

## VII. ESPECTROMETRIA DE REFLECTANCIA

### VII.1. Antecedentes históricos

La espectrometría de reflectancia es una técnica analítica utilizada desde principios del siglo XX por químicos y mineralogistas para la identificación de ciertos compuestos y minerales. Los primeros datos de espectros en la zona del SWIR (Short Wave Infra Red) fueron publicados entre 1905 y 1910 por W. W. Coblents del U.S. Bureau of Standards. A mediados de 1940 se desarrollaron los primeros espectrómetros comerciales y fue hasta 1962 cuando Lyon y Moenke, publicaron las primeras compilaciones con los espectros de algunos minerales. Farmer (1974) editó un libro bastante completo con aspectos teóricos y prácticos; Marel y Beutelspacher (1976) publicaron los análisis espectrales de minerales típicos encontrados en suelos, incluyendo una gran cantidad de hidróxidos, filosilicatos, carbonatos y sulfatos. A partir de 1970 se comenzó a formar una base de datos con imágenes espectrales, desde entonces se inició un avance notable en el conocimiento y las aplicaciones prácticas de los métodos espectrométricos (SWIR), Hunt, G.R., Salisbury, J.W., y Lenhoff, C.J. (1971<sup>a</sup>); Kodama, H., (1985); Clark, R.N., King, T., Klefwa, M., Swayze, G.A. y Vergo, N., (1990); Hauff, P.L. (1993); Grove, C.I., Hook, S., y Paylor, E.D., (1992).

Hoy día, es posible encontrar espectrómetros de campo tales como: GER-IRIS de Geophysical Environmental Research Inc, ASD-FieldSpec de Analytical Spectral Devises, PIMA y TerraSpec® de Integrated Spectronics. Tanto ASD, como GER utilizan una fuente de iluminación solar, mientras que los espectrómetros PIMA y

TerrasSpec disponen de una fuente de luz interna que incide sobre la muestra, esto les permite obtener datos de excelente calidad estando en campo o en cualquier lugar. No obstante, los primeros trabajos de campo publicados se basaron en información obtenida con un espectrómetro GER-IRIS, Marsh, S.E. y Mckeon, J.B., (1983).

No es común encontrar información teórica o ejemplos prácticos, referentes a los métodos de espectrometría infrarroja, pero esta interesante y eficaz técnica para detección y análisis de ciertos compuestos y grupos minerales, está tomando un lugar privilegiado en temas de investigación y exploración de recursos minerales, así como también en múltiples disciplinas de la química orgánica y medio ambiente entre otras.

## **VII.2. Fundamentos teóricos**

Se trata de una técnica basada en el estudio del comportamiento de las ondas del campo electromagnético que son emitidas, absorbidas, reflectadas o refractadas por un cuerpo sólido, líquido o gas. Cabe mencionar que este espacio no sería suficiente para explicar a fondo los fundamentos teóricos de los métodos espectrométricos; de modo que, en este capítulo sólo se tratarán los aspectos más generales del tema.

Todo cuerpo que sea sometido a efectos de radiación, como un haz de luz, experimenta un fenómeno de reflexión y absorción de energía como se muestra en la

figura 9, la cual, se manifiesta en forma de ondas electromagnéticas que pueden ser medidas y analizadas en función de su amplitud y longitud, principalmente.

El **Espectro electromagnético** en la figura 10, muestra en forma gráfica las zonas de energía, separadas por tipo y longitud de onda. Algunas de estas zonas son: Rayos gama ( $10^{-4}\text{m} - 10^{-10}\text{m}$ ), Rayos X ( $10^{-12}\text{m} - 10^{-8}\text{m}$ ), Rayos UV ( $10^{-8}\text{m} - 10^{-7}\text{m}$ ), la zona de luz visible ( $350\mu\text{nm} - 740\mu\text{nm}$ ), Infra rojo ( $0.74\mu\text{nm} - 1000\mu\text{m}$ ), también, el umbral de las micro-ondas, ondas de radio FM y AM etc., Ostrooumov M, (2006).

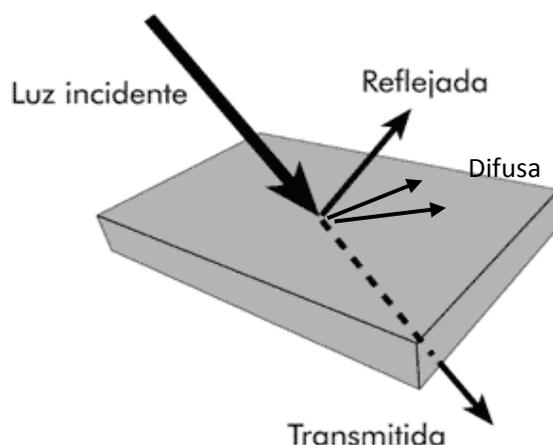


Figura 9.- Muestra el comportamiento de un haz de luz al incidir sobre un cuerpo dado, una parte es reflejada, otra se propaga por el medio en forma difusa o transmitida. Los métodos espectrométricos (SWIR) miden las propiedades de aquella que ha sido reflejada.

