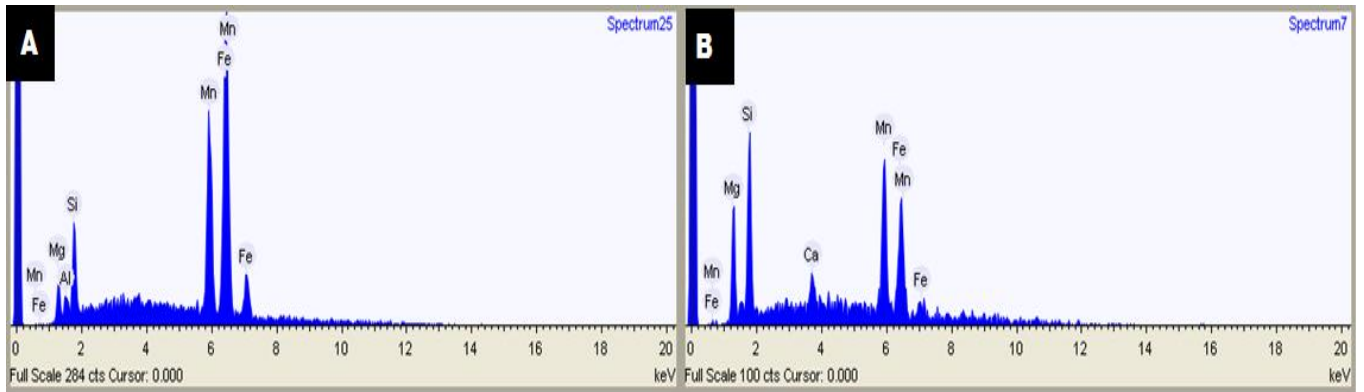


Figura 6.12 Resultados obtenidos de la medición puntual con la microsonda en óxidos de Fe. A) Hematita con 32.2 % en Mn. B) Goethita/Ferrihidrita con 39.9 % en Mn.

Cuando los elementos llegan a los ambientes oxidantes (principalmente entre 50 – 90 de profundidad) el hierro se oxida antes que el Mn transformándose a Fe^{3+} , los hidróxidos de hierro se precipitan antes que los hidróxidos de manganeso (Emelyanov, 2011).

Otra posibilidad surge cuando las corrientes de agua salada oxigenadas son transportadas hacia las depresiones anóxicas, la configuración hidrosulfúrica cambia y da lugar a que los elementos disueltos sean transformados en hidróxidos u óxidos que instantáneamente precipitan en el fondo. Después de algunos años (5-10 años) esta configuración cambia y la capa hidrosulfúrica regresa a condiciones anóxicas generando una disolución parcial de los hidróxidos ya precipitados (Emelyanov, 2011). Es por esto que si el límite O_2-H_2S hubiera permanecido a la misma altura todo el tiempo, las fases de Fe con contenido en Mn que lograron precipitar se hubieran vuelto a disolver y se repetiría el ciclo de estos elementos. Para lograr la preservación de los óxidos e hidróxidos de Fe el límite redox tuvo que haber bajado tal vez por debajo de la capa de sedimento para permitir que las fases minerales no se volvieran a disolver. Estos cambios en el límite redox se pudieron generar por las corrientes de agua oxigenada transportadas hacia las depresiones anóxicas provenientes de un océano abierto o por procesos gravitacionales que se pudieron dar dentro de la rampa, ya que los sedimentos que son transportados hacia el fondo la cuenca están oxigenados y remobilizan y oxigenan el fondo; pudiendo generar estos cambios de la interfase.

En las depresiones caracterizadas por la desaparición periódica del oxígeno y la aparición del sulfuro de hidrógeno, las formaciones autigénicas están representadas principalmente por carbonatos de manganeso (Manheim, 1982) y sulfuros de hierro (Baturin et al., 1995; Emelyanov, 1988, 1998, 2004; Emelyanov et al., 1982, 1986). Así mismo, la precipitación de carbonatos puede incorporar cantidades importantes de Fe, siendo una mena de caliza manganesífera con usuales anomalías de Fe (Sayles, 1985; De Lange, 1986; Mucci, 1988; Corbella et al., 2007).