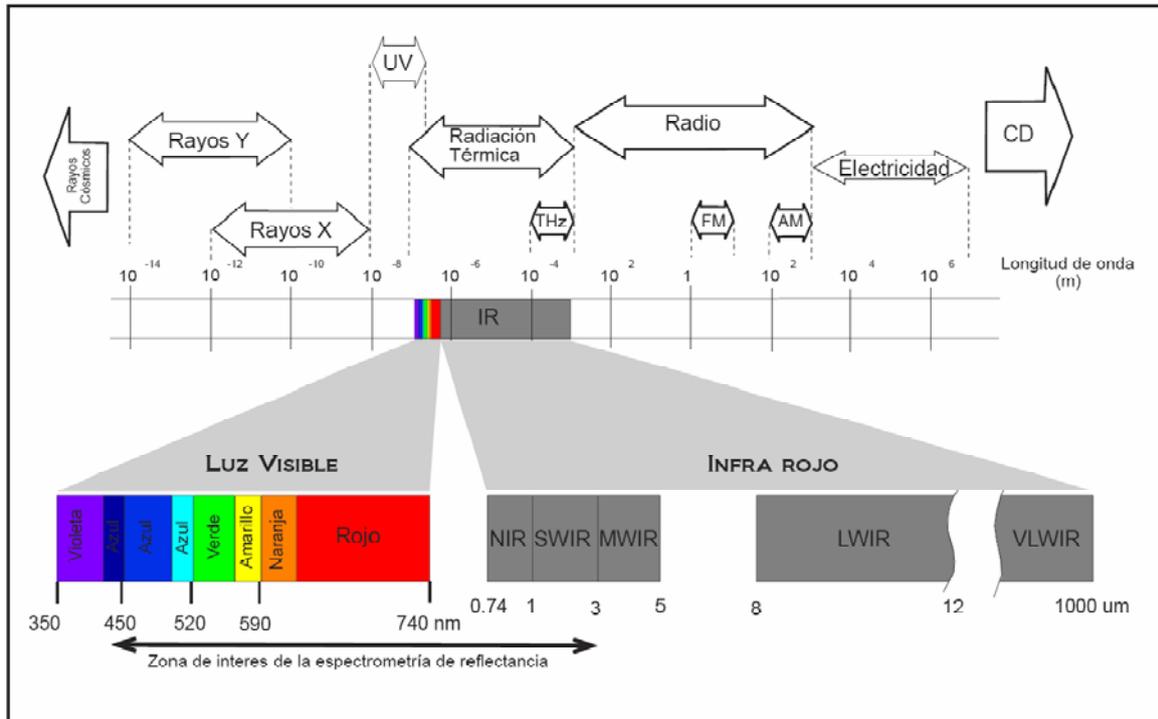


Figura 10.- Muestra las zonas más importantes del espectro electromagnético, ampliando las de la luz visible e infrarrojo (IR). El campo de detección para los espectrómetros actuales es de 400 – 2500 nm abarcando gran parte de la zona de la luz visible, Cercana al infrarrojo (NIR) e infrarrojo de onda corta (SWIR).

Tanto la absorción y reflexión de energía de una molécula, son controladas por características químicas y físicas de la misma, es decir, su composición, distribución de átomos en la estructura cristalina, propiedades de los átomos en la estructura dada (composición electrónica) y propiedades físicas. Por lo tanto, cada molécula diferente, posee un espectro de absorción y emisión de energía específico Ostrooumov, M. (2006).

Existen diferentes tipos de espectrómetros capaces de medir variaciones espectrales a diferentes rangos de longitud de onda. En este trabajo, trataremos

aquellos capaces de detectar variaciones del campo electromagnético entre (1300 – 2500 nanómetros) que se encuentran en la zona del SWIR, figura 10.

Repetidas veces se ha mencionado el término *espectro*, y no es más que una gráfica continua con cambios de pendiente en dos dimensiones, donde los valores en el eje horizontal corresponden a la longitud de onda, que puede ser expresada en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) o nanómetros (nm), y los valores del eje vertical al porcentaje de reflectancia respecto a la referencia de reflectancia del Halón ( $\text{CBrClF}_2$ ) principalmente.

Las características que deben ser consideradas en cualquier espectro, para la identificación de compuestos son las siguientes: **Rasgos de absorción**, estos cambian de forma, profundidad respecto al eje vertical, y posición respecto al eje horizontal (longitud de onda) que nos indica, zonas de energía generada por la vibración de ciertas moléculas y radicales: OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{CO}_3$  y enlaces del catión OH como Al-OH, Mg-OH, Fe-OH, (Hunt 1971 y Goetz et al 1982), en la 110 se muestran las principales zonas de absorción y el enlace iónico que representan.

Los rasgos de absorción según su forma y profundidad, pueden ser: agudos, dobles y agudos, simple abierto, dobles y abiertos, en forma de hombro, múltiples, etc., como se muestra en la figura 12.