Capítulo VII - Conclusión y recomendaciones

- La roca encajonante del yacimiento son calizas manganesíferas de alta densidad con poca a nula reacción con el contacto del ácido clorhídrico, que alternan con lutita calcárea, con laminaciones internas de sulfuros y óxidos, además de presentar fracturas y fallas rellenas de calcita manganesífera y rodocrosita en su mayoría, y cuarzo, aragonita y dolomita en menor cantidad.
- El yacimiento presenta una morfología tabular de tipo estratiforme con una disposición de estratos preferentemente inclinados al SW.
- La mineralización se presume que ocurrió simultáneamente a la sedimentación de la caliza debido a su morfología estratiforme
- La caliza manganesífera presenta texturas que van desde *mudstone* hasta *grainstone*, siendo en la *mudstone* donde se encuentra la mayor acumulación de manganeso.
- La roca encajonante presenta una fábrica laminada y bandeada compuesta principalmente de óxidos, sulfuros, carbonatos y arcillas; así, como una fábrica nodular y estilo-laminar debido a la recristalización y compactación de la roca.
- La asociación mineral está compuesta por calcita Mn + rodocrosita + kutnohorita + pirita + marcasita + hematita + goethita/ferrihidrita + calcopirita + esfalerita + birnessita + barita + apatito + monazita + titanomagnetita + zircón + bustamita + arcillas tipo zeolita (mordenita).
- Las fracturas y fallas pueden estar rellenas de calcita Mn + rodocrosita + aragonito + dolomita + cuarzo + kutnohorita + rodonita + cristales no identificados compuestos de azufre y manganeso.
- La Formación Chipoco, comprende microfacies de ambientes someros y de alta energía hasta sedimentos pelágicos de baja energía, abarcando casi todos los ambientes de depósito de en una rampa marina.
- En la microfacies *mudstone- wackstone* con filamentos y ostrácodos (equivalente a la microfacies RMF 5 de rampa descrita por Flügel) es donde se encuentra la mayor acumulación de manganeso.
- La presencia común de filamentos pelágicos es un rasgo que indica condiciones deficientes en oxígeno; no obstante los restos de peces señalan que si bien la

sedimentación se pudo dar en un ambiente anóxico, la columna de agua se encontraba bien oxigenada.

- La presencia de calpionélidos y calciesferas sugieren un ambiente marino pelágico, además de que los calpionélidos indican que la cuenca se encontraba comunicada con el océano abierto.
- Debido a las características morfológicas, texturales, de fábrica y mineralógicas, se ha clasificado al yacimiento de Naopa de tipo SEDEX.
- La mena está conformada por carbonatos tipo calcita Mn + rodocrosita + kutnohorita + dolomita + aragonita; y óxidos tipo hematita + goethita/ferrihidrita + birnessita + titanomagnetita.
- El Fe se encuentra tanto en la estructura de la matriz y arcillas, como formando óxidos.
- El Fe en óxidos y arcillas no es tan problemático como el presente en la matriz, ya que los carbonatos absorben al Fe como elemento traza bajo ciertas condiciones de depósito.
- La zona inferior de la barrera redox, está caracterizada por grandes cantidades de manganeso Mn^{2+} y hierro reducido Fe^{2+} disuelto, una porción de este Fe y Mn se precipita como sulfuro, mientras que otra porción se difunde hacia la capa óxica (O_2). Cuando los elementos llegan a los ambientes el Fe se oxida antes que el Mn transformándose a Fe^{3+} , precipitándose hidróxidos de hierro antes que los de Mn.
- Para lograr la preservación de los óxidos e hidróxidos de Mn-Fe el límite redox tuvo que haber descendido tal vez por debajo de la capa de sedimento para permitir que las fases minerales no se volvieran a disolver.
- Estos cambios de oxigenación en la cuenca se pudieron generar por las corrientes de agua oxigenada transportadas hacia las depresiones anóxicas o por procesos gravitacionales de sedimentos que se pudieron dar dentro de la rampa, ya que estos sedimentos que son transportados hacia el fondo la cuenca se encuentran oxigenados, removilizando y oxigenando el fondo de esta.
- Este cambio de oxigenación en la columna de agua es evidenciado por la abundante presencia de filamentos en la roca encajonante, que indican una deficiencia de oxígeno durante el depósito; y por la presencia de restos de peces, indicando que la columna de agua se encontraba bien oxigenada.

7.2 Recomendaciones.

- Llevar a cabo un mapeo de microfacies de la Formación Chipoco y posteriormente realizar una comparativa específica con las facies descritas en este trabajo.
- Realizar estudios más detallados para determinar las condiciones paleoambientales que tuvieron lugar durante el depósito de la mineralización y su relación con el enriquecimiento en Mn-Fe.
- Efectuar un muestreo mineralógico más detallado para generar una mayor cantidad de datos y hacer un diagrama geoquímico del depósito para entender la anomalía de Fe como elemento traza en carbonatos y su depósito como hematita.
- Se recomienda realizar más mediciones puntuales y mapeos elementales por área con el equipo Jeol JXA-8900R para una mejor interpretación del contenido de Fe a lo largo del tajo.
- Realizar estudios de inclusiones fluidas en carbonatos y silicatos presentes en fracturas o fallas para determinar condiciones de deformación en la mena.
- Llevar a cabo estudios de muestreo tanto de barrenos como de afloramientos dentro y alrededor del Tajo Naopa para determinar el comportamiento de la mena, es decir, estudios detallados que permitan orientar la exploración.
- Todos los estudios antes mencionados se recomiendan para lograr una mejor interpretación geológica del área de estudio para entender más a fondo cómo se comporta este yacimiento.

Referencias:

- Aguayo-Camargo J.E. (1977). Sedimentación y diagénesis de la Formación Chipoco (Jurásico Superior) en afloramientos de Estado de Hidalgo y San Luis Potosí: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol. 9. P 11-37.
- Aguileara E. (1972). Ambientes de depósito de las formaciones del Jurásico superior en la región Tampico-Tuxpan. Segundo simposio sobre la estratigrafía y nomenclatura del Jurásico Superior de la Cuenca Tampico-Misantla. Boletín de la Mexicana de Geólogos Petroleros. Vol. 24. N° 1-3. P 129-164.
- Aguirre E. (1989). Vertebrados del Pleistoceno continental. Memoria del mapa del Cuaternario España. ITGE. P 47-69.

- Anderson W., Lyndon J. W. (1990). SEDEX and MVT deposits in Jurassic carbonates of Pakistan in 8th IAGOD symposium in conjunction with international conference on Mineral deposits modeling program with abstracts. IAGDOD Symposium. Vol. 8. P 257.
- Azañero, A. (2006). Flotación y concentración de minerales de manganeso: MnO₂. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. Vol. 9. P 7-16.
- Azpeita Caballero A. (2007). Minerales de los distritos metálicos Zimapán, Pachuca-Real del Monte, Molango y su aplicación didáctica. Tesis profesional para licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. P 99.
- Barber D. J., Wenk H. R. (1979). Deformation twinning in calcite, dolomite, and other rhombohedral carbonates. Physics and Chemistry of Minerals. Vol. 5. N° 2. P 141-165.
- Bárceñas Sánchez J.D.O., Juárez Hernández A. (2011) Ordenamiento atómico de los sólidos. Ciencia e ingeniería de los materiales.
- Beresi M.S., Cabaleri N. G., Buitrón-Sánchez B. E., Cecilia Rodríguez M., Heredia S. E., Tortello M. F. (2012). Microfacies, biota y paleoambientes sedimentarios del Ordovícico Temprano-Medio del Cerro Salazar, Sonora central, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 29. N° 2. P 330-345.
- Blanco A., Stinnesbeck W., López-Oliva J.G., Frey E., Adatte T., González A.H. (2001). Vallecillo, Nuevo León: una nueva localidad fosilífera del Cretácico Tardío en el noreste de México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 18. N° 2. P 186-199.
- Borchert, H. (1980): Geology and Geochemistry of Manganese. En Varentsov, I. M., y Grasselly G.Y. (Eds), 2° Simposio Internacional sobre Geología y Geoquímica del Manganeso, Australia. UNESCO. Hungría, 45-60.
- Briceño S.V. (2007). Efecto de la naturaleza del solvente de lavado en la obtención de óxido de manganeso nanométrico. Scientia et Technica. 37. P 867-872.
- Broadbent G.C., Myers R.E., Wright J.V. (1998) Geology and origin of shale-hosted Zn-Pb-Ag mineralization at the Century deposit, northwest Queensland, Australia. Economic Geology. Vol. 93. P 1264-1294.
- Callister W. D. (2007). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverte. España.

- Calvert S.E., Pedersen T.F. (1993). Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*. Vol. 113. N° 1–2. P 67-88.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*. Vol 91. P 36-47
- Cámara de Diputados LXIII Legislatura. (2014), Dictamen a discusión: De la Comisión de Salud, con punto de acuerdo por el que se exhorta a los secretarios de Salud, de Educación Pública, y de Medio Ambiente y Recursos Naturales a atender a los afectados por la exposición prolongada y excesiva a manganeso en aire en el área de Molango, Hidalgo. *Gaceta Parlamentaria*, Numero 4006-V.
- Camprubí A. (2013). Tectonic and Metallogenetic of Mexico. *Society of Economic Geologists*. Vol. 17. P 201-243.
- Cantú (1971) La serie Huasteca (Jurásico Medio-Superior) del Centro-Este de México. *Instituto Mexicano del Petróleo*. Vol. 3. N° 2. P 17-40
- Cantú-Chapa, A. (1971). La serie Huasteca (Jurásico Medio-Superior) del Centro-Este de México: *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. Vol. 3. N°2. P 17-40
- Carles Melgarejo J., Draper I., Ayora Ibáñez C. (1992) Mineralizaciones SEDEX de manganeso en tramos basales de la serie carbonífera del Priorato - Sierra de Miramar (Cataluña). *Boletín geológico y minero*. Vol. 103. N° 3. P 136-142.
- Carretero León M.I., Pozo Rodriguez M. (2007). *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. Paraninfo. P 406.
- Carrillo M. M., Suter M. (1982). Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro, in *Libreto Guía de la Excursión Geológica a la Región de Zimapán: México*, D.F. Sociedad Geológica Mexicana. P 1-20.
- Cazañas Díaz X., Bravo Patterson F., Torres Zafra J.L., González Castellanos D., Lavandero Illera R. M., Ríos Araujo Y., Correa Mark A. (2013). Mapa metalogénico de la República de Cuba a escala 1:250000: base de datos de los depósitos. V *Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*.
- Cazañas X., Melgarejo J.C., Alfonso P., Escusa A., Cuba S. (1998) Un modelo de depósito vulcanogénico de manganeso del arco volcánico Paleógeno de Cuba: el ejemplo de la región Cristo-Ponupo-Los Chivos. *Acta Geológica Hispánica*. Vol. 33. N° 1-4. P 239-276.