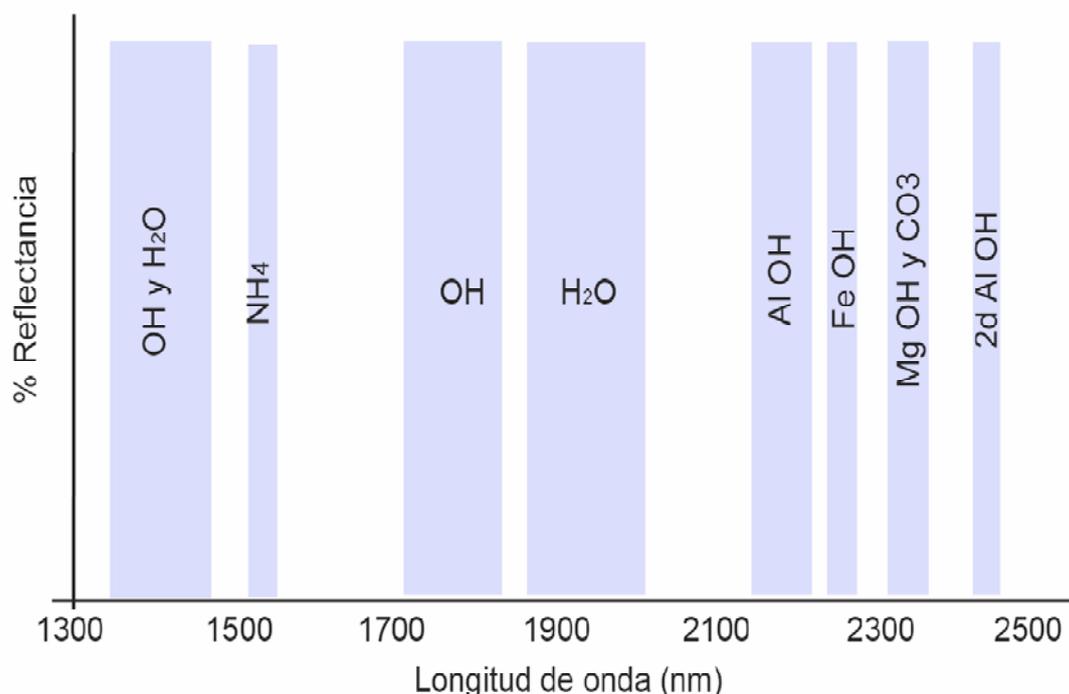


Figura 11.- El campo de detección de los espectrómetros PIMA, abarca de 1300 a 2500 nm donde se pueden identificar patrones espectrales relacionados con la presencia de moléculas y radicales como OH, H<sub>2</sub>O, AlOH, FeOH, MgOH y CO<sub>3</sub>. En esta figura se muestran las principales zonas de absorción y el enlace iónico que representan. (Modificado de Herrmann, et al., 2001)

A la forma general de la gráfica, se le conoce como: **Perímetro exterior, envolvente, continuum o Hull**, es importante porque ayuda a identificar variaciones químicas de un mismo compuesto, entre otras características que se tocarán posteriormente, figura 13.

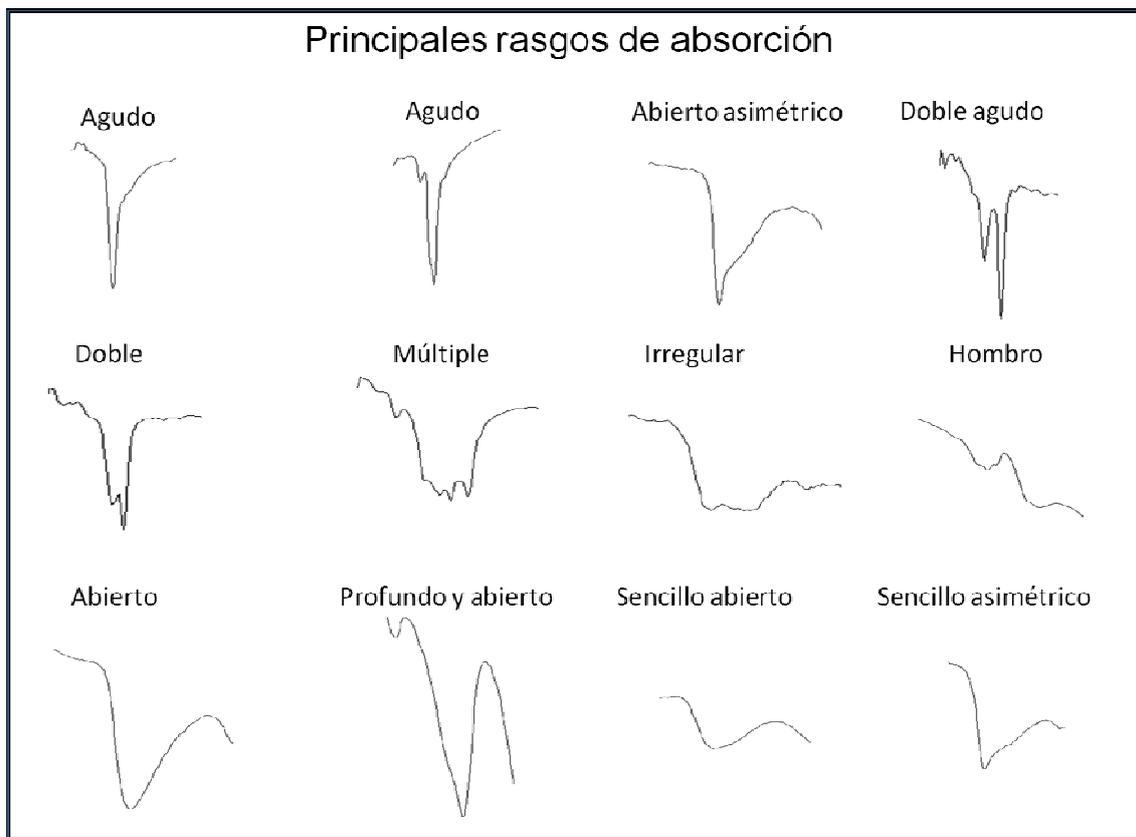


Figura 12.- Se muestran los principales rasgos de absorción que pueden observarse en un espectro electromagnético. La forma y profundidad de cada uno de ellos está en función de las características químicas de la molécula del mineral analizado.

En la figura 14 se muestran las principales características espectrales de algunos minerales de alteración, como dickita, caolinita, illita-smectita, pirofilita, jarosita, sericita, etc.

Con este método, es posible detectar variantes composicionales o sustitución de elementos en la molécula. Este fenómeno se observa como cambios significativos en la forma de los rasgos de absorción y desplazamientos respecto al eje horizontal ó longitud de onda. En la Figura 15 se observa como los rasgos del

mineral alunita varían ligeramente su posición respecto al eje x, esto nos indica cambios progresivos o sustitución del ion K por Na en la estructura cristalina del mineral. Del mismo modo se observan variaciones espectrales en muestras de clorita, cuya composición puede variar desde una clorita rica en Fe hasta Mg o combinaciones Mg – Fe.