- Civis J., Siervo F. J., Flores J. A. (1989). Nuevas tendencias de la micropaleontología. Departamento de Geología - Universidad de Salamanca. Raycar S.A. España. P 341-357.
- Clark K.F., Fitch D.C. (2009). Evolución de los depósitos metálicos en el tiempo y el espacio en México. Geología Económica de México. 2° edición. P62-133
- Comisión Chilena del Cobre. (2014). Mercado Internacional del hierro y el acero. Dirección de Estudios y Políticas Públicas. Gobierno de Chile.
- Consejo de Recursos Minerales. (1992). Monografía Geológico- Minera del estado de Hidalgo.
- Cooke D.R., Bull S.W., Large R.R., Mcgoldrick P.J. (2000). The Importance of Oxidized Brines for the Formation of Australian Proterozoic Stratiform Sediment-Hosted Pb-Zn (Sedex) Deposits. Bulletin of the Society of Economic Geologists. Vol. 95. N° 1. P 1-18.
- Corbella M., Cardellach E., Ayora C. (2007). Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Tomo 59. N° 1. P 83-99.
- Cseh-Németh J. J., Konda G., Grasselly Gy. Szabó Z. (1980). Sedimentary manganese deposits of Hungary. Geology and Geochemistry of Manganese. Vol. 2. P 199-221
- De Lange G. J. (1986) Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbidic sediments in the Nares Abyssal Plain (western North Atlantic): Consequences for the composition of sediment and interstitial water. Geochim. Cosmochim. Acta 50. P 2543-2561.
- Degens E., Ross D.A. (1969) Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea: New York. Springer-Verlag. P 600.
- Del Rio-Salas R. Ochoa-Landín L., Eastoe C. J., Ruiz J., Meza-Figueroa D., Valencia-Moreno M., Zúñiga-Hernández H., Zúñiga-Hernández L., Moreno-Rodriguez V., Mendivil- Quijada H. (2013). Genesis of manganese oxide mineralization in the Boleo and Concepción Peninsula, Baja California Sur: constraints from Pb-Sr isotopes and REE geochemistry. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 30. N° 3. P 482-400.
- Díaz de Mera Morales Y. (1997). Obtención y estudio estructural de óxidos de manganeso con diferentes contenidos de cationes monovalentes. Tesis profesional para doctorado. Universidad de Castilla – La Mancha. P 293.

- Diehl S., Hofstra A., Koenig A., Lufkin J., Emsbo P., Vikre P. (2005) Paleozoic tectonics, brine migration, and formation of hydrothermal zebra dolomite, SEDEX and MVT deposits along the carbonate platform in the great basin. *Geological Society of America*. Vol. 37. N° 7. P 379.
- Dolores Reyes G. (2014). Caracterización mineralógica de las alteraciones hidrotermales en el yacimiento de oro La India, Sonora, México Tesis profesional para licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. P 134.
- Dumoulin J. A., Harris A. G. (1995). Depositional framework and regional correlation of pre-Carboniferous metacarbonate rocks of the Snowden Mountain area, central Brooks Range, northern Alaska, U.S. Geol. Surv. P 66.
- Eguia Romero G. (1979). Estudio geológico-económico del proyecto Naopa del distrito manganesífero de Molango, Hidalgo. Tesis profesional para licenciatura. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. P 227.
- Eguiluz de Antuñano S., Aranda García M., Marrett R. (2000). Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Vol 53. P 1-26.
- Emelyano E. M. (2011). Ferromanganese ore process in the Baltic Sea. *Lithology and Mineral Resources*. Vol. 46. N° 3. P 199.
- Erben H.K., (1956). El Jurásico Medio y el Calloviano de México: en XX Congreso Geológico Internacional, México, D.F. Monografía. P 140.
- Flügel, E. (2010). *Microfacies Analysis of Limestones: Analysis, Interpretation y Application*. 2° edición. Springer Verlag. NY, USA. P 633.
- Franklin J.M., Lyndon J. W., Sangter D.F. (1981). Volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Economic Geology*. Vol. 7. P 485-627.
- Frazier W.J., Schwimmer D. R. (1987). *Regional Stratigraphy of North America*. Plenum Press-New York and London. P 689.
- Giggenbach, W.F. (1997). The Origin and Evolution of Fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Tercera Edición, Hubert L. Barnes (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication. P 737-796.
- Goodfellow W.D. (2004). *Gology, Genesis and Exploration of SEDEX Deposits*, with emphasis on the Selwyn Basin. Chapter 2. Geological Survey of Canada. Narosa Publishing House. Canada. P 24-99.
- Guoliang M., Beaudoin G., Sijing Q. L. (2004). Geology and geochemistry of the Changba SEDEX Pb-Zn deposit, Qinling orogenic belt, China. *Mineralium Deposita*. Vol 39. N°3. P 380-395.

- Hammerbeck E.C.I., Taljaardt J.J. Coetzee (Editor). (1976). Mineral Resources of the Republic of South Africa. Geological Society of South Africa. Quinta edición. Manual 7. P 167-181.
- Hermoso de la Torre., Martínez Pérez. (1972). Medición detallada de formaciones del Jurásico superior en el frente de la Sierra Madre Oriental. Segundo simposio sobre la estratigrafía y nomenclatura del Jurásico Superior de la Cuenca Tampico-Misantla. Boletín de la asociación mexicana de geólogos petroleros. Vol. 24. N° 1-3. P 45-64.
- Hernández de la Fuente R. (1997). Procesos diagenéticos en la Formación San Andrés en afloramientos al norte de Teziutlán, Pue. Libro de Resúmenes del Evento Estratigrafía, Sedimentología, Diagénesis y Petrofísica de las Rocas del Jurásico Superior, en Tampico, Tamaulipas del 3-5 noviembre. P 46-50.
- Hitzman, M., Reynolds N. A., Sangster D. F., Allen C. R., Carman C. E. (2003). Classification, Genesis, and Exploration Guides for Nonsulfide Zinc Deposits. Econ.Geol. 98. P 685-714.
- Huckriede, H. and Meischner, D. (1996). Origin and environment of manganese-rich sediments within blackshale basins, Geochim. Cosmochim.
- Huerta-Diaz M.G., Morse J.W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 56. P 2681– 2702.
- Imlay, R. W., Cepeda D. L. C. E. , Álvarez, M. and Díaz , G. T. (1948). Stratigraphic Relations of Certain Jurassic Formations in Eastern México, American Association of Petroleum Geologist Bulletin. Vol. 2. N 9. P 1750-1761
- Ipohorski M., Bozzano P. B. (2011). Una mirada al microscopio electrónico de barrido. Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable. P 51-52.
- Ireland T., Bull S. W., Large R. (2004). Mass flow sedimentology within the HYC Zn–Pb–Ag deposit, Northern Territory, Australia: evidence for syn-sedimentary ore genesis. Mineralium Deposita. Vol. 39. N° 2. P 143-158.
- Jefferies R., Milton, P. (1965). The mode of life of two Jurassic species of “Posidonia” (Bivalvia). Palaeontology. Vol. 8. P 156–185.
- Johnson C. A. (2009). Carbon- and nitrogen isotope stratigraphy of phosphorite- and sedex-related rocks of the Carboniferous-Permian Lisburne Group, Northern Alaska. Portland GSA Annual Meeting. N° 26-15.
- Kaeding L., Brockamp O. C., Harder H. (1983). Submarin – hydrothermale Entstehung der sedimentären Mangan-Lagerstätte Urkut/Ungarn. Chem.Geol. Vol. 40. P 251-268.

- Kelley K. D., Leach D. L., Johnson C. A., Clark J. L., Fayek M., Slack J. F., Anderson V. M., Ayuso R. A., Ridley W. I. (2004). Textural, Compositional, and Sulfur Isotope Variations of Sulfide Minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag Deposits, Brooks Range, Alaska: Implications for Ore Formation. *Economic Geology*. Vol. 99. N° 7. P 1509-1532.
- Kelley K. D., Taylor C. D., Cieutat B. (1995). Silver-Lead-Zinc Mineral Occurrences in Howard Pass Quadrangle, Brooks Range, Alaska. *Geologic Studies in Alaska by U.S. Geological Survey*. P 243-268.
- Klein C., Beukes N. J. (1993). Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan Iron-Formation in Canada. *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologist*. Vol. 71. P 453-487.
- Kuhry B., De Clercq S.W.G., Dekker L. (1976). Undications of current action in late Jurassic limestones, radiolarian limestones, saccocoma limestones and associated rocks from the subbetic of SE Spain. *Sedimentary Geology*. Vol. 15. N°3. P 235-258.
- Laznicka, P. (2010). *Giant Metallic Deposits, Future Sources of Industrial Metals*. 2° edición. Springer. Australia. P 948.
- Leach D., Marsh E., Bradley D., Gardoll S., Huston D. (2005). The distribution of SEDEX Pb-Zn deposits through Earth history. Capítulo 2-18. P 146-148.
- Llambias E. J. (1964). Kutnahorita magnesiana de alto de la blenda. Pabellón negro (Provincia de Catamarca). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. Vol. 19. N° 4. P 201-2013.
- Love L. G. (1957) Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite. *Q. J. Geol. Soc. Lond.* Vol. 11. P 429-440.
- Lydon, J. W. (1984). Some observations on the mineralogical and chemical zonation patterns of volcanogenic massive sulphide deposits of Cyprus. *Geological Survey of Canada*. Paper 84-1A. P 611-616.
- Lydon, J.W. (1988) Ore deposit models: Volcanogenic massive sulphide deposits. Part 2: Genetic models. *Geoscience Canada*. Vol. 15. P 43-65.
- Manheim F.T. (1982). Geochemistry of Manganese Carbonates in the Baltic Sea, *Stockholm Contr. Geology*. Vol. 36. P 145-159.
- Martínez-Yáñez M., Núñez-Useche F., Martínez R. L., Gardner R. D. (2017). Paleoenvironmental conditions across the Jurassic-Cretaceous boundary in central-eastern Mexico. *Journal of South American Earth Sciences*. doi: 10.1016/j.jsames.2017.05.007.