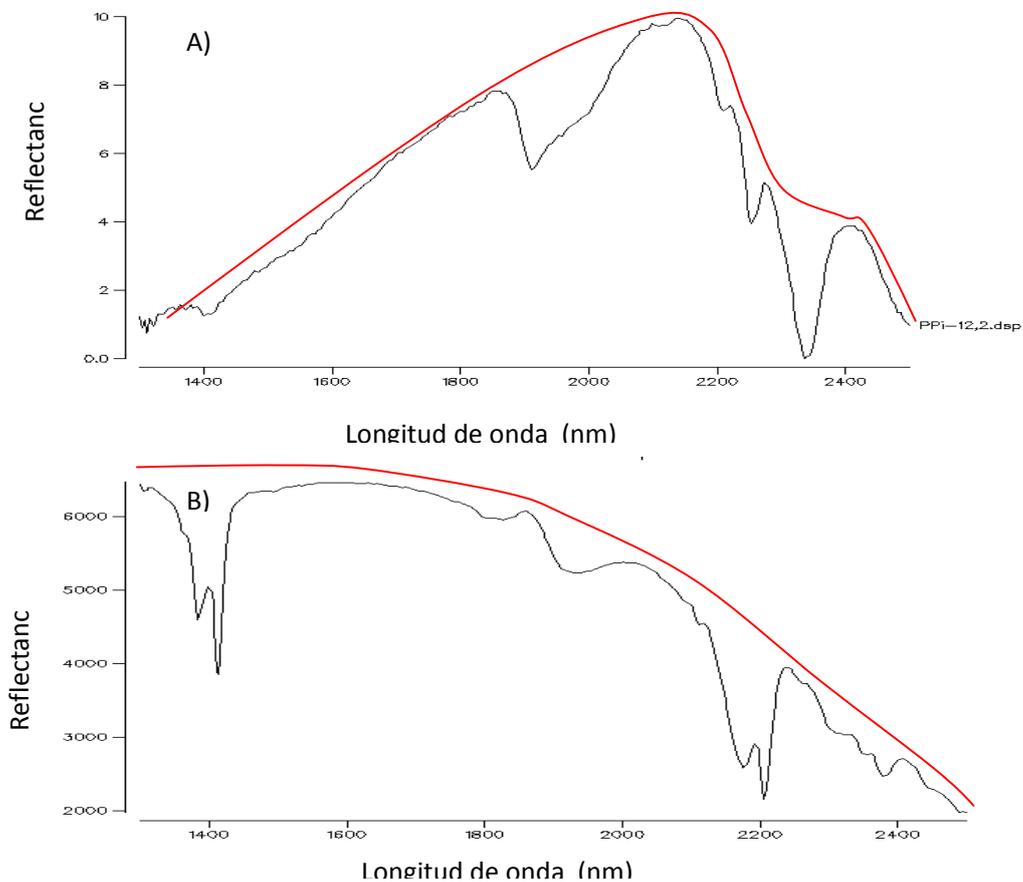


Figura 13.- El ejemplo muestra dos casos donde la línea de color rojo representa el perímetro exterior o HULL: A) donde la pendiente general de la gráfica “Envolvente” es positiva y fuerte, que nos indica la presencia del hierro en una muestra con biotita. B) El espectro típico del mineral dickita, que carece de Fe en su molécula y que da como resultado un envolvente con una pendiente negativa. Las muestras de espectros de biotita y dickita fueron tomadas de la base de datos de Spectral International Inc.