- Maynard, J. B. (2012). *Geochemistry of sedimentary ore deposits*. Springer Science & Business Media. USA.
- Melgarejo J.C., Ayora C. (1992). Mineralizaciones SEDEX de manganeso en tramos basales de la serie carbonífera del Priorato-Sierra de Miramar (Cataluña). *Bol. Geol. Min.* 103, 3. P 544-550.
- Melgarejo J.C., Proenza J.A., Galí S., Llovet X. (2013). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Vol. 63. N° 1. P 1-23.
- Minera Autlán S.A de C.V. (2006). Cobertura de Seguimiento: Permanece en el mercado como una buena oportunidad para invertir. P 20.
- Molina E (editor). (2004). *Micropaleontología*. Segunda edición. Colección de textos docentes. Zaragoza. P 399- 418.
- Moreno Ruiz D.I. (1969). Nodulación de manganeso en el Estado de Hidalgo. Convención de internacional de minería por la Asociación De Ingenieros De Minas Metalurgistas y Geólogos De Mexico, A.C. Vol 8.
- Mucci, A. (1988). Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52, N° 7, P 1859-1868.
- Mulligan, R. (1975). *Geology of Canadian tin occurrences*: Geological Survey of Canada Economic Geology Report. Vol. 28. P 155.
- Nicholson, K. (1992). Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. *Economic Geology*, Vol. 87. N° 5. P 1253-1264. (ordenar por orden alfabético)
- Ochoa-Camarillo H.R. (1998). Contribución al conocimiento de la bioestratigrafía, paleoecología y tectónica del Jurásico (Anticlinorio de Huayacocotla) en la región de Molango, Hidalgo, México. *Revista Mexicana De Ciencias Geológicas*. Vol. 15. P 57-63.
- Okita, P.M. (1992). Manganese Carbonate Mineralization in the Molango District, Mexico. *Econ. Geol.* Vol. 87. P 1345-1364.
- Olivares Cruz M., Cabrera Ramírez M. A., Rosales Hoz L., Carranza Edwards A. (2010) Nódulos polimetálicos. Universidad Nacional Autónoma de México. P 31-46.

- Ortega-Gutiérrez, F., Lawlor, P.J., Cameron, K. L., Ochoa-Camarillo, H. (1997). New studies of the Grenvillean Huiznopala Gneiss. Molango area State of Hidalgo, Mexico- preliminary results 1997: Memoria de excursiones geológicas. P 19-25.
- Ortega-Gutiérrez, F., Schulze, C., Solari, L., Cameron, K. Keppie, J.D., López, R., Dostal, J. (2001). Massif Anorthosite of Oaxquia and its role in tectonic evolution and Correlation of the Mexican Grenville: GSA annual meeting. P 5-8.
- Ortega-Osorio A., Paez-Osuna F. (1989). Composición geoquímica y mineralógica de los depósitos hidrotermales de la dorsal del pacifico mexicano (21°N) y la cuenca de Guaymas. Instituto de Geofísica. Vol. 28. N°4. P 737-762.
- Park C.F. (1942). Manganese deposits of Cuba. U.S. Geol. Surv. Bull. 935-B. P 75-97.
- Pearce, C. R., Coe, A. L., & Cohen, A. S. (2010). Seawater redox variations during the deposition of the Kimmeridge Clay Formation, United Kingdom (Upper Jurassic): Evidence from molybdenum isotopes and trace metal ratios. *Paleoceanography*, Vol 25. N° 4. P 325–438.
- Pedrazini C., Basáñez-Loyola M.A. (1978) Sedimentación del Jurásico Medio-Superior en el Anticlinorio de Huayacocotla-Cuenca de Chicontepec, estados de Hidalgo y Veracruz, México. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. Vol. 10. N° 3. P 6-24
- Perez-Tello L. N. (2009). Geología del distrito manganesífero de Molango. . *Geología Económica de México*. 2° edición. P 660-666.
- Pérez-Vázquez R.G., Melgarejo J.C. (1998) El yacimiento Matahambre (Pinar del Río, Cuba): estructura y mineralogía. *Acta Geológica Hispánica*. Vol. 33. N° 1-4, P 133-152.
- Pérez-Vázquez R.G., Melgarejo J.C. (1998) El yacimiento Matahambre (Pinar del Río, Cuba). *Acta Geologica Hispanica*. Vol. 33. N° 1-4. P 133-152.
- Plimer, I. R., 1978. Proximal and distal stratabound ore deposits. *Mineralium Deposita*. Vol. 13. P 345-353.
- Polgari M. (1993). Manganese geochemistry – reflected by black shale formation and diagenetic processes. Model of formation of the carbonatic manganese ore of Úrkúrt. P 211.
- Reolid M. (2011). Palaeoenvironmental contexts for microbial communities from Fe-Mn crusts of Middle-Upper Jurassic hardgrounds. *Rev. Esp. Pal.* Vol. 26. P 135 -160.
- Reyes, E., 1964, El Jurásico Superior del Área de Tamán, San Luís Potosí: México, D. F., Petróleos Mexicanos, Informe Geológico 508. P 36.