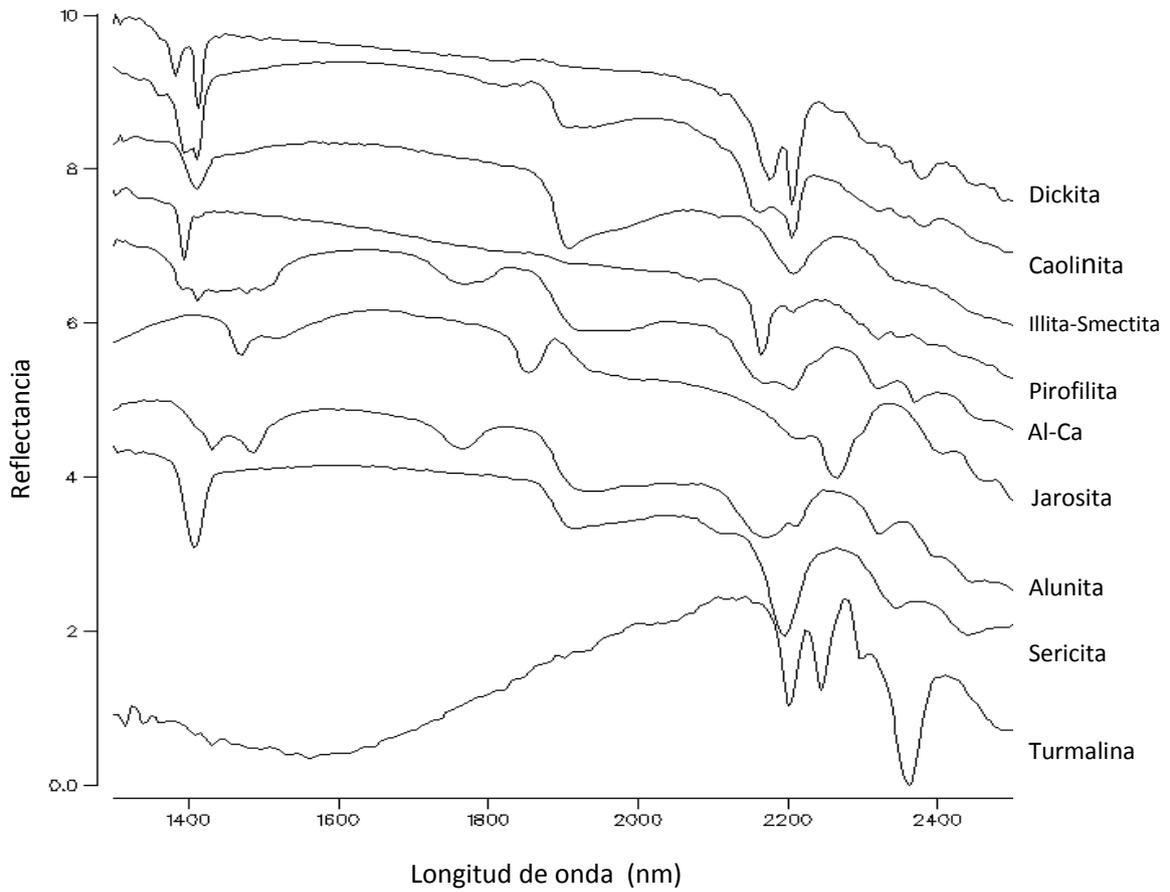


Figura 14.- Ejemplo de una serie de espectros que corresponden a minerales diferentes, observe las diferentes formas de los rasgos de absorción y su posición respecto al eje X (Longitud de onda nm), además de la forma general del envolvente. (Ejemplos tomados de la base de datos de SpecMin, SII)

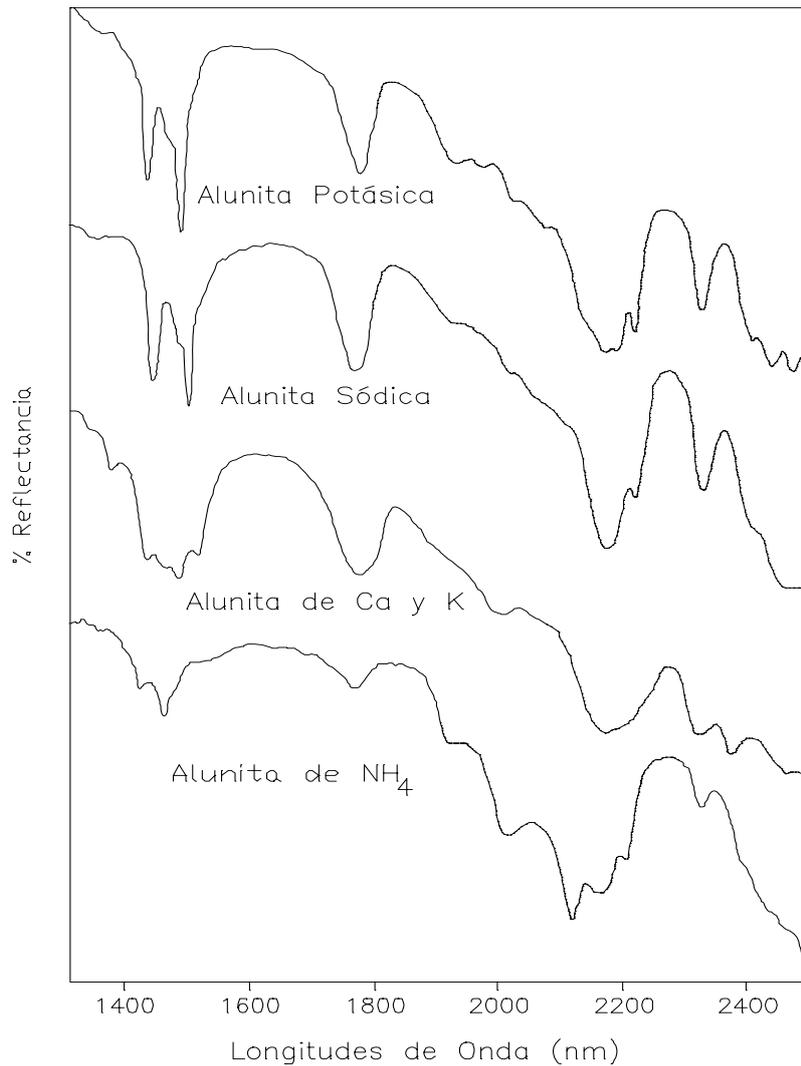


Figura 15.- A) Muestra las diferencias entre los rasgos de muestras de alunita rica en K, Na, Ca y NH. B) Ampliación para observar la variación de longitud de onda en una muestra de Alunita Ca-K. Los ejemplos fueron tomados de la base de datos de Spectral International Inc

Es de suma importancia, mencionar que las diferentes zonas de alteración en un yacimiento mineral, se definen precisamente, por las asociaciones mineralógicas, de modo que, es común encontrar en un mismo espectro la combinación de los

rasgos de absorción de dos o más minerales. La Tabla 1 contiene algunas asociaciones de minerales tipo de alteración y ambiente de formación, la Figura 16 es un ejemplo de asociación dickita-alunita.