- Robb L. (2005). Introduction to ore-forming processes. Blackwell Publishing. USA, UK, Australia. P 373.
- Rodríguez-Díaz, A.A. (2005). Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales. Boletín de Mineralogía. Vol. 16. P 33-43.
- Rodríguez-Díaz, A.A. (2009). Metalogenia del Área Mineralizada en Manganeso de Bahía Concepción, Baja California Sur". Tesis profesional para maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. P 208.
- Santa María Díaz A., Monreal R. (2005). La Formación Los Picachos en la Sierra de Los Chinos, Sonora, México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Vol 60. N° 1. P 111-120.
- Santander de la Rosa J. Y. (2016). Caracterización Mineralógica y Geoquímica del Yacimiento Manganesífero del Tajo Naopa, Distrito Minero Molango, Hidalgo (México). Tesis profesional para licenciatura. Universidad Autónoma de Pachuca. P 133.
- Sawkins F.J. (1990). Integrated tectonic-genetic model for volcanic-hosted massive sulphide deposits. Geology. Vol. 18. P 1061-1064.
- Sayles F. L. (1985) CaCO₃ solubility in marine sediments: Evidence for equilibrium and non-equilibrium behavior. Geochim. Cosmochim. Acta 49. P 877-888.
- Schneiderhohn H. (1923) Chalkographische untersuchung des Mansfelder Kupferscheifers. N. Jb. Miner. Geol. Palaont. Vol. 47. P 1–38.
- Scholle P. A., Ulmer-Scholle D. S. (2003). A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity, Diagenesis. The American Association of Petroleum Geologists. P 474.
- Servicio Geológico Mexicano. (2014). Panorama Minero del Estado de Hidalgo.
- Shanks W.C. Pat, Thurston Roland, ed. (2012). Volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations. P 345.
- Shirozo, H. (1974). Clay minerals in altered wall rocks of the Kuruko-type deposits. Society of Mining Geologists Japan. N° 6. P 303-311.
- Sholkovitz E.R., Shaw T. J., Schneider D.I. (1992). The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 58. P 3389-3402.

- Slack J.F., Causey J.D., Eppinger R.G., Gray J.E., Johnson C.A., Lund K.I., Schulz K.J. (2010–1212). Co-Cu-Au Deposits in Metasedimentary Rocks-A Preliminary Report. U.S. Geological Survey Open-File Report. P 13.
- Slack, J. F., Selby, D., & Dumoulin, J. A. (2015). Hydrothermal, biogenic, and seawater components in metalliferous black shales of the Brooks Range, Alaska: synsedimentary metal enrichment in a carbonate ramp setting. *Economic Geology*, 110(3), 653-675.
- Spalletti L.A. (2006-2009) Cátedra de Sedimentología. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de la Plata.
- Szabó Z., Grasselly Gy. (1980). Genesis of manganese oxide ore in the Urkút basin, Hungary. *Geology and Geochemistry of Manganese*. Vol. 2. P 223-236.
- Tarango G. (2013). Excursión geológica, Sierra Madre Oriental. Instituto Politécnico Nacional, Escuela superior de ingeniería y arquitectura. P 13.
- Tavera Amezcua E. Alexandri R. R. (1962-1964). Los yacimientos de manganeso en el área de Molango. Convención de internacional de minería por la Asociación De Ingenieros De Minas Metalurgistas y Geólogos De Mexico, A.C. Vol. 5.
- Torró A.P, Mesa L., Parcerisa C., Mata-Perelló D., González-Partida J.M., Canet E., Garcia-Vallès C. (2011). Mineralogical characterization of the Tizapa ore deposit, Mexico, en Barra. SGA Biennial Meeting. Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile. Vol. 2. P 781-783.
- U.S. Geological Survey. (2012). Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model. Editado por Shanks P. y Thurston R.
- Urabe T., Scott S. D., Hattori K. (1983). A comparison of footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulphide deposits, en Ohmoto, H. and Skinner, B., eds., *The Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulphide Deposits*. *Economic Geology*. Monografía 5. P 345-364.
- Usui A., Bau M., Yamazaki T. (1997). Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation?. *Mar. Geol.* Vol. 41. P 269 – 285.
- Varela R. (2014). Manual de Geología. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo. Universidad Nacional de Tucumán.