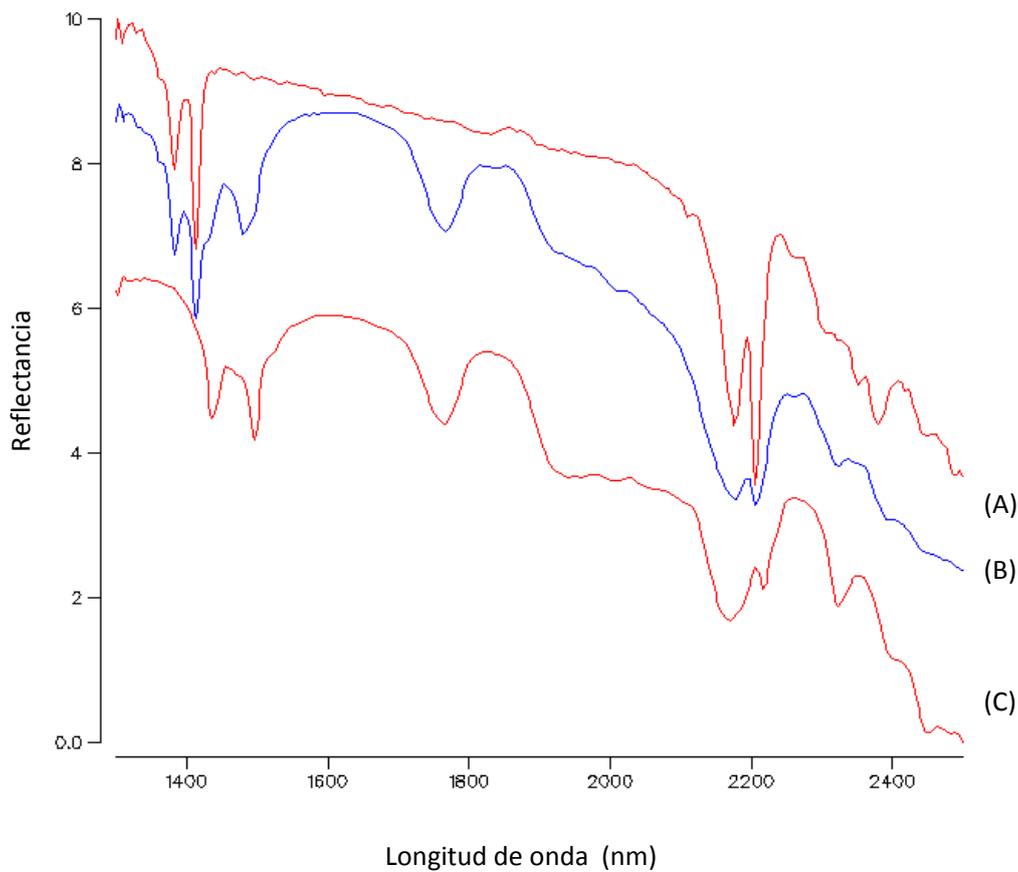


Figura 16.- El espectro (B) en azul corresponde a la asociación alunita-dickita, en rojo dos espectros de referencia (A) dickita 100% y (C) alunita 100%. Observe como tanto los rasgos de alunita y dickita se encuentran bien definidos y combinados en la muestra (B).

<b>Ambiente de Formación</b>	<b>Tipo de Alteración</b>	<b>Asociación Mineral</b>
	Potásica	Biotita(flogopita), actinolita, sericita, clorita, epidota, muscovita, anhidrita
<b>Relacionadas a intrusivos</b>	Fílica, Sericítica	Actinolita, clinopiroxeno (diópsido) clorita, anhidrita
	Argílica intermedia, sericita-clorita, argílica	Sericita, illita-smectita, clorita, caolinita, montmorillonita, calcita, epidota, dickita
	Argílica Avanzada	Pirofillita, sericita, diásporo, alunita, topacio, Turmalina, zunyta, dumortierita
	Greisen	Topacio, moscovita, turmalina
	Skarn	Clinopiroxeno, wollastonita, actinolita-tremolita, Vesuvianita, epidota, serpentinita-talco, calcita, clorita, Illita-Smectita, nontronita.
	Propilítica	Clorita, epidota, calcita, actinolita, sericita,
<b>Epitermales de alta sulfuración</b>	Argílica Avanzada	Alunita, dickita, caolinita, diásporo, pirofillita, zunyta
	Argílica intermedia	Caolinita, dickita, montmorillonita, illita, smectita
	Propilítica	Clorita, caolinita, epidota, sericita, arcillas
<b>Epitermales de baja sulfuración</b>	“Adularia”- Sericita, Sericítica, Argílica	Sericita, illita-smectita, caolinita, calcedonia, ópalo, Montmorillonita, calcita, dolomita
	Argílica Avanzada (Calentado por vapor)	Caolinita, alunita, cristobalita (ópalo, calcedonia), jarosita
	Propilítica-Zeolítica	Calcita, epidota, wairakita, clorita, illita-smectita, montmorillonita
<b>Mesotermal</b>	Carbonato	Calcita, ankerita, dolomita, muscovita, (rica en Cr-V), clorita
	Clorítica	Clorita, muscovita, actinolita
	Biotítica	Biotita, clorita
<b>Oro en sedimentos</b>	Argílica	Caolinita, dickita, illita
<b>Sulfuros masivos volcanogénicos (VMS)</b>	Sericítica	Sericita, clorita, cloritoide
	Clorítica	Clorita, sericita, biotita
	Carbonato	Dolomita, siderita, ankerita, aalcita, sericita, clorita

Tabla 1.- Contiene algunos ejemplos de zonas de alteración definidas por diferentes asociaciones minerales en distintos ambientes de formación. *La información de esta tabla se encuentra ampliamente detallada en: Tompson, A.J.B., y Tompson J.F.H., 1996*

### **VII.3. Consideraciones importantes para la recolección de datos y análisis de muestra.**

La espectrometría de reflectancia es una eficiente herramienta para la identificación de minerales en muestras individuales, sin embargo, el mayor provecho se obtiene de la recolección de datos en forma sistemática. Como en toda investigación o caso de estudio el manejo limpio y preciso de la información recabada es de suma importancia para obtener resultados útiles y confiables, de modo que toda la información referida al proceso de muestreo para el análisis debe ser clara y contener la mayor cantidad de información posible, por ejemplo: Numero de muestra, localización, tipo de muestra (muestra de mano, chips de barrenación, núcleo, pulpas, suelo etc.), y por supuesto una descripción detallada de las características geológicas como litología, alteración, estructuras, grado y tipo de oxidación, , mineralogía etc.

Al realizar el análisis de una muestra, es importante tomar en cuenta, los siguientes aspectos, ya que de ello depende, la buena o mala interpretación de los datos espectrales.

- *Humedad.*- El agua también posee características espectrales bien definidas que pueden enmascarar o disolver los rasgos diagnósticos de otros minerales; esto nos genera una mala lectura y por lo tanto una interpretación imprecisa de los minerales presentes en la muestra. Por supuesto que en este punto, se refiere a agua meteórica, ya que existen minerales que contienen agua en

su estructura molecular; es el caso de Smectitas y otros minerales hidratados, tema que se abordará más adelante.

- *Superficie irregular.*- Se refiere a muestras de superficie irregular, que pueden ser: rocas muy porosas, fracturadas, de grano grueso, etc. Es importante que la superficie que se analice sea lo más regular posible, “plana”, de lo contrario, se obtiene un espectro deformado. A este fenómeno se le conoce como *ruido*.
- *Color.*- El método se basa en medir las características de las ondas reflejadas por los minerales. En el caso de minerales de alta reflexión como sulfuros, las características del espectro se ven afectadas por *ruido*, en mayor o menor proporción dependiendo del contenido de estos minerales. Por otro lado, aquellos con un alto nivel de absorción, de color oscuro, por ejemplo turmalina, y también aquellos minerales translúcidos como calcita pura, yeso y otros, que más que reflejar, conducen la luz en su interior, generando un pobre desarrollo de rasgos de absorción.
- *Tipo de muestra.*- Los tipos de muestra y muestreo también pueden distorsionar o degradar los rasgos espectrales. Por ejemplo, se puede analizar muestras de mano, “chips”, polvos, etc. En estos casos, el tamaño de grano es importante ya que se ha mencionado que se requiere de una superficie lo mas plana posible para el análisis. Se ha observado que las muestras que han sido sometidas a pulverización, pueden presentar variaciones mínimas en sus rasgos espectrales ya que durante el proceso se puede generar algo de calor que alterara la estructura cristalina de ciertos minerales.

- *Otros.*- Contaminantes externos como grasa, aceites, tintas, materia orgánica, etc., provocan alteraciones importantes en los rasgos espectrales de la muestra.
- Para el análisis de rocas con el espectrómetro solo se requiere de muestras de mano con superficie fresca y lo más plana posible y que estén libres de contaminantes, la muestra se coloca sobre el orificio de 1 cm de diámetro en el espectrómetro y esta debe quedar inmóvil hasta que se termine el proceso de “escaneo”.

La aplicación de este método no es adecuada para la mayoría de los silicatos anhidros, además, no es posible identificar aquellos minerales que estén presentes en cantidades menores al 5%, salvo algunas excepciones.

#### **VII.4. Metodología para la identificación de compuestos.**

La identificación de compuestos se basa en la observación, y medición de los diferentes rasgos espectrales producidos que han sido descritos anteriormente. Estos rasgos son comparados ante un registro de imágenes espectrales de referencia para cada mineral o grupo mineral que han sido previamente compiladas y que ahora nos ayudan a identificar aspectos importantes como: mineralogía, grado de cristalinidad, variaciones por reemplazamiento en la composición molecular y asociación mineral.

Algunos minerales o grupos minerales comparten los mismos o muy similares rasgos de absorción también, existen rasgos espectrales que son dominantes y cubren aquellos más sutiles pero que son importantes para la identificación de otros minerales que también estén presentes en la muestra, de modo que se debe poner especial cuidado en estos casos para evitar interpretaciones erróneas,. Un ejemplo muy claro y común, es la asociación illita-moscovita (sericita), también alunita-jarosita, e illita-smectita, entre otros.

## **VII.5. Casos de estudio**

Algunos de los siguientes casos de estudio son presentados en el artículo *Mapeo de alteraciones en exploración, Aplicación de la espectrometría de onda corta del infrarrojo (SWIR)*. El objetivo de estos es, mostrar las diferentes aplicaciones y ventajas de los métodos espectrométricos para exploración minera.

### **VII.5.1. Yacimientos epitermales de Alta Sulfuración (AS)**

Las características generales de los depósitos de Alta Sulfuración, han sido ampliamente estudiadas y descritas por autores como Arribas (1995); Hedenquist et al., (2000); Ashley (1982). Una de sus características principales y que ayudan a diferenciarlos de otro tipo de yacimientos, es que cuentan con un zoneamiento de minerales como alunita, dickita, pirofilita, caolinita, etc., además, cuerpos de sílice en forma masiva, “vuggy”, o silicificación parcial. La mayoría de estos minerales no

puede ser identificado fácilmente; sin embargo, con ayuda de un espectrómetro, en tan solo unos segundos, se puede incluso detectar las diferentes asociaciones mineralógicas y abundancia relativa de uno, dos o más minerales en alguna muestra dada. A continuación se presentan algunos casos donde se aplicaron los métodos espectrométricos SWIR en depósitos de AS:

**Virgen.**- Se trata de un depósito aurífero de alta sulfuración hospedado en rocas sedimentarias de edad cretácica y andesitas del terciario. Localizado a 180 km al este de Trujillo, norte de Perú. Los estudios de alteración por métodos espectrométricos en la propiedad fueron realizados por la compañía Gitennes Exploration Inc., Vancouver. El objetivo del trabajo fue determinar las características de las diferentes zonas de alteración y su relación con anomalías de Au, empleando un espectrómetro PIMA II en alrededor de 900 muestras de mano y cortes de barrenos. De las muestras analizadas se identificaron los siguientes minerales de alteración: alunita, dickita, pirofillita, diásporo, caolinita, smectitas, illita y cuarzo. Las zonas de alteración se clasificaron en función de las diferentes asociaciones de minerales identificados. Al correlacionar las zonas de alteración con las mineralizadas, se detectó que, aquellas con presencia de dickita mostraban un contenido anómalo en valores de Au, y se encontró mineralización adicional asociada con dickita, alunita, y cuarzo oqueroso o “sílice “vuggy””. La 17 muestra la proyección de un barreno y la relación entre litología, alteración y valores de Au.