- Varenstov I.M., Grasselly Gy., Szabó Z. (1988). Ore-formation in the Early Jurassic basin of Central Europe. Aspects of mineralogy, geochemistry, and genesis of the Urkút manganese deposit, Hungary. Vol. 48. P 257-304.
- Vassallo L. F. (2008). Yacimientos minerales metálicos. Cuarta edición. Centro de Geociencias, UNAM. Querétaro, México. P 138.
- Whitehead R.E.S., Davies J.F., Goodfellow W. D. (1992). Litho-geochemical patterns related to sedex mineralization, Sudbury Basin, Canada. Chemical Geology. Vol. 98. P 87-101.
- Zarasvandi A., Sameti M., Sadeghi M., Rastmanesh F., Pourkaseb H. (2014) The Gol-e-Zard Zn-Pb Deposit, Lorestan Province, Iran: a Metamorphosed SEDEX Deposit. Revista de la Sociedad Geológica de China. Vol. 8. P 142-153.

Referencias electrónicas:

- Autlán (2015). Disponible en: <http://www.autlan.com.mx/autlan/perfil/>
- Compañía Minera Autlán, S.A.B. de C.V. Resultados del Cuarto Trimestre 2015 y Acumulado 2015. Disponible en: <http://www.autlan.com.mx/download/informes/informes2015/AutlanB%204Q%202015.pdf>
- El agua de mar (2014). ¿De qué está compuesta el agua de mar? Disponible en: <https://elaguademar.wordpress.com/tag/elementos-quimicos/>
- Elementos (2011). Manganeso. Disponible en: <http://elementos.org.es/manganeso>
- Hernández, S., Gómez Solórzano L., Pérez L. (2011). Difracción de rayos X. Disponible en: <http://es.slideshare.net/maoxro/difraccion-rayos-x>
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Carta Geológica-Minera Molango F14-D51, Hgo., Esc. 1:50,000. (200). Disponible en: http://portal.sgm.gob.mx/cartas_geoquim/metadatos/geol50/Molango%20F14-D51_Geol.html
- INN, Investing News Network (2017). 10 Top Manganese-producing countries. Disponible en: <http://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/manganese-investing/op-manganese-producing-countries-south-africa-china-australia/>
- Lenntech (2007). Propiedades químicas del Manganeso - Efectos del Manganeso sobre la salud - Efectos ambientales del Manganeso. Disponible en: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/mn.htm>

- Metallurgist: A practical guide to mineral processing engineering. (2012-2017). Disponible en: <https://www.911metallurgist.com/blog/difference-between-sedex-vs-vms-deposits>
- Minería sustentable. (2016). Revista y Portal sobre noticias mineras y sustentabilidad en el sector minero. Disponible en: <http://mineriasustentable.com.mx/descubren-deposito-de-nodulos-de-manganeso-incluidos-en-los-metales-raros/>
- Servicio Geológico Mexicano. (2007). Formación Chipoco: Jurásico Tradío, Kimmeridiano – Tithoniano. Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Chipoco.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano (2006). Formación Huizachal, Triásico Superior (Nórico)-Jurásico Inferior (Hettangiano). Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Huizachal.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano (2007b). Formación Tepexic, Jurásico Medio, Batoniano tardío-Calloviano medio. Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Tepexic.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano (2015). Producción de manganeso en México. Disponible en: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/manganeso.html>
- Servicio Geológico Mexicano. (2007a). Formación Cahuassas, Jurásico Medio, Aaleniano-Bathoniano. Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Cahuassas.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano. (2012). Formación Huayacocotla: Pachuca, Hidalgo, México, Ficha técnica, 3 pp. Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Huayacocotla.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano. (2013). Formación Chipoco: Pachuca, Hidalgo, México, Ficha técnica, 3 pp. Disponible en: <http://mapserver.sgm.gob.mx/lexico/Chipoco.pdf>
- Servicio Geológico Mexicano. (2013). Formación Guacamaya: Pachuca, Hidalgo, México, Ficha técnica, 3 pp. Disponible en: https://www.academia.edu/7953195/2013_Formaci%C3%B3n_Guacamaya_Pachuca_Hidalgo_M%C3%A9xico_Servicio_Geol%C3%B3gico_Mexicano_Ficha_t%C3%A9cnica_3_pp
- Universidad de Chile (Sin fecha). Depósitos sedimentarios autóctonos. Centro de computación. Disponible en: <http://www.cec.uchile.cl/~vmaksaev/Dep%F3sites%20autoctonos%20BIF.pdf>
- Universidad de Chile (Sin fecha). VMS. Centro de computación. Disponible: <http://www.cec.uchile.cl/~vmaksaev/SULFUROS%20MASIVOS%20VOLCANOGENICOS.pdf>