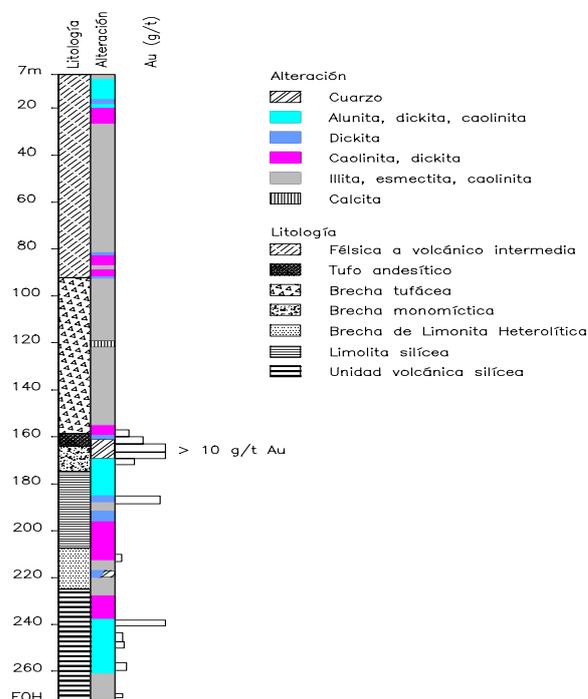


Figura 17.- Se trata de la proyección de un barreno donde se muestra la relación entre litología, alteración definida mediante espectrometría IR y mineralización de Au de la zona de Alumbre Proyecto La Virgen, Perú

**Pamel.-** Prospecto que se ubica en la cordillera occidental del Perú, donde se analizaron alrededor de 128 muestras de roca, cuyos resultados fueron integrados con el resto de la información geológica generada para crear un mapa de alteración detallado y confiable. En el mapa de la Figura 18 se observan claramente distintas zonas de alteración: sílice-alunita-dickita; alunita-caolinita, caolinita y en las partes distales una asociación de sericita-illita-clorita. La elaboración de este mapa que contribuyó enormemente a la delimitación de áreas de interés fue llevada a cabo con ayuda de un espectrómetro PIMA II

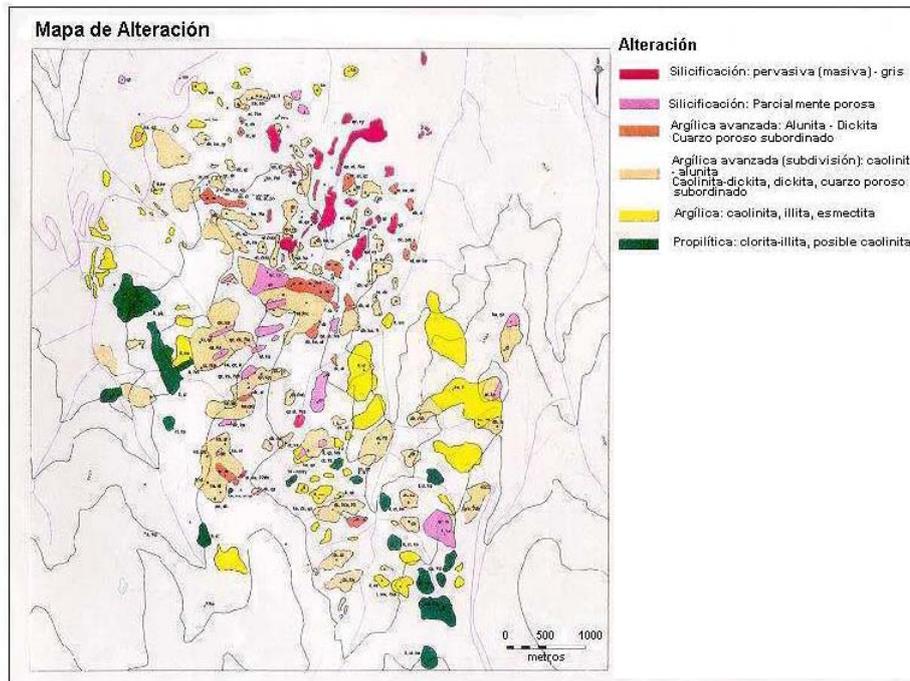


Figura 18.- Mapa de alteración de Pamel, Perú, generado con la información geológica y la referencia de 128 muestras de roca analizadas con un espectrómetro PIMA II. En este se muestran las diferentes zonas de alteración que pudieron ser identificadas.

### VII.5.2. Baja Sulfuración, VMS, Tipo Pórfido y otros

Los métodos espectrométricos para identificación de minerales también son utilizados en otro tipo de yacimientos como Baja Sulfuración, VMS, Tipo Pórfido y otros relacionados a intrusiones, etc. El hecho es que en la mayoría de estos depósitos existe la necesidad y a la vez, problemática de identificar aquellos minerales de grano muy fino y/o combinaciones de dos o más minerales para delimitar con precisión las diferentes zonas y grados de alteración. Por ejemplo, la abundancia relativa y distribución de clorita-sericita en el depósito Kidd Creek de tipo

VMS, Koopman et al., (1999), permitió establecer una guía de proximidad hacia zonas mineralizadas. La alteración en Myra Falls (VMS de Au, Cu Pb y Zn), consiste de mica blanca, cuarzo, pirita, calcita, clorita epidota y dolomita. Con la ayuda de un espectrómetro, se detectaron diferencias importantes en los rasgos espectrales de micas blancas, y cloritas que son producidos por la variación composicional. Con la interpretación de los resultados, se determinó que las zonas distales mostraron un contenido bien definido de phengita, un tipo de mica blanca rica en Al y chamosita que es una variedad de clorita rica en fierro, mientras que en las partes cercanas al depósito, se identificaron muscovita y una variedad de clorita rica en Mg (Sinclair B.J., 2000).

Como estos, existen otros casos donde la aplicación de los métodos espectrométricos SWIR aportan datos valiosos que son utilizados en conjunto con información geológica, para generar guías de exploración precisas y confiables